



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORA EN QUÍMICA

*“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE TRAZADORES PARTICIONABLES EN SISTEMAS PETRÓLEO/
AGUA, PARA SER USADOS EN DIAGNÓSTICO DE RESERVAS EN LA INDUSTRIA PETROLERA”*

Lic. Paola Natalia Esteves

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2017

PREFACIO

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra.

La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Comahue, durante el periodo comprendido entre diciembre del 2010 y marzo de 2017, bajo la dirección de la Dr. Beatriz Susana Fernández Band y el Dr. Guillermo Héctor Crapiste.

Lic. Esteves Paola



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la calificación de
.....(.....).

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Beatriz Fernández Band y al Dr. Guillermo Crapiste mis más sincero agradecimiento por sus valorables críticas y sugerencias para poder terminar la tesis. La contribución de ambos ha aportado inestimablemente a mi formación como profesional. Un especial agradecimiento por este privilegio.

Al Mg. Carlos Somaruga por haber sido la persona que me aconsejó, estimuló y compartió sus conocimientos y experiencia y más tarde hizo posible que pudiera concretar esta tesis.

A la Universidad del Comahue por la beca otorgada.

A todos los profesores de la Facultad de Ingeniería y técnicos, por su apoyo incondicional y las enseñanzas brindadas a lo largo de todo este tiempo.

A mis compañeros del Grupo Trazadores, UNCo, en especial a María Victoria de la Fuente por todo su apoyo.

A mi esposo Guillermo y a mi hija Valentina por el apoyo, paciencia y por creer siempre en mí.

A todos MUCHAS GRACIAS!!

RESUMEN

Los trazadores son sustancias capaces de proveer información sobre el comportamiento del fluido bajo estudio y ser detectados y cuantificados con facilidad. En la industria petrolera son utilizados para la caracterización y diagnóstico de los reservorios. En el Capítulo I se revisan los distintos tipos de trazadores, sus características y sus principales aplicaciones en la industria petrolera.

En particular, los ensayos que emplean trazadores químicos particionables se denominan SWCTT (*“Single Well Chemical Tracer Test”*) y tienen como objetivo estimar la Saturación de Petróleo Residual o Sor (*“Saturation Oil Residual”*). Esta resulta esencial para pronosticar la producción de petróleo por recuperación secundaria o mejorada, identificada por las siglas EOR (*“Enhanced Oil Recovery”*). El ensayo consiste en la inyección de una solución acuosa de un trazador químico particionable e hidrolizable junto con otro trazador químico no particionable, de referencia, en la zona del reservorio que se desea evaluar. Una vez alcanzada la penetración deseada en el reservorio se suspende la inyección, sobreviniendo un período de “remojó” o reacción, estimado a partir de la constante de velocidad de hidrólisis (k_h) del trazador, durante el cual se genera in situ un trazador secundario no particionable. Finalizado el periodo de remojó el pozo se pone en producción y periódicamente se toman muestras del agua producida y se mide las concentraciones de los trazadores para su análisis. El particionable demorará un tiempo mayor en ser producido, debido a que una fracción pasará inicialmente de la fase desplazante a la inmóvil y finalmente regresará a la fase acuosa, una vez que el gradiente de concentración se invierta. La Sor depende del coeficiente de partición (K) del trazador particionable y del factor de retardo (β), obtenido a partir de la separación entre los tiempos de residencia del trazador secundario producto de la hidrólisis y el trazador particionable primario. El valor de K es importante para preveer un valor óptimo de β y un cálculo adecuado de la Sor. Por lo tanto, una de las áreas de interés es la exacta determinación de K del trazadores particionable en condiciones de reservorio y el estudio de las variables que lo afectan.

En el Capítulo II se presenta un análisis termodinámico teórico el cual permitiría analizar y eventualmente modelar el efecto de las distintas variables, como temperatura, presión y salinidad de la fase acuosa, sobre los coeficientes de partición. Sin embargo, en la práctica los K en sistemas petróleo-agua se deben determinar experimentalmente, dado que no hay suficiente información disponible para evaluar los coeficientes de actividad debido a la salinidad de la fase acuosa y la complejidad de la fase orgánica.

Para la determinación experimental de K bajo distintas condiciones se implementó un método en flujo continuo, el cual se describe en el Capítulo III. El dispositivo experimental está constituido

básicamente por un sistema de impulsión y mezclado para obtener un flujo multi-segmentado de ambas fases inmiscibles, un tubo de reacción termostatzado donde se produce la partición del trazador y un sistema de separación de las fases. Este método permite obtener un número representativo de valores de K en un corto periodo de tiempo, a elevadas temperaturas y presiones, en un sistema bifásico inmiscible y sumamente complejo como el constituido por el agua de inyección del pozo y el petróleo propio del reservorio.

La concentración de los trazadores en la fase acuosa se determinó por headspace acoplado a un cromatógrafo gaseoso con un detector de ionización de llama (HS/GC/FID). Además, se utilizó el método batch estándar para comparar los resultados de K de los trazadores obtenidos en condiciones atmosféricas mediante el método de flujo continuo y validar los resultados.

Se determinó el coeficiente de partición de los trazadores formiato de etilo (FE) y acetato de etilo (AcEt) en sistemas modelos y reales, en condiciones atmosféricas y de reservorio. En el capítulo IV se presentan los principales resultados obtenidos y se discute el efecto de las variables más relevantes: temperatura, presión, concentración de los trazadores, salinidad de la fase acuosa y características de la fase oleosa. Estos resultados muestran que si bien existe un rango representativo de valores de K para cada éster, el coeficiente de partición del trazador debe ser determinado en el laboratorio y bajo condiciones de reservorio ya que resulta muy difícil estimar o predecir el efecto de las distintas variables.

Finalmente, se aplicaron los resultados obtenidos de K del trazador FE bajo condiciones de reservorio en un ensayo SWCTT para determinar situaciones residuales de un pozo de la cuenca Neuquina, tal como se describe en el Capítulo V. También se estudió la importancia de la cinética de hidrólisis del éster y se determinó k_h en la salmuera del pozo LmS-30 y a 55°C. Se analizó de qué manera varía la estimación de la S_{or} frente a cambios o errores en el valor de K , para iguales y distintos valores de β . Debido a que la S_{or} incide sobre el factor de recobro, el cual relaciona la producción acumulada con el petróleo original in situ, a partir de la estimación del error en el valor de S_{or} se puede evaluar cómo esto afecta la estimación del valor económico del yacimiento.

ABSTRACT

Tracers are substances capable of providing information about the behavior of the fluid under study and being easily detected and quantified. In the oil industry these compounds are used for the characterization and evaluation of reservoirs. Chapter I reviews the different kind of tracers, their characteristics and their main applications in the oil industry.

In particular, tests employing partitioning chemical tracers are called SWCTT ("Single Well Chemical Tracer Test") and are used for estimating Residual Oil Saturation (S_{or}). This is essential for forecasting oil production by secondary or improved recovery, identified by the acronym EOR ("Enhanced Oil Recovery"). The test consists of injecting an aqueous solution of a partitioning and hydrolyzing chemical tracer together with another non-partitioning chemical tracer, as a reference, in the area of the reservoir to be evaluated. Once the desired penetration into the reservoir is reached, the injection is suspended, following a period of "soak" or reaction, estimated from the hydrolysis rate constant (k_h) of the tracer, during which a secondary tracer non-partitioning is generated in situ. At the end of the soaking period, the well is put into production, periodically samples of the produced water are taken and the concentrations of the tracers are measured through analysis. The partitioning will take a longer time to be produced, because a fraction will initially pass from the displacer phase to the immobile phase and finally return to the aqueous phase, once the concentration gradient is reversed. The S_{or} depends on the partition coefficient (K) of the partitioning tracer and the delay factor (β), obtained from the separation between the residence times of the secondary tracer product of the hydrolysis and the primary partitioning tracer. The value of K is important to predict an optimal value of β and an adequate calculation of the S_{or} . Therefore, one of the interest areas is the exact determination of K tracers in reservoir conditions and the study of the variables that affect it.

In Chapter II a theory thermodynamic analysis is presented which would allow analyzing and eventually modeling the effect of the different variables, such as temperature, pressure and salinity of the aqueous phase, on the partition coefficients. However, in practice the K in systems Petroleum-water should be determined experimentally, since there is not enough information available to evaluate the activity coefficients due to the salinity of the aqueous phase and the complexity of the organic phase.

For the experimental determination of K under different conditions a continuous flow method was implemented, which is described in Chapter III. The experimental device consists basically of a drive and mixing system to obtain a multi-segmented flow of both immiscible phases, a thermostated

reaction tube where the tracer partitioning takes place and a phase separation system. This method allows to obtain representative number of K values in a short period of time, at high temperatures and pressures, in an immiscible and extremely complex biphasic system such as the water of injection of the well and the own oil of the reservoir.

The concentration of the tracers in the aqueous phase was determined by headspace coupled to a gas chromatograph with a flame ionization detector (HS/GC/FID). In addition, the standard batch method was used to compare the K results of tracers obtained under atmospheric conditions using the continuous flow method and to validate the results.

The partition coefficient of the ethyl formiate and ethyl acetate tracers were determined in model and real systems under atmospheric and reservoir conditions. In Chapter IV the main results are presented and the effect of the most relevant variables is discussed: temperature, pressure, tracer concentration, salinity of the aqueous phase and characteristics of the oil phase. These results show that although there is a representative range of K values for each esters, the tracer partition coefficient must be determined in the laboratory and under reservoir conditions since it is very difficult to estimate or predict the effect of the different variables.

Finally, the obtained results from K of the ethyl formiate tracer under reservoir conditions were applied in a SWCTT test to determine residual conditions of a well in the Neuquén basin, as described in Chapter V. The importance of kinetics of Hydrolysis of the ester and k_r was determined in the brine of the LmS-30 well and at 55°C. We analyzed how the estimated S_{or} varies with changes or errors in the value of K , for equal and different values of β . Because the S_{or} affects the recovery factor, which relates the accumulated production to the original oil in situ, from the estimation of the error in the value of the S_{or} , it can be assessed how this affects the estimate of the economic value of the field.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Trazadores	2
1.1.1 Conceptos generales	2
1.1.2 Clasificación y características de los trazadores	3
1.1.3 Importancia de los trazadores en la producción de hidrocarburos	5
1.1.3.1 Los yacimientos de petróleo	5
1.1.3.2 Tipos de ensayos con trazadores utilizados en la industria petrolera	7
1.1.4 Evaluación de saturaciones de fluidos	11
1.1.4.1 Ensayos SWCTT	12
1.1.4.2 Cálculos de Sor a partir de los registros de concentración	15
1.2 Coeficientes de partición	16
1.2.1 Conceptos generales	16
1.2.2 Coeficientes de partición octanol-agua	18
1.2.3 Coeficientes de partición petróleo-agua	20
1.3 Objetivos de la tesis	24
1.3.1 Hipótesis	24
1.3.2 Objetivos	24
CAPÍTULO 2 BASES TEÓRICAS	25
2.1 Equilibrio termodinámico	26
2.2 Coeficientes de actividad	27
2.2.1 Soluciones ideales y reales	27
2.2.2 Soluciones de electrolitos	30

2.3	Coeficientes de partición	36
2.3.1	Efecto de la concentración del trazador	36
2.3.2	Efecto de la presión	37
2.3.3	Efecto de la temperatura	37
2.3.4	Efecto de la salinidad del agua	38
2.4	Conclusiones Parciales	38
 CAPÍTULO 3 MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		40
3.1	Determinación del coeficiente de partición	41
3.2	Trazadores químicos utilizados	41
3.3	Fases binarias	41
3.3.1	Características de las fases oleosas	42
3.3.1.1	Octanol	42
3.3.1.2	Gasoil	42
3.3.1.3	Petróleo	43
3.3.1.3.1	Estructura química	43
3.3.1.3.2	Propiedades físicas	45
3.3.2	Características de las fases acuosas	49
3.4	Método batch estándar	50
3.4.1	Descripción del método	50
3.4.2	Aplicación del método	52
3.5	Método en flujo continuo	54
3.5.1	Métodos de análisis en flujo continuo	54
3.5.2	Descripción del método	55
3.5.3	Instrumentos y Aparatos	56

3.5.3.1	Bombas Gilson modelo 307 (Cat. 36100002 Gilson)	56
3.5.3.2	Cabezal de titanio 10 wti (Cat. 360551t Gilson)	58
3.5.3.3	Cabezal 10 SC, 10 ml / min (Cat. 360520 Gilson)	58
3.5.3.4	Mezclador dinámico modelo 811-d (Cat. 3626111t Gilson)	59
3.5.3.5	Estufa Selec TC544A	59
3.5.3.6	Tubo de reacción	60
3.5.3.7	Válvula micro-reguladora de presión Whitey	61
3.5.3.8	Separador de fases	61
3.5.4	Optimización del sistema de flujo	62
3.6	Métodos e Instrumentos de medición	62
3.6.1	Muestreador Headspace Agilent 7697A	64
3.6.1.1	Método Headspace dinámico	64
3.6.1.2	Método Headspace Estático	65
3.6.1.3	El equilibrio en el espacio de cabeza	66
3.6.1.4	Efecto de la temperatura	67
3.6.1.5	Efecto del volumen de muestra	69
3.6.1.6	Optimización del método	70
3.6.1.7	Instrumentación	71
3.6.2	Cromatógrafo Gaseoso (CG)	73
3.7	Curvas de calibración	75
3.7.1	FE en agua destilada	76
3.7.2	AcEt en agua destilada	76
3.7.3	FE en agua salina	77
3.7.4	AcEt en agua salina	77
3.7.5	FE en agua sintética de inyección	78

3.7.6	FE en agua de inyección de pozo	79
3.7.7	Etanol en agua de inyección de pozo	81
3.7.8	FE en octanol	82
3.7.9	Efecto de la salinidad	83
3.7.10	Efecto del tipo de trazador	84
3.8	Cálculo del coeficiente de partición	84
 CAPÍTULO 4 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICION K DE TRAZADORES		87
4.1	Validación del método en FC	88
4.1.1	Determinación de K del Formiato de Etilo (FE) en el Sistema octanol/agua destilada	88
4.2	Determinación de K del Acetato de Etilo (AcEt)	90
4.2.1	Ensayos con fases modelo: Sistema gasoil/agua destilada	90
4.2.2	Ensayos en fases modelo: Sistemas gasoil/agua salina	94
4.3	Determinación de K del Formiato de Etilo (FE)	96
4.3.1	Ensayos en fases modelo: Sistemas gasoil/agua destilada	97
4.3.2	Ensayos con fases modelo: Sistema gasoil/agua salina	101
4.3.3	Ensayos con fases reales: Sistema petróleo/agua sintética de inyección	103
4.3.4	Mezcla de trazadores en sistemas complejos	104
4.3.4.1	Ensayos en condiciones atmosféricas	105
4.3.5	Ensayos en condiciones de reservorio	106
4.3.5.1	Sistema gasoil/agua de inyección de pozo	107
4.3.5.2	Sistema petróleo/agua de inyección de pozo	107
4.4	Discusión y conclusiones	109
4.4.1	Efecto de la temperatura	111

4.4.2	Efecto de la salinidad de la fase acuosa	116
4.4.3	Efecto de la presión	120
4.4.4	Efecto de la concentración de los trazadores	121
4.4.5	Efecto de la fase oleosa	123
CAPÍTULO 5	IMPACTO DE LAS DETERMINACIONES EXPERIMENTALES EN EL DISEÑO DE UN ENSAYO SWCTT	126
5.1	Ensayo para determinar la saturación de petróleo residual con trazadores químicos en el espacio circundante a un pozo (SWCTT).	127
5.1.1	Etapas del ensayo	130
	1º Etapa: A) Inyección de los trazadores	130
	B) Inyección de salmuera para empujar el éster	131
	2º Etapa: Periodo de reacción del éster (hidrólisis)	131
	3º Etapa A) Producción, muestreo y análisis del éster	135
5.2	Importancia de la salmuera durante la inyección de trazadores	136
5.3	Modelado del proceso e importancia de la cinética de hidrólisis	138
5.4	Ensayo de campo SWCTT en la cuenca Neuquina	146
5.4.1	Procedimiento observado para la realización del SWCTT	146
5.4.2	Determinación de K y k_h bajo condiciones de reservorio	147
5.4.3	Análisis de errores	151
5.4.4	Interpretación de los resultados para el SWCTT	154
	5.4.4.1 Método de los tiempos de residencia	154
CAPÍTULO 6	CONCLUSIONES	157
6.1	BIBLIOGRAFIA	162
6.2	ANEXOS	170

CAPÍTULO 1



INTRODUCCIÓN

1.1 Trazadores

1.1.1 Conceptos generales

Para estudiar la distribución o evolución de un fluido dentro de un sistema es habitual el uso de sustancias capaces de emular el comportamiento del fluido bajo estudio y que puedan ser detectadas y cuantificadas con facilidad, en diversos puntos de control. Dichas sustancias son denominadas trazadores.

Las primeras técnicas se utilizaron para conocer la conexión entre cuerpos de agua superficiales o subterráneos. En el verano de 1872, se llevó a cabo el primer ensayo científico y semi-cuantitativo. Se investigaba la conexión entre un cauce contaminado con el brote de fiebre tifoidea de la población de Lausen en el valle Ergolz, Suiza. Aunque existieron numerosos ensayos aislados, en su mayoría en Europa, el mayor desarrollo fue posterior a la Segunda Guerra Mundial, a partir de la mejora de las técnicas de detección y su paulatina actualización tecnológica (Käss, 1998).

En la actualidad los trazadores poseen múltiples aplicaciones en distintos campos como la hidrología, ingeniería química, la medicina y la industria petrolera. Se han desarrollado numerosas técnicas usando trazadores para obtener información del recorrido del fluido trazado y/o de ciertas características del medio, a través del cual se transporta.

En cuanto a la hidrología, frecuentemente se busca caracterizar el desplazamiento real del agua en ríos, lagos, acuíferos, según trayectorias definidas entre un punto de inyección y uno o varios puntos de detección, por medio de un trazador artificial que se agrega al agua (Käss, 1998). En un principio, desde fines del siglo XIX, se utilizaron colorantes como trazadores acuosos. Con el descubrimiento y advenimiento de la radioactividad cobraron gran popularidad los trazadores radiactivos, entre ellos el Tritio (^3H) en forma de agua tritiada. Cada día se utilizan menos los isótopos radiactivos artificiales debido a restricciones regulativas. También es habitual en hidrología el uso de trazadores naturales estables (no radioactivos) como el deuterio (^2H) y el oxígeno 18 (^{18}O). Hoy día existe una amplia variedad de trazadores artificiales químicos disponibles para estas aplicaciones (Serres-Piole et al., 2012).

Las aplicaciones más difundidas en ingeniería química buscan caracterizar la distribución de tiempos de residencia de instalaciones tales como reactores químicos, plantas de tratamiento de efluentes, etc. (IAEA, 2008).

En el campo de la medicina nuclear, es una especialidad médica que utiliza radiotrazadores (radiofármacos) para evaluar las funciones corporales y para diagnosticar enfermedades. Cámaras especialmente diseñadas permiten rastrear la ruta de estos radiotrazadores, siendo la Tomografía

Computarizada por Emisión de Fotón Único (TCEFU) y la Tomografía por Emisión de Positrones (TEP) las modalidades más comunes en medicina nuclear.

Finalmente, otra de las áreas de mayor aplicación de los trazadores y objeto de esta tesis es la industria petrolera. Aquí los trazadores mayormente son utilizados para la caracterización y diagnóstico de los reservorios. La ventaja del uso de trazadores radica en que éstos son capaces de proveer de manera directa una medida de la distribución espacial y del movimiento de los fluidos en el reservorio. En particular en esta tesis interesan las aplicaciones que permiten estimar la saturación de petróleo, esto es el contenido de petróleo en el espacio poral de la roca (Zemel, 1994; Bjørnstad, 2008; Austine y col, 2015).

1.1.2 Clasificación y características de los trazadores

Existen diferentes formas de clasificación de los trazadores. En esta tesis adoptaremos el criterio de clasificación propio de la hidrogeología y de la industria del petróleo (Käss, 1998; Zemel, 1994):

Según su origen:

- Naturales: preexisten en el medio, es decir, se encuentran desde antes de la intervención del hombre.
- Artificiales: no preexisten en el medio, son introducidos por el hombre para realizar ensayos.

Según su interacción con el medio:

- Conservativos (pasivos): No interaccionan con el medio (fluidos y/o roca) en el cual son transportados, de manera que se comportan prácticamente igual al fluido que los transporta.
- No conservativos (activos): Experimentan interacción con el medio (fluidos y/o roca) en el cual son transportados, por consiguiente su comportamiento difiere al del fluido que los transporta. Dentro de esta categoría se incluyen los trazadores particionables, los cuales son solubles en los fluidos inmiscibles del medio lo que les permite distribuirse en ambas fases en una proporción determinada.

Según su forma de análisis:

- Isotópicos: son trazadores estables (no radiactivos) que se miden por espectrometría de masas. Habitualmente se controla la evolución de las relaciones isotópicas tales como $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ y otros.

- Radiactivos: son trazadores isotópicos tanto naturales como artificiales, emisores de radiación nuclear. Por ejemplo: agua tritiada (HTO), alcoholes tritiados o marcados con ^{14}C o tritio, tiocianatos marcados con ^{35}S o ^{14}C , haluros marcados con ^{36}Cl o ^{125}I o ^{131}I , complejos EDTA y $(\text{CN})_6$ con ^{56}C , ^{57}C , ^{58}C o ^{60}C , ^{51}Cr , ^{60}Co , ^{82}Br , y otros. Se mide la radiación mediante equipos específicos tales como contadores de centelleo, Geiger-Muller, contadores proporcionales y otros.
- Químicos: son trazadores no isotópicos y no radioactivos. Entre ellos podemos mencionar los colorantes (Fluoresceína, Uranina, Rodamina B y WT, Tinopal, CBS y otras), iónicos (haluros, nitratos y tiocianatos), orgánicos (alcoholes, esterés, 16 ácidos benzoicos fluorinados y derivados fluorados de hidrocarburos cíclicos con seis carbonos o ciclohexanos metil sustituidos) (Galdiga y Greibrokk, 1998) y gaseosos (perfluorocarbonos (PFC): PDMCH, PMCP, PMCH, 1,2-PDMCH, 1,3-PDMCH; hexafluoruro de azufre (SF_6); clorofluorcarbonos (CFC ó Freones): CFC-11, CFC-12, CFC-113; helio (He); hidrocarburos deuterados: CD_4 ; C_2D_6 ; C_3D_8), y otros (Galdiga y Greibrokk, 1998 y 2000).

El sistema a estudiar puede ser muy variado, por ello deben seleccionarse trazadores adecuados al fin que se persigue. Hay trazadores que se degradan térmicamente, por lo que permiten medir la temperatura del reservorio lejos del pozo. Los trazadores que se degradan por bacterias permiten medir la actividad microbiológica de un reservorio, así como también los trazadores adsorbidos en la roca, reversible o irreversiblemente, permiten medir la capacidad de intercambio iónico de la formación rocosa.

Obviamente no cualquier especie química o isótopo estable puede ser un trazador. Cada uso exige el cumplimiento de requisitos particulares. No obstante, es posible señalar algunas condiciones generales que pueden llegar a condicionar la selección:

- Debe ser de fácil obtención, de bajo costo y de manipuleo seguro.
- Debe detectarse y medirse fácilmente en concentraciones adecuadas.
- Debe tener alta eficiencia de marcado, o equivalentemente, bajos límites de detección para usar cantidades razonables.
- Su comportamiento debe ser predecible. Esto se aplica para el caso de trazadores con decaimiento radioactivo, descomposición o degradación, o que se consuman en una dada reacción química con el transcurso del tiempo. En este último caso debe conocerse su cinética de reacción.

- No debe impactar negativamente en el medio ambiente ni ser agresivo para el hombre y demás seres vivos.
- No debe existir previamente en el sistema o, de existir, debe conocerse la historia de su concentración.

En la práctica no existe ningún trazador que reúna totalmente las condiciones enunciadas. Para garantizar el éxito de un ensayo es imprescindible definir la aplicación y seleccionar cuidadosamente las especies más adecuadas (Zemel, 1994; Bjønstard, 2008; Serres-Piole y col, 2012).

1.1.3 Importancia de los trazadores en la producción de hidrocarburos

1.1.3.1 Los yacimientos de petróleo

En nuestro país, los recursos naturales suelen identificar la actividad productiva de cada región. En el caso de la Provincia del Neuquén, su crecimiento económico está fuertemente soportado en la explotación de sus recursos energéticos. La producción de hidrocarburos líquidos y gaseosos genera una importante fuente de ingresos, que ha sido y es un factor estratégico de desarrollo económico (SSMH, 2010), así como también de modificación socio-territorial (Díaz y Fuentes, 2008).

Un yacimiento de petróleo está compuesto por uno o más reservorios. Se le llama reservorio a la roca en la que se produjo el proceso de catagénesis, proceso de acumulación en el lecho de estuarios, mares y lagos, mezclados con otros materiales, en un proceso de miles de millones de años, sedimentación del material orgánico proveniente de microorganismos, fundamentalmente plancton, sometidos a condiciones de elevada presión y temperatura, en ausencia de oxígeno y transformación de estos en material parafinado (querógeno), y luego en compuestos líquidos y gaseosos: petróleo y gas. Cada reservorio o roca generadora o sedimentaria, está situado a diferentes profundidades, en el caso de nuestra Patagonia a grandes profundidades, incluso superiores a los 3000 metros, y está compuesta en su mayor parte por arcillas con un pequeño contenido de arenas y carbonatos proveniente de las rocas carbonatadas (ya sea calcita = CaCO_3 ó dolomita = es la caliza recristalizada en la que se ha producido una sustitución isomórfica de Ca por Mg = $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). El tipo de sedimento que originó un reservorio, le confiere características distintivas que permiten esbozar la siguiente clasificación (Pettijohn et al., 1973).

a- rocas sedimentarias clásticas: aglomerados, conglomerados, areniscas, etc.

b- rocas sedimentarias arcillosas: limolitas, lutitas, arcilitas, etc.

c- rocas sedimentarias químicas u organógenas: calizas, dolomitas, margas, cretas, yesos, diatomitas, etc.

Dependiendo de su composición, es habitual denominarlas con el término “shale”, lutita o esquito. Términos como gas de esquito o “shale gas” se refieren al gas contenido en este tipo de roca.

Una característica importante de los reservorios es su relativamente baja porosidad y escasa permeabilidad, por lo tanto el petróleo y gas se encuentran encerrados u ocluidos en millones de poros microscópicos, sin contacto entre ellos. Debido a que la corteza terrestre se mueve, se producen fisuras por donde los hidrocarburos pueden escapar, migrando hacia otras formaciones, más porosas y permeables, normalmente acompañados por agua. Muchas veces, en su camino se encuentran con estructuras impermeables llamadas trampas, donde se ubican según su densidad. La acumulación de gas y petróleo atrapados dentro de minúsculos poros de estas formaciones permeables (reservorios) constituyen un depósito de hidrocarburos o yacimiento (López Anadón et al., 2013).

Para conocer cuánto petróleo y/o gas contiene el yacimiento estimativamente, se calcula el promedio de recuperación, lo que se conoce como “petróleo original in situ” u OOIP (siglas de *Oil Original In Place*), lo cual obliga de antemano a determinar:

- el volumen, porosidad y permeabilidad del reservorio
- la saturación de fluidos
- la profundidad, presión y temperatura de las capas productivas

Para obtener estas informaciones se realizan una o más perforaciones que permiten la recolección de datos sobre propiedad de la roca, juego de fluidos y su mecanismo de desplazamiento y delimitar el yacimiento. A partir de eso, se estima el OOIP, y una fracción de éste se constituye como el volumen de hidrocarburos que será posible extraer en condiciones rentables a lo largo de la vida útil del yacimiento, lo que se denomina reservas (IAPG, 2010; SE, 2010).

Una vez realizada la perforación del depósito geológico que contiene el petróleo bruto y el gas natural, es que se da paso a las operaciones de extracción de petróleo (producción). Históricamente, estas han sido subdivididas en tres etapas (primaria, secundaria y terciaria) a fin de describir la producción de un yacimiento como una secuencia cronológica. Sin embargo, al día de hoy la selección de una metodología de producción obedece a criterios de optimización y dependerá de las características de la formación y de los fluidos en dichos yacimientos, la disponibilidad de los mismos para ser inyectados y los diversos factores económicos (Paris de Ferrer, 2001). Debido a estas situaciones, el término “recuperación terciaria” ha caído en desuso y la designación de métodos de recuperación mejorada de petróleo o EOR (siglas de *Enhanced Oil Recovery*) ha venido a ser la más

aceptada (Green y Willhite, 1998). Así, actualmente los procesos de recuperación de petróleo se clasifican en métodos convencionales y procesos EOR (Satter y Thakur, 1994).

La etapa primaria ocurre cuando la salida del petróleo es espontánea o por bombeo mecánico. La etapa secundaria implica inyección de agua mediante un conducto que la transporta al interior de la formación, comúnmente llamado pozo inyector, forzando el desplazamiento del petróleo hacia el resto de los pozos productores. La etapa terciaria constituye una variante de la secundaria que consiste en la acción combinada del agua y otros agentes tales como polímeros y/o surfactantes, potenciando la acción de lavado y desplazamiento del petróleo remanente.

Los métodos tradicionales de evaluación de reservorios, principalmente los análisis sobre testigos de coronas y registros de concentración, dan información localizada de sus parámetros, debido a que resultan de mediciones realizadas en la pared del pozo. Los estudios geológicos permiten muchas veces extrapolar la información a otras regiones alejadas. Sin embargo es inevitable un margen de incertidumbre que cobra mayor importancia en la medida que el reservorio sea más heterogéneo. Actualmente, los ensayos con trazadores aparecen como una herramienta de caracterización y diagnóstico que brinda información complementaria y representativa de una buena parte del espacio entre pozos.

1.1.3.2 Tipos de ensayos con trazadores utilizados en la industria petrolera

Trazado del retorno de fluidos de fracturación hidráulica

Los ensayos con trazadores se pueden aplicar en casi todas las etapas de tratamiento del pozo. El pozo se diseña para alcanzar el reservorio, interceptando la mayor proporción de fracturas naturales. Una vez finalizada la perforación e instalación de las tuberías con su correspondiente cementación, se realizan disparos que generan numerosos túneles que brindan la comunicación hidráulica necesaria entre el pozo y el reservorio para luego realizar el tratamiento de estimulación. Luego, la zona perforada es aislada mediante un tapón o "packer", para llevar a cabo la etapa de fracturación. Estos tratamientos se repiten tantas veces como fracturas se hayan considerado en el diseño del pozo. Finalmente, se extraen los "packers" y se produce en conjunto desde las sucesivas etapas realizadas. Una vez concluido el tratamiento, la viscosidad se reduce lo suficiente como para favorecer la evacuación rápida y eficiente del fluido de fractura del pozo, en lo que se denomina "Cleanup" o limpieza de la fractura. El retorno de fluidos de fracturación, comúnmente se denomina "Flowback". Es en esta instancia cuando por medio de un ensayo con algún trazador artificial conservativo se puede hacer una evaluación de las tuberías y si hay alguna rotura en la cementación, así como también evaluar el "flowback" de cada etapa en fracturación hidráulica. El ensayo consiste

en inyectar el trazador o los trazadores dentro del espacio anular del pozo y desplazarlos mediante inyección de agua, si existe alguna rotura en la tubería o en la cementación entonces el trazador podría ser encontrado en el agua producida, así como también los distintos trazadores inyectados en la evaluación del flowback (Procak y col, 2013).

Trazado de lodos de perforación

Durante los procesos de perforación de pozos petroleros se utilizan lodos de perforación para extraer los fragmentos de roca (“cutting”) y contener los fluidos originales gracias a la contrapresión que generan. Pese a que los lodos deben formar un revoque sellante sobre la pared de los pozos, resulta inevitable un porcentaje de “invasión” o “filtrado” de lodos en la vecindad de cada pozo, modificando las saturaciones originales de los fluidos en esa zona. El reemplazo de fluidos originales por lodos, puede dificultar la identificación de zonas productivas y provocar errores en la evaluación de reservas. Utilizando un trazador artificial conservativo como el agua tritiada se puede ejecutar un ensayo sencillo y confiable que permite evaluar el porcentaje de invasión, realizar las correcciones necesarias en los valores de saturaciones iniciales de los fluidos, y evaluar correctamente las reservas (Somaruga, 2002).

Control del empuje de acuíferos (“Natural Waterflooding”)

Cuando el yacimiento se encuentra por arriba o rodeado de un acuífero el cual le otorga al reservorio una presión general que favorece la extracción del petróleo, se dice que el yacimiento está en condiciones de producir por desplazamiento con agua natural (natural Waterflooding). Es posible controlar la evolución espacial y temporal del contacto agua/petróleo, mediante un ensayo con trazadores que permite conocer las condiciones de segregación gravitacional y heterogeneidad del reservorio en relación a la permeabilidad. Este aporta conocimiento sobre posibles caminos preferenciales y sobre problemas de conificación del agua. Eventualmente los trazadores pueden poner en evidencia deficiencias de las instalaciones del pozo (tuberías en mal estado, fallas en la cementación o en “packers” y errores de punzado de los pozos) lo que podría conducir al ingreso temprano de agua de acuíferos, en los pozos productores. En esta aplicación los trazadores deben inocularse en pozos productores que estén punzados en la zona del acuífero y desplazarse mediante bombeo para ingresarlos al interior del reservorio. Luego el pozo productor debe mantenerse inactivo. Los trazadores conservativos utilizados en el “Waterflooding” son sales de halógenos, ácidos benzoicos fluorinados, alcoholes livianos (C1-C3) y agua tritiada, hexacianocobalto y tiocianato (Gimenez y col, 2005).

Trazado para la obtención de registros de inyección

Muchos de los pozos inyectores disponen de un sistema de inyección selectiva, es decir, se han aislado las distintas capas de la formación mediante “packers” y se puede distribuir el caudal inyectado en las distintas capas a través de mandriles. Existen herramientas que permiten cerrar parcial o totalmente cada mandril, pero para conocer precisamente la distribución del caudal de inyección se puede realizar un ensayo con un trazador artificial, conservativo y radiactivo. El trazador más utilizado en estas aplicaciones es el radioisótopo artificial yodo-131, el cual emite radiación beta y gamma, y tiene un período de semidesintegración de 8 días. Del resultado del ensayo con trazadores se obtienen perfiles de inyección (Zemel, 1994).

Control del desplazamiento de petróleo por agua inyectada (“artificial Waterflooding” o recuperación secundaria)

Los proyectos de recuperación secundaria requieren inyectar agua por pozos expresamente acondicionados denominados pozos inyectores. Usualmente se cuenta con varias capas productivas en la formación y con una gran cantidad de pozos inyectores y productores. Por tal motivo y para control del desplazamiento se inoculan trazadores en los diferentes inyectores y en los mandriles de cada inyector. Esto requiere contar con una amplia variedad de trazadores. De esta manera es posible registrar la irrupción temprana de agua en los pozos productores lo cual es habitual en reservorios muy heterogéneos. Los trazadores usados en este control son los mismos que se utilizan en el “natural waterflooding”. Como se mencionó anteriormente, un mismo pozo inyector puede poseer varias capas, así como un área puede recibir agua de distintos inyectores. Para solucionar este problema, se utilizan varios trazadores, realizando un ensayo multitrazador. Para este ensayo se han utilizado los derivados fluorados del ácido benzoico (FBAs). Son trazadores hidrogeológicos, los cuales requieren un pre tratamiento antes de ser determinados por GC/MS. Se han conseguido determinar concentraciones inferior a 1 ppb de 2-FBA, 4-FBA, 2,6-FBA, 3,4-FBA, 3,5-FBA, 2,4,5-FBA, 2,3,4,5-FBA en muestras de aguas petroleras (Galdiga y Greibrokk, 1998).

A partir de este ensayo se consigue principalmente detectar casos de canalización de agua entre pozos y realizar una evaluación de dichas canalizaciones, obteniendo el volumen de las mismas y su capacidad conductiva (Somaruga, 2002).

El ensayo de inyección de trazadores químicos en la modalidad entre pozos (“interwell”) permite confirmar la comunicación hidráulica entre inyectores y productores del esquema de inyección, evaluando la cantidad porcentual de agua inyectada que se dirige a cada productor y el volumen poral contactado durante el periodo de control. Este ensayo permite identificar canales de alta permeabilidad dentro de esquema de inyección, los cuales permiten la recirculación de agua de inyección y por lo tanto ocasionan una pobre eficiencia de barrido del proceso de recuperación

secundario. De existir una elevada recirculación del agua de inyección, se recomienda la aplicación de geles para obturar, con el fin de reducir la conductividad de los canales y mejorar la eficiencia de barrido en el área (Gonzales y col, 2015; Bjønstard y Maggio, 2001; Lichtenberger y Co, 1991).

Trazado con gas

Los trazadores gaseosos permiten controlar la evolución en el tiempo y en el espacio de la inyección (o reinyección) de gases. Tal metodología se implementa en reservorios de petróleo tanto saturados como subsaturados. En el primer caso la inyección de gas procura mejorar las condiciones de densidad y viscosidad del petróleo, a efectos de facilitar su movilidad. En el segundo caso se inyecta gas en el casquete para mantener su presión. Para ello se perforan o convierten pozos especiales denominados inyectores de gas. El gas inyectado puede ser “gas pobre” (metano producido y separado), también N_2 , CO_2 , aire y otros. Una aplicación alternativa está asociada al proceso denominado “Water alternating gas” (WAG) en el cual se inyecta en la zona de petróleo de manera alternativa gas y agua. El gas procura mejorar la movilidad del petróleo y el agua menos móvil y barre el petróleo hacia los pozos productores. En este caso el pozo inyector se acondiciona para inyectar gas y luego agua.

Algunos trazadores gaseosos son (Kleven y col, 1996):

- a. metano tritiado (CH_3T)
- b. Perfluorcarbonos (PDMCH, PMCP, PMCH, 1,2-PDMCH, 1,3-PDMCH)
- c. Hexafluoruro de azufre (SF_6)
- d. Kriptón (^{85}Kr)
- e. Dióxido de carbono (CO_2) marcado con ^{14}C

Determinación de la distribución de tiempos de residencia en instalaciones de superficie

Para posibilitar la extracción de hidrocarburos mediante recuperación secundaria se utiliza agua de distintas fuentes, tanto superficiales como subterráneas. También se recicla agua que se produce con el petróleo, separándose ambas fases inmiscibles en un separador. Este separador posee en la base una conexión que finalmente deriva el agua a un tanque comúnmente llamado “skimmer”, lavador o tanque cortador donde se eliminan los últimos vestigios de hidrocarburo para poder reutilizar el agua en recuperación secundaria. Esta agua debe cumplir estrictas regulaciones dispuestas por la autoridad de aplicación y monitoreadas por organismos de control específicos. En este punto también es posible la realización de un sencillo ensayo con trazadores artificiales conservativos que permite determinar la distribución de tiempos de residencia del agua trazada en estos recipientes (Zemel, 1994).

Evaluación de acuíferos contaminados por hidrocarburos líquidos

Se sabe que la producción de petróleo puede impactar recursos hídricos importantes para el uso humano particularmente los asociados al subsuelo (acuíferos).

Una correcta caracterización de la ubicación y extensión de una eventual fase líquida no acuosa (NAPL) en el subsuelo es esencial a fin de lograr una buena remediación de estas áreas contaminadas. En particular cuando debe decidirse qué tipo de tecnología es la mejor según su costo-efectividad. La literatura contiene numerosos artículos en donde investigadores reportan casos donde se han podido localizar áreas contaminadas con NAPL mediante ensayos con trazadores entre pozos. La metodología consiste en la comparación de los tiempos de tránsito de los trazadores no particionables (o conservativos) los cuales son solubles en el agua, con el tiempo de tránsito de un trazador particionable (o no conservativo) que es soluble en ambas fases, agua y petróleo. Pero el coeficiente de partición de los trazadores entre las fases líquidas no acuosa /agua, puede no estar disponible y debe ser determinada a través de la experimentación, sin tener una correcta caracterización de la fase líquida no acuosa. Thal y col (2007) publicaron un artículo donde se proponen métodos para estimar el coeficiente de partición de los trazadores teniendo en cuenta el uso de un número equivalente de carbonos en alcanos (EACN) como fase oleosa para luego poder obtener la saturación residual de la NAPL. Jin (1995) propuso el ensayo de partición de trazadores entre pozos como la técnica más eficiente para la caracterización de zonas NAPL. La ventaja de esta técnica es que permite testear grandes zonas de acuíferos usando trazadores particionables entre inyecciones separadas y pozos de extracción.

1.1.4 Evaluación de saturaciones de fluidos

La evaluación de saturaciones de fluidos mediante trazadores particionables constituye el estudio central de esta tesis. En particular nos interesan las denominadas saturaciones residuales o irreductibles. Estas son específicas de los procesos de barrido de un fluido por otro, dentro de un medio poroso. Está ampliamente documentado que es muy difícil evacuar totalmente un fluido que satura a un medio poroso mediante su desplazamiento con otro fluido inmisible. Los fenómenos de entrapamiento a nivel poro potenciados por fenómenos capilares conducen a una saturación no nula de la fase desplazada, luego de un barrido con una fase que provoque el desplazamiento.

Cuando el espacio poral de una roca se encuentra ocupado por más de una fase fluida, puede darse el caso que todas las fases fluyan o que alguna fluya y otras no. La capacidad de fluir de cada fase depende de su saturación, esto es el porcentaje de ocupación del espacio poral que le corresponde. Cuando esta saturación se reduce la fase puede convertirse en inmóvil, aún con saturaciones no

nulas. Estas saturaciones “umbral” definen los puntos extremos de las curvas de permeabilidad relativa (Crotti, 2012).

Los puntos extremos de saturación de fluidos presentes en los reservorios se emplean para la evaluación de reservas y como parámetro para correlacionar otras propiedades. Estos puntos son la saturación de agua irreductible (Swirr), saturación de petróleo residual (Sor), saturación de gas residual (Sgr) y saturación de gas crítica (Sgc). Entre ellos nos interesa particularmente en esta tesis la evaluación de la Sor (Crotti y Cobeñas, 2000).

La Sor se obtiene principalmente en laboratorio a partir del desplazamiento de petróleo por agua en muestras pequeñas de rocas denominadas “testigos” o “plugs”. Para ello debe inyectarse una cantidad importante de agua equivalente a varios volúmenes porales del testigo y recolectar el petróleo recuperado.

Hay que tener en cuenta que los tiempos propios de la escala reservorio son mucho más dilatados que los empleados en el laboratorio. Asimismo, las condiciones del ensayo en el laboratorio difícilmente reproduzcan las del reservorio. Estas razones hacen que las determinaciones de Sor de laboratorio deban ser consideradas con precaución.

En oposición a lo anterior, las determinaciones en reservorios muestran una mayor representatividad.

1.1.4.1 Ensayos SWCTT

Los ensayos que emplean trazadores químicos particionables se denominan SWCTT (“*Single Well Chemical Tracer Test*”). Los ensayos pueden tener como objetivo estimar la Saturación de Petróleo Residual (o Sor: siglas de “*Saturation Oil Residual*”) o de agua irreductible (o Swirr). La primera resulta esencial para pronosticar la producción de petróleo por recuperación secundaria o mejorada (EOR: “*Enhanced Oil Recovery*”). La segunda permite cuantificar el OOIP (“*Original Oil In Place*”) esto es la totalidad del recurso.

En cualquiera de los dos casos se debe estudiar una zona alrededor de un pozo que deberá definirse en cuanto a sus dimensiones (espesor y penetración dentro del reservorio). Esta zona previamente aislada del resto del pozo deberá ser contactada por el trazador particionable.

El primer SWCTT se realizó en el yacimiento East Texas (EEUU) en 1968 a cargo de un equipo liderado por Harry Deans, trabajando para la Exxon Production Research Company (Deans y col, 1980).

En un ensayo SWCTT aplicado sobre un pozo en etapa secundaria o en recuperación mejorada que tiene como objetivo estimar la Sor, se incorpora una solución acuosa de un trazador químico particionable e hidrolizable junto con otro trazador químico no particionable, de referencia, en la zona del reservorio que se desea evaluar. Se debe utilizar el agua propia del proyecto de secundaria o EOR. Es decir, deberá contener los aditivos que se utilizaran luego en forma masiva.

Una vez aislada la zona objetivo, el ensayo se inicia con la inyección de los trazadores disueltos en la fase desplazante (agua desplazando petróleo en el caso de Sor y petróleo desplazando petróleo en el caso de la Swirr). Esta etapa normalmente es precedida de la inyección de agua en el primer caso y de petróleo en el segundo a fin de garantizar condiciones estacionarias en cuanto a las saturaciones.

Una vez alcanzada la penetración deseada en el reservorio se suspende la inyección, sobreviniendo un período de “remojo” o reacción. El trazador hidrolizable generará un trazador secundario (de manera que finalmente tendremos uno particionable y otro no particionable). Finalizado el periodo de remojo el pozo se pone en producción por lo que los trazadores se dirigen nuevamente hacia el pozo. El particionable demorará un tiempo mayor en ser producido, debido a su “recorrido adicional”, ya que una fracción pasará inicialmente de la fase desplazante a la inmóvil y finalmente regresará a la fase desplazante, una vez que el gradiente de concentración se invierta. A los efectos de la interpretación de los resultados, se define un factor de retardo (β) que relaciona los tiempos de salida de acuerdo a:

$$\beta = \frac{(\tau - t)}{t} \quad (1.1)$$

donde T y t son tiempos característicos de los registros de salida de trazadores no particionable y particionable, respectivamente.

El factor de retardo β relaciona el número de moléculas del trazador conservativo particionable (B) en cada fase ($\frac{N_B^o}{N_B^a}$), con los tiempos de residencia ($\frac{t_B^o}{t_B^a}$), y el tiempo promedio que las moléculas se encuentran en la fase inmóvil con respecto a la fase móvil ($\frac{C_B^o V_O}{C_B^a V_a}$).

$$\beta = \frac{N_B^o}{N_B^a} = \frac{t_B^o}{t_B^a} = \frac{C_B^o V_O}{C_B^a V_a} \quad (1.2)$$

Para ambas fases, considerando la fase oleosa (o) como petróleo y la fase acuosa (a) como agua, los volúmenes pueden ser expresados en términos de su volumen fraccional o saturación:

$$S_o = \frac{V_o}{V_o + V_a} \quad \text{y} \quad S_a = \frac{V_a}{V_o + V_a} \quad (1.3)$$

donde V_o y V_a son los volúmenes de petróleo y agua respectivamente. Si la fase petróleo se encuentra inmóvil, a la saturación de petróleo se la denomina saturación residual (S_{or}), siendo V_{or} es el volumen de petróleo residual:

$$S_{or} = \frac{V_{or}}{V_{or} + V_a} \quad (1.4)$$

La determinación de la S_{or} de un reservorio representa el límite productivo asociado a la recuperación mejorada de petróleo. A partir de la ecuación 1.4 se puede expresar la relación entre volúmenes en función de la saturación de petróleo residual y reemplazarla en la ecuación 1.5 para obtener:

$$\beta = K \frac{S_{or}}{1 - S_{or}} \quad (1.5)$$

$$S_{or} = \frac{\beta}{\beta + K} = \frac{1}{1 + K/\beta} \quad (1.6)$$

En estas ecuaciones K representa el coeficiente de partición del trazador (B) entre la fase petróleo (o) y la fase acuosa (a), definido como:

$$K = \frac{C_B^o}{C_B^a} \quad (1.7)$$

Así, en la industria petrolera la determinación de K es muy importante desde el punto de vista productivo, ya que es un parámetro clave para la correcta evaluación de la saturación residual de petróleo (S_{or}) (Somaruga, 1999).

Cuando el ensayo tiene como objetivo estimar la Saturación de agua irreductible se debe seleccionar un reservorio que produzca 100% petróleo, con una saturación de agua inmóvil o Sw_{irr} en el espacio poral. En este caso la fase móvil es el petróleo compartiendo el espacio poral con una fase acuosa estacionaria de agua irreductible. En este ensayo, una solución de petróleo con dos trazadores, uno particionable y reactivo (A) y el otro no particionable no reactivo son inyectados en la zona de interés. Luego se desplaza esta solución con el mismo petróleo sin trazador para que el "batch" con los trazadores lleguen a la profundidad deseada dentro del reservorio. A continuación se cierra el pozo durante un tiempo ya determinado (algunos días), el cual depende de la velocidad de reacción del trazador reactivo con el agua irreductible. Esta reacción (hidrólisis) produce un segundo trazador particionable (B) que permanecerá en la fase acuosa en conjunto con una fracción del trazador particionable que no reaccionó. Luego del periodo de "remojo" el pozo es producido. El trazador no particionable, soluble únicamente en la fase petróleo, junto con el trazador particionable (A) que no reacciona y que permanece en el petróleo fluyen hacia el pozo a la velocidad del petróleo. El

segundo trazador (B), que es particionable va a salir más lentamente, produciendo un retardo (β) (Deans y Mut, 1997; Shook y col, 2004)).

A partir de los registros de concentración de los trazadores en función del volumen producido se puede calcular la separación cromatográfica o retardo del tercer trazador y así obtener la Swirr a partir de la ecuación:

$$\text{Swirr} = \frac{\beta}{\beta+K} = \frac{1}{1 + \frac{K}{\beta}} \quad (1.8)$$

1.1.4.2. Cálculos de Sor a partir de los registros de concentración

Los registros obtenidos a partir de la concentración de los trazadores se puede expresar en base temporal o volumétrica (volumen de fluido producido acumulado). En cualquiera de las dos variantes para la cuantificación de la separación cromatográfica se utilizan diferentes métodos analíticos y numéricos. Mencionaremos tres: 1º El método de comparación de tiempos de residencia (comparación de la posición de los picos o los tiempos medios). 2º Método de superposición de curvas normalizadas. 3º Método numérico mediante simulación (Tang, 1992).

En el método de comparación de tiempos de residencia se sabe que el segundo trazador (B) sufrirá un retardo β respecto del primer trazador (A), resultando entonces $t_B = t_A(1 + \beta)$. Por lo tanto, si se conoce el K y se realizan las mediciones de t_B y t_A , se puede calcular la Sor utilizando la ecuación 1.11 de la siguiente manera:

$$\text{Sor} = \frac{t_B - t_A}{t_B - t_A + t_A K} = \frac{\Delta t}{\Delta t + t_A K} \quad (1.9)$$

donde Δt es la diferencia entre los tiempos de residencia de los trazadores particionable (A) y no particionable (B), en realidad entre los valores de pico (t_A y t_B) o los valores medios (\bar{t}_T) que se calculan a partir de la siguiente ecuación:

$$\bar{t}_T = \frac{\int_0^{\infty} C_T t dt}{\int_0^{\infty} C_T dt} \quad (1.10)$$

En el método de superposición de las curvas normalizadas hay dos formas de calcular la Sor teniendo en cuenta cálculos matemáticos muy similares. La primer variante considera que el aspecto de los registros de los trazadores A y B es semejante, de manera que si los normalizamos podrán superponerse al desplazar el eje del tiempo. La normalización requiere referir las concentraciones a la máxima de acuerdo a:

$$\frac{C_B(t_B)}{C_{B,\max}} = \frac{C_A(t_A)}{C_{A,\max}} \quad (1.11)$$

$C_B(t_B)$ y $C_A(t_A)$ son las concentraciones de los trazadores particionables y no particionables en sus respectivos tiempos de salida y el subíndice max indica la concentración máxima de la curva.

El procedimiento para obtener el factor de retardo consiste en buscar el valor de β que minimice la función:

$$\Delta E(\beta) = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_B[t_B(t_A, \beta)]}{C_{B, \max}} - \frac{C_A(t_A)}{C_{A, \max}} \right)^2 dt \quad (1.12)$$

Para lo cual se requiere aplicar un método de optimización.

En la segunda variante se procura determinar cuánto debemos desplazar temporalmente el segundo registro para que la recuperación acumulada coincida con la del primer registro. Para ello se expresa la ecuación anterior en términos de recuperación acumulada de trazador en lugar de concentración:

$$\frac{R_A(t)}{W_A} = \frac{1}{W_A} \int_0^{t_A} q C_A(t_A) dt = \frac{1}{W_B} \int_0^{t_B} q C_B(t_B) dt = \frac{R_B(t_B)}{W_B} \quad (1.13)$$

donde R_A y R_B son las producciones acumuladas de los dos trazadores A y B, W_A :la masa inyectada de A y W_B :la masa inyectada de B, $C_A(t_A)$ y $C_B(t_B)$ son las concentraciones de los trazadores A Y B inyectadas, y q es el caudal de producción volumétrica.

Esta ecuación muestra que las recuperaciones de los trazadores A y B deben ser similares a las mismas concentraciones normalizadas, y que las relaciones de tiempo de producción a una dada recuperación acumulada debe ser igual a $(1 + \beta)$, por lo tanto la Sor puede ser obtenida por comparación de las curvas de recuperación acumulada.

Al igual que en la técnica anterior, el procedimiento para obtener la Sor consiste en buscar el valor de β que minimice la función

$$\Delta R(\beta) = \int_0^{\infty} \left(\frac{R_B[t_B(t_A, \beta)]}{R_{B, \max}} - \frac{R_A(t_A)}{R_{A, \max}} \right)^2 dt \quad (1.14)$$

donde $R_{A, \max}$ y $R_{B, \max}$ son las recuperaciones máximas de los trazadores A y B respectivamente. Ajustando los datos experimentales a un modelo se obtiene β y luego se calcula la Sor a partir de la ecuación 1.11.

Estas técnicas de estimación de la Sor son realmente útiles y en el caso que las recuperaciones relativas de los trazadores no sean bien conocidas debido a la incertidumbre en los ensayos y las cantidades de trazador inyectado, puede forzarse la normalización dividiendo la producción acumulada por la producción acumulada hasta el tiempo del pico (Somaruga, 1999).

1.2 Coeficientes de partición

1.2.1 Conceptos generales

Cuando se introduce una sustancia en una mezcla de dos líquidos inmiscibles y esta sustancia es soluble en ambos líquidos, se distribuye entre las dos fases en concentraciones definidas de equilibrio. El coeficiente de partición o constante de distribución (K) entre ambas fases, que mide la solubilidad diferencial del soluto en esos dos solventes, se define como:

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (1.15)$$

donde C_1 y C_2 son las concentraciones de la sustancia en cada una de las fases líquidas. Varios símbolos como K , K_d , K_p , D y P han sido usados en la literatura para representar el coeficiente de partición. La expresión “partición proporcional” se reserva en general para referirse a una incorrecta distribución de solutos entre dos fases.

El primer estudio sistemático de distribución de un soluto entre dos solventes inmiscibles fue realizado por Berthelot y Jungfleisch en 1872, estudiando la distribución de I_2 y Br_2 entre CS_2 y agua. Estos autores también midieron el equilibrio de varios ácidos orgánicos e inorgánicos, (H_2SO_4 , HCl y NH_3) cuando se distribuyen entre etil éter y agua. La conclusión a la cual arribaron fue que “la proporción para la concentración de los solutos distribuidos entre dos solventes inmiscibles es una constante y no depende de volúmenes relativos para las soluciones usadas”. En 1891, Nernst recalcó el hecho de que “el coeficiente de partición debería ser constante únicamente si una especie simple molecular estuviera siendo considerada como particionable entre las dos fases”. Sobre esta base, la partición podría ser tratada por la termodinámica clásica como un proceso de equilibrio donde la tendencia de una especie simple molecular que actúe de soluto para salir de un solvente y entrar en otro debe ser medido por su actividad en el solvente, como función de las presiones parciales, presión osmótica y potencial químico (Leo y col, 1971).

Durante la primera mitad del siglo XX se han reportado en la literatura un gran número de experimentos de partición con distintos compuestos y solventes químicos de interés. Aún cuando se han propuesto diferentes técnicas para obtener la distribución de un soluto en el equilibrio y evaluar el coeficiente de partición, el método más usado se basa en la agitación de un soluto en dos solventes inmiscibles, la separación de las fases y el posterior análisis de la concentración del soluto en una o ambas fases. Muchos de los valores publicados en ese período han sido recopilados por Leo y col. (1971), quienes también discuten las bases teóricas y los principales usos de los coeficientes de partición en fisicoquímica y química orgánica.

Actualmente, la partición de una sustancia entre dos fases, una acuosa y otra orgánica, es de suma importancia para la determinación de su destino, acumulación y toxicidad en el medio ambiente y en el cuerpo humano. La movilidad espacial y temporal del soluto es en gran parte determinada por su

solubilidad en el agua. La Agencia de Protección al Medio Ambiente EPA utiliza el coeficiente de partición para predecir el destino medioambiental, la toxicidad acuática y la bioacumulación de sustancias químicas. La partición dentro de la fase orgánica es usada como una medida de la biodisponibilidad de herbicidas, pesticidas, fármacos y químicos potencialmente tóxicos, así como un parámetro de referencia extra termodinámico para enlaces hidrofóbicos en sistemas bioquímicos y farmacia.

1.2.2 Coeficientes de partición octanol-agua

Un parámetro de particular interés por sus múltiples aplicaciones en Química Orgánica, Química Ambiental y Química Farmacéutica es el coeficiente de partición octanol-agua, comúnmente definido como:

$$P = K_{o/a} = \frac{C_o}{C_a} \quad (1.16)$$

En la práctica, ambos solventes están mutuamente saturados a la temperatura de las mediciones debido a la agitación usada en las medidas. Además, K esta preferentemente definido como la cantidad independiente de la concentración, es decir: el valor para el cual el soluto obedece la Ley de Henry en ambos solventes simultáneamente. En la práctica, esta medida de K es determinada a gran dilución o extrapolada a concentración cero. Por otra parte, dado que K puede tomar valores sobre un rango de muchos órdenes de magnitud (10^{-2} a 10^6), es usualmente expresado como su logaritmo, log K.

El uso del coeficiente de partición octanol-agua como parámetro cuantitativo ayuda a representar la naturaleza lipofílica/hidrofílica de las sustancias, ya que simula bien el carácter hidrófobo de una sustancia o la afinidad hacia los lípidos de una sustancia disuelta en agua. También se ha elegido el n-octanol por ser un compuesto orgánico que representa bien el material lipídico de la biota, o en partículas y sedimentos orgánicos. Por esta razón, existe una gran cantidad de datos sobre la distribución de distintos solutos en el par octanol-agua y se han presentado diferentes modelos y correlaciones para su representación o predicción (Sangster, 1989; Mannhold et al., 2009).

Este coeficiente se utiliza en muchas aéreas como en el diseño de drogas y productos farmacéuticos, estudios de la toxicidad de las sustancias químicas, agroquímica, predicción y correlación de bioconcentraciones y adsorción de contaminantes orgánicos en sólidos y sedimentos, modelado para el destino medioambiental de componentes químicos orgánicos, y es una medida requerida por la legislación como parte de los perfiles de altos volúmenes de producción química (Sangster, 1989).

El K octanol-agua se utiliza como un descriptor cuantitativo de la lipoficidad de las sustancias en química medicinal y farmacológica, la que está asociada a la adsorción y a la dinámica de la acción de

las drogas. Los fármacos con K elevados son hidrófobos y se distribuyen preferentemente en las bicapas lipídicas de las células, mientras que los fármacos con K bajos son hidrófilos y se encuentran preferentemente en los entornos hidrófilos como el suero sanguíneo.

Por otra parte, la actividad y degradación biológica de los compuestos orgánicos simples se puede correlacionar con su K en octanol-agua. El valor de K de una sustancia está relacionado con su capacidad de adsorción o su potencial de bioconcentración en tejidos grasos. Un valor bajo de K indica la probable movilidad y transporte de ese material por su buena solubilidad y fácil metabolización y biodegradación, es decir, hay que esperar una escasa bioacumulación. Por el contrario, un valor alto de K indica posible adsorción en tejidos grasos, suelo o sedimentos. Por lo tanto, es probable la bioconcentración o bioacumulación, lo que favorece la toxicidad de estas sustancias. En particular, la EPA ha publicado un test de guía para prevención, pesticidas y sustancias tóxicas (Marine y col, 2009).

Sangster (1989, 1997) ha revisado ampliamente las bases teóricas y los métodos de determinación de los K octanol-agua y ha recopilado y evaluado los valores de la literatura para las distintas clases de moléculas orgánicas. En el trabajo diferencia las moléculas que contienen grupo funcional polar de las que no lo tienen, Ej: el grupo que contiene, N, O, S y/o halógenos, incluyendo el cloroformo (CCl_4). Este límite en el número de sustancias involucradas permite evaluar complicaciones en la interpretación debido a la presencia de grupos polares vecinos. Los componentes fueron clasificados de acuerdo a su estado líquido o sólido a condiciones normales de temperatura y presión, y no bajo un número arbitrario de carbonos cortando con el límite que ha sido impuesto. Elementos inorgánicos, metales orgánicos y especies inestables han sido excluidos del estudio, así como también amonios cuaternarios y sales similares (Sangster, 1989).

Los métodos de determinación experimental de este parámetro están regulados a nivel internacional por la directriz 107 de la OECD (1995) y la directriz 117 (1989) y por los reglamentos A-8 de la CEE (1992) y CEE 1907/2006, que han sido transpuestos a las respectivas legislaciones nacionales. Los métodos principales son los mismos que para otras particiones: el método del frasco de agitación y el método de cromatografía líquida de alta resolución (CLAR).

Como ya se mencionó, algunos valores de K se pueden encontrar en la base de datos de Sangster Research Laboratories o de otras bases públicas como PHYSPROP. También se pueden obtener de las hojas de datos de compuestos de empresas privadas como Pfizer o Nycomed. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de datos disponibles en estas bases, el número de compuestos de interés es significativamente mayor. Así, cuando no se disponen de valores experimentales fiables de K octanol-agua, se puede estimar su valor a partir de métodos predictivos basados en estructura

molecular o propiedades moleculares como el QSAR (relación cuantitativa estructura-actividad) (SGA, 2003). Mannhold et al., (2009) han recopilado los distintos métodos existentes para el cálculo de log K y han comparado su capacidad predictiva con las bases de datos pública y privadas, mencionadas anteriormente.

1.2.3 Coeficientes de partición petróleo-agua

En la industria petrolera se viene trabajando hace años en proyectos dedicados a la investigación sobre la saturación de petróleo residual (Sor), con el objetivo de lograr valores más exactos y vencer las debilidades encontradas, para poder mejorar los programas de recuperación de petróleo. Una de las áreas a mejorar es la exacta determinación del coeficiente de partición de trazadores químicos en condiciones de reservorio. Así, se han utilizado distintos procedimientos para obtener medidas de K en el laboratorio bajo condiciones apropiadas, concretamente a temperatura y presión del reservorio y composición de las fases acuosa y petróleo.

En 1980 el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) publicó un reporte donde se describe el ensayo SWCTT para obtener la Sor a partir de datos de diferentes yacimientos, incluyendo las técnicas para medir el coeficiente de partición de trazadores, considerando al acetato de etilo y propil formiato, dos de los trazadores químicos más comúnmente usados en este tipo de ensayos (Deans et al., 1980).

Uno de los métodos utilizados inicialmente por Exxon Production Research Co. fue un sistema en equilibrio estático en una celda mecedora. La celda con un volumen interno conocido (V_c) primero es llenada con agua salina conteniendo al trazador a una determinada concentración (C_0). La celda se encuentra dentro de un horno, lo que permite alcanzar la temperatura del reservorio y una bomba de mercurio permite mantener el sistema a la presión del reservorio. Un volumen V_0 de petróleo es empujado hacia adentro de la celda donde se encuentra con el agua salina. En la celda mecedora se mezclan las fases hasta alcanzar el equilibrio para luego tomar muestras de la fase acuosa para ser analizadas por cromatografía gaseosa (C_1). A partir de estos datos se puede calcular K como:

$$K \cong \frac{(V_c - V_0)(C_0 - C_1)}{V_0 C_1} \quad (1.17)$$

Este valor de K ignora el cambio en el volumen de petróleo y agua cuando n moles de trazador salen del agua y entran al petróleo durante el equilibrio, aún cuando se pueden hacer las correcciones si se conoce el volumen molar del trazador. El proceso da resultados reproducibles si se lleva a cabo con mucho cuidado, de todas formas, tiene los siguientes inconvenientes:

1- Las muestras líquidas contienen gases disueltos a altas presiones, lo cual dificulta bastante la determinación por cromatografía gaseosa. El gas puede causar variaciones en el tamaño de las

muestras. El muestreo a presiones por arriba de los 5000 psi a través de las válvulas de alta presión es muy difícil de obtener cuando la muestra de agua salina debe ser muy pequeña (unos pocos microlitros).

2- Solo un simple punto puede ser determinado por corrida. El sistema debe ser limpiado entre una corrida y otra.

3- No hay nada que indique que el equilibrio haya sido alcanzado. El sistema debe ser mezclado y muestreado hasta una concentración C_1 aparentemente constante. Esto es un problema para ésteres altamente reactivos.

Otro método utilizado por la misma empresa (Exxon Production Research Co.) fue un sistema dinámico mediante una columna de flujo, pudiendo evitar muchos de los problemas asociados al método estático anterior. En este caso, el trazador contenido en el agua salina pasa a través de una columna empacada a velocidad constante, la cual es determinada por el movimiento del pistón de una bomba. El agua salina y otros fluidos son conducidos por la presión de un gas. Después que la concentración inicial del trazador C_0 es obtenida por cromatografía gaseosa muestreada al final de la columna, un volumen conocido de petróleo es admitido en la columna, pudiendo ser medido por una bomba volumétrica. El petróleo atrapado en la columna empaquetada y en contacto con el agua salina con trazador nos van a dar la concentración del trazador C que particiona con el petróleo, pudiendo calcular el número de moles de trazador que salen del agua salina como:

$$\bar{n} = \int_0^{\infty} [C_0 - C(v)] dv \quad (1.18)$$

donde $C(v)$ es la medida de la concentración en función del volumen producido v . La concentración del trazador en la fase petróleo, luego de la partición, está dado por $\bar{C} = \bar{n}/V_0$, siendo el coeficiente de partición

$$K \cong \frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{\bar{n}}{C_0 V_0} \quad (1.19)$$

Un procedimiento alternativo al anterior es ingresar al sistema un volumen conocido (V_0) de petróleo en la columna, luego hacer pasar agua salina sin trazador a través de la columna hasta alcanzar concentración cero. Luego inyectar en el agua salina una concentración conocida de metanol (M) como trazador no particionable y éster como trazador particionable para que ingresen a la columna y muestrear. Los valores de concentración de metanol (C_M) aparecen primero, ya que no particionan con el petróleo siendo su $K_{M(o/a)} \approx 0$ (coeficiente de partición del metanol). El éster aparece más tarde a una concentración inferior a la inicial (C_E) ya que parte quedó atrapado en el petróleo. Entonces, se puede calcular el número de moles de éster en el petróleo como:

$$\bar{n} = \int_0^{\infty} (C_M - C_E) dv \quad (1.20)$$

y el coeficiente de partición en la siguiente forma

$$K_{(o/a)} = \frac{\bar{n}}{C_0 V_0} \quad (1.21)$$

Este método tiene la ventaja que K puede ser obtenido a diferentes concentraciones del éster y a diferentes temperaturas, para el mismo petróleo en el sistema. Hay que tener mucho cuidado ya que las fases agua salina y petróleo deben estar pre-equilibradas. Mediante este método dinámico no se puede muestrear por cromatografía gaseosa a altas presiones.

Un método investigado por Kapoor (1979) se basa en la circulación de agua salina en un sistema a volumen constante. El agua salina contacta el petróleo estacionario, dentro del material empacado en una celda de equilibrio de acero inoxidable. La concentración del trazador en el agua salina es constantemente monitoreada y medida cuantitativamente por espectrofotometría. El petróleo y el trazador son adicionados a la circulación usando una válvula calibrada a volumen constante. El sistema permite trabajar a presiones de hasta 5000psi y temperaturas por encima de los 250°F. El flujo también puede ser regulado a velocidades de 30 a 560 cm³/h. El detalle matemático de los cálculos, así como también la descripción del sistema pueden ser consultados en la literatura (Kapoor, 1979; Deans et al., 1980).

Geochem Research Incorporated (GRI) desarrolló un método mejorado para determinar el coeficiente de partición, modificando el sistema de recirculación utilizado por Kapoor en 1979. En este caso, el agua salina circula a través de un sistema a volumen constante el cual contiene una celda en equilibrio con una alícuota de petróleo conocida en estado estacionario. En este aparato la concentración del trazador es monitoreada periódicamente mediante análisis por cromatografía gaseosa. Petróleo y trazador pueden ser inyectados al sistema de circulación mediante unas válvulas de muestreo. El GRI es un sistema cerrado muy versátil, que permite controlar el volumen de petróleo, la concentración del éster y de alcoholes, producto de la hidrólisis durante la corrida. Múltiples trazadores pueden ser corridos simultáneamente mostrando cualquier interacción entre estos (Deans et al., 1980).

Knaepen y col, (1990) armaron un equipo para la determinación de K de trazadores particionables para el sistema petróleo/agua salina bajo simuladas condiciones de reservorio basándose en el método de análisis por flujo continuo (FIA). Este equipo permite investigar la influencia de todos los parámetros importantes que influyen en el valor de K, como el tipo de trazador y su concentración, el tipo de petróleo, presión, temperatura, salinidad del agua y la relación gas-petróleo (GOR). El sistema FIA se basa en el principio de extracción líquido-líquido, donde dos líquidos inmiscibles,

petróleo y agua, se ponen en contacto mediante el uso de un segmento T conectado a una columna tubular abierta por donde circula un flujo regular patrón de segmentos alternados de los 2 líquidos inmiscibles. El trazador que se encuentra en la fase acuosa salina al entrar en contacto con la fase petróleo, particiona y, debido a la fuerte circulación interna que se produce entre los segmentos petróleo-agua salina-trazador, se obtiene rápidamente el equilibrio. Al final de la columna de equilibrio se produce la separación de fases por diferencia de densidades y se puede determinar la concentración del trazador.

Bennett y col, (1996) determinaron el K de alquilfenoles en el sistema petróleo-agua salina, a altas presiones y temperaturas, usando un sistema de inyección de flujo con segmentos alternados de petróleo y agua salina en equilibrio dentro de un tubo capilar bajo específicas condiciones de presión y temperatura. Las muestras de agua con trazador fueron inyectadas directamente dentro del sistema RP-HPLC/ED sin tratamiento previo. Las muestras de petróleo requirieron un pretratamiento aislando los alquilfenoles mediante dos métodos: extracción con cartuchos SPE (solid-phase extraction) y extracción alcalina rápida. Las muestras fueron analizadas por GC/FID y GC/MS. El mismo grupo mejoró su sistema armando un dispositivo de partición basado en la metodología FIA (Bennett y Larter, 1997). De esta manera pudieron trabajar dentro de un rango de presiones de 25 a 340 bar, temperaturas de 25 a 150°C, pudieron variar la concentración de sal entre 0 a 100000 mg/L de NaCl y utilizaron petróleo del Mar del Norte. Trabajaron con alquilfenoles llegando a la conclusión que la extrapolación de valores de K medidos en el laboratorio bajo condiciones ambientales no es directamente aplicable para predecir la distribución de componentes orgánicos solubles en agua entre petróleo y agua bajo condiciones de reservorio. Solo medidas directas llevadas a cabo con un dispositivo de partición capaz de simular las condiciones de reservorio, permiten realizar una correcta partición bajo la superficie. También pudieron observar de qué manera varía el K de los alquilfenoles con la temperatura, presión y salinidad del agua para el petróleo de Miller del Mar del Norte.

Continuando con sus investigaciones sobre la medida de K para sistemas petróleo-agua, Bennett y col, (2003) construyeron un dispositivo FIA que permitió introducir gas metano dentro del petróleo y así poder realizar determinaciones del K de los trazadores: fenol y cresoles, bajo condiciones de reservorio, en los cuales el petróleo se encuentra saturado con gas. Y de esta manera analizar la variación de K con la influencia de la disolución de metano en el petróleo. Las muestras fueron analizadas por RP-HPLC-ED, para el agua, sin tratamiento previo y las muestras en petróleo fueron tratadas mediante una extracción en fase solida con C₁₈ SPE.

En uno de los últimos artículos publicados, Chavez-Majluf et al., (2012) estudiaron los efectos de las sales neutras y la temperatura sobre el coeficiente de partición del formiato de etilo en el sistema decano-agua salina y petróleo de dos reservorios del yacimiento ubicado en Oklahoma y sus correspondientes aguas de inyección con su respectiva salinidad. En este trabajo se determina el K mediante el método de extracción o “shake-flask”, a 30 y 60°C.

Todos estos métodos aquí presentados fueron diseñados, armados y utilizados para la determinación de K de trazadores bajo condiciones de reservorio para el sistema petróleo-agua de inyección. Todos son sistemas robustos que con el tiempo han sido modificados mejorando su diseño para lograr obtener valores de K precisos, confiables y reproducibles, aplicables a todas las necesidades que la industria petrolera requiere.

1.3 Objetivos de la tesis

1.3.1 Hipótesis

Debido a la importancia que tiene el coeficiente de partición (K) o constante de distribución en el medio ambiente, en el cuerpo humano y en la industria petrolera, es de sumo interés el estudio de los coeficientes de partición de trazadores químicos, que particionan y reaccionan en distintos sistemas modelos y reales.

En particular, para garantizar el éxito de los incipientes proyectos EOR en yacimientos con secundarias maduras es necesario una correcta determinación de la saturación residual de petróleo para lo cual es de suma importancia la obtención en el laboratorio de un valor preciso y exacto del coeficiente de partición de los trazadores químicos particionables bajo condiciones de reservorio.

1.3.2 Objetivos

Desarrollar un método analítico para la determinación del coeficiente de partición (K) de los trazadores, formiato de etilo y acetato de etilo, en sistemas modelos y reales bajo condiciones de reservorio. Planteando como objetivos secundarios la implementación de un sistema de análisis en flujo continuo con el objeto de automatizar el proceso de medida químico. Medir los coeficientes de partición en función de las variables más relevantes (P, T, salinidad de la fase acuosa, fase oleosa, etc.). Aplicar los resultados de coeficientes de partición del trazador formiato de etilo, en un ensayo SWCTT para determinar situaciones residuales de un pozo a seleccionar en la cuenca Neuquina.

CAPÍTULO 2



BASES TEÓRICAS

2.1 Equilibrio termodinámico

Se considera un sistema formado por dos fases líquidas inmiscibles, la fase orgánica (o) y la fase acuosa (a), a presión (P) y temperatura (T) constantes, donde se introduce un trazador (t) que se distribuye entre ambas fases (Figura 2.1).

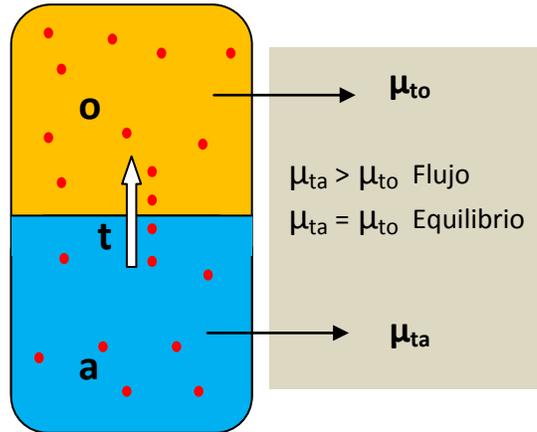


Figura 2.1. Esquema del sistema termodinámico

El potencial químico $\mu_{t\alpha}$ del trazador t en la fase α de composición genérica, expresada en términos del número de moles $n_{j\alpha}$, está definido como:

$$\mu_{t\alpha} = \left(\frac{\partial G_{\alpha}}{\partial n_{t\alpha}} \right)_{P, T, n_{j \neq t, \alpha}} = \bar{g}_{t\alpha} \quad (2.1)$$

donde G_{α} representa la función energía libre de Gibbs de la fase y $\bar{g}_{t\alpha}$ la energía parcial molar del componente t en la misma.

Si un sistema está en equilibrio termodinámico, el potencial químico de cada componente es uniforme, independientemente del número de fases presentes. Cuando se ensaya un trazador diluido en la fase acuosa hay una transferencia de masa hacia la fase orgánica hasta que se alcanza el equilibrio y se igualan los potenciales químicos de t entre ambas fases, es decir:

$$(\mu_{to})_{eq} = (\mu_{ta})_{eq} \quad (2.2)$$

El potencial químico del trazador en cada fase puede expresarse en términos de la actividad ($a_{t\alpha}$) de la siguiente forma:

$$\mu_{t\alpha} = \mu_{t\alpha}^{\circ} + RT \ln a_{t\alpha} \quad (2.3)$$

donde $\mu_{t\alpha}^o$ es el potencial químico estándar del trazador t a la temperatura T cuando la actividad es igual a uno (usualmente el estado líquido puro).

Así, en el equilibrio se tiene:

$$(a_{t\alpha})_{eq} = (a_{t\alpha})_{eq} \quad (2.4)$$

2.2 Coeficientes de actividad

Para una solución o dilución la actividad puede expresarse como:

$$a_{t\alpha} = \gamma_{t\alpha} x_{t\alpha} \quad (2.5)$$

donde $\gamma_{t\alpha}$ es el coeficiente de actividad y $x_{t\alpha}$ la fracción molar de trazador en la solución.

En términos generales, los coeficientes de actividad dependen de la presión, la temperatura, la concentración del trazador y la composición de cada fase.

2.2.1 Soluciones ideales y reales

En el caso de soluciones ideales, tanto el soluto como el solvente obedecen la Ley de Raoult en todo el rango de concentraciones, de modo que $\gamma_{t\alpha} = 1$ y $a_{t\alpha} = x_{t\alpha}$

Cuando el soluto se comporta idealmente en una dilución infinita (disolución diluida a bajas concentraciones) en términos de la ley de Henry, se puede suponer que $\gamma_{t\alpha} \rightarrow 1$ y $a_{t\alpha} \rightarrow x_{t\alpha}$ para $x_{t\alpha} \rightarrow 0$.

Dadas las características y concentraciones de los solutos (trazador t) y de los solventes (fases orgánica y acuosa) puede considerarse que las soluciones son diluidas, pero en general no presentan un comportamiento ideal de modo que la actividad queda expresada en términos de un coeficiente de actividad a dilución infinita ($\gamma_{t\alpha}^\infty$):

$$a_{t\alpha} = \gamma_{t\alpha}^\infty x_{t\alpha} \quad (2.6)$$

El coeficiente de actividad puede relacionarse con la energía libre de exceso ($\bar{g}_{t\alpha}^E$), definida como la diferencia entre la energía del componente en la solución real ($\bar{g}_{t\alpha}$) y la que tendría en una solución ideal ($\bar{g}_{t\alpha}^{Id}$) a la misma temperatura, presión y composición (Prausnitz et al.; 2000):

$$\bar{g}_{t\alpha}^E = \bar{g}_{t\alpha} - \bar{g}_{t\alpha}^{Id} = RT \ln \gamma_{t\alpha} \quad (2.7)$$

Los coeficientes de actividad de los componentes de la solución no son independientes y se pueden relacionar utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\sum_{\alpha} x_{j\alpha} d(\ln \gamma_{j\alpha}) = 0 \quad (2.8)$$

En la literatura existe un gran número de ecuaciones y modelos termodinámicos para representar la energía libre de exceso, y en consecuencia los coeficientes de actividad, en función de la concentración a temperatura constante (Prausnitz y col, 2000). Las ecuaciones más comunes, como las de Margules y van Laar, se aplican a soluciones binarias, tienen solo dos parámetros ajustables y se utilizan para correlacionar datos de equilibrio líquido-vapor.

Por ejemplo, utilizando la ecuación de Margules los coeficientes de actividad del soluto (t) y del solvente (s) se expresan como:

$$\ln \gamma_{t\alpha} = [A_{1\alpha} + 2(A_{2\alpha} - A_{1\alpha}) x_{t\alpha}] (1 - x_{t\alpha})^2 \quad (2.9)$$

$$\ln \gamma_{s\alpha} = [A_{2\alpha} + 2(A_{1\alpha} - A_{2\alpha}) x_{s\alpha}] (1 - x_{s\alpha})^2 \quad (2.10)$$

donde $A_{1\alpha}$ y $A_{2\alpha}$ son las constantes de la ecuación de Margules para el sistema t-s (fase α), las que se obtienen por correlación de datos experimentales de equilibrio.

Puede observarse que para este modelo el coeficiente de actividad a dilución infinita se reduce a:

$$\ln \gamma_{t\alpha}^{\infty} = A_{1\alpha} \quad (2.11)$$

Otras ecuaciones, como la de Wilson, NRTL y UNIQUAC, tienen la ventaja de que se pueden aplicar a sistemas multicomponentes, requiriendo únicamente de parámetros binarios. Finalmente, los métodos de contribución grupal como el UNIFAC, basado en la contribución cuantitativa de los distintos grupos funcionales que constituyen las especies moleculares de una mezcla multicomponente, son útiles para estimar los coeficientes de actividad cuando los datos experimentales son escasos o inexistentes (Prausnitz et al., 2000).

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, debido a su estructura y polaridad, el agua exhibe un comportamiento fuertemente no ideal cuando se compara con otros solventes. Por esta razón algunos

modelos, especialmente aquellos predictivos como el UNIFAC, no siempre funcionan adecuadamente con soluciones acuosas.

En la literatura se pueden encontrar numerosos datos de equilibrio para soluciones binarias de compuestos orgánicos y agua. A modo de ejemplo, en la Tabla 2.1 se presentan las constantes de la ecuación de Margules reportadas para algunos componentes de interés, obtenidos a partir de la correlación de datos de equilibrio a presión atmosférica (Gmehling y Onken, 1977).

COMPUESTO	A_1	A_2
Metanol	0,7611	0,6207
Etanol	1,6170	0,7761
Ácido fórmico	-0,1605	-0,4598
Ácido acético	1,0551	0,4051
Acetato de metilo	3,1206	2,1103
Acetato de etilo	3,7016	1,8656

Tabla 2.1. Constantes de Margules de algunos compuestos orgánicos en agua

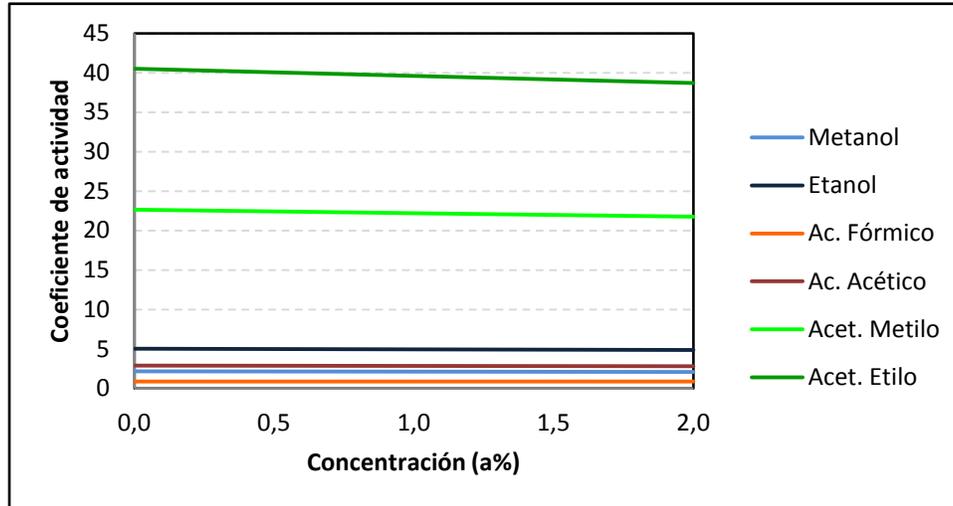


Figura 2.2. Coeficientes de actividad en soluciones acuosas diluidas

Utilizando estos valores en la Ecuación 2.9 puede evaluarse el coeficiente de actividad en función de concentración de soluto, en el rango normal de aplicación de los trazadores (Figura 2.2). Más allá de las potenciales limitaciones de la aplicación de la ecuación de Margules a concentraciones diluidas, puede observarse que la tendencia indica que todos los compuestos presentan un comportamiento

fuertemente no ideal y que los coeficientes decrecen levemente con la concentración, aunque en el rango de interés este efecto puede ser despreciado (para una concentración de soluto del 1% las diferencias resultan inferiores al 1-2%).

Por otra parte, Sherman y col, (1996) han recopilado y correlacionado datos experimentales de coeficientes de actividad a dilución infinita para una larga serie de no electrolitos en agua a 25 °C. En particular, reportan valores de 4,73 y 6,53 para el formiato de etilo y el acetato de etilo respectivamente.

Finalmente, a partir de relaciones termodinámicas se puede definir la funcionalidad del coeficiente de actividad con la presión y con la temperatura (Prausnitz et al., 2000):

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{t\alpha}}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_{t\alpha}^E}{RT} = \frac{\bar{v}_{t\alpha} - v_t^o}{RT} \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{t\alpha}}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{\bar{h}_{t\alpha}^E}{RT^2} = \frac{h_t^o - \bar{h}_{t\alpha}}{RT^2} \quad (2.13)$$

El volumen molar de exceso ($\bar{v}_{t\alpha}^E$) y la entalpía molar de exceso ($\bar{h}_{t\alpha}^E$) son iguales a las propiedades parciales molares de t en la fase ($\bar{v}_{t\alpha}$ y $\bar{h}_{t\alpha}$) menos las propiedades del líquido puro a la misma presión y temperatura (v_t^o y h_t^o respectivamente).

2.2.2 Soluciones de electrolitos

En la práctica, la fase acuosa contiene cantidades variables de distintas sales, siendo el Cl^- y el Na^+ los iones predominantes. Las soluciones acuosas de electrolitos fuertes, que se encuentran totalmente disociados, tienen un comportamiento fuertemente no ideal debido a las interacciones entre las especies iónicas y a los efectos de las moléculas del solvente polar que solvatan a dichas especies. Estas interacciones producen una reducción en la actividad del solvente ya que se reduce la disponibilidad de solvente libre, la cual depende de la concentración y el tipo de electrolito.

La actividad a_a y el coeficiente de actividad γ_a del solvente pueden calcularse a partir del coeficiente osmótico molal ϕ_m definido como (Pytkowicz, 1979; Prausnitz et al., 2000):

$$\phi_m = -\frac{1000}{\nu m M_a} \ln a_s = -\frac{1000}{\nu m M_a} \ln (\gamma_a x_a) \quad (2.14)$$

$$\text{con } x_a = \frac{1}{(1 + \nu m M_a / 1000)} \quad (2.15)$$

donde m es la molalidad de la solución (moles de soluto por kilogramo de agua), M_a el peso molecular del agua y ν el número de iones en los que disocia el electrolito.

En la Figura 2.3 se presenta la variación con la concentración de la actividad del agua para distintos electrolitos a 25°C, calculada a partir de datos experimentales de potencial osmótico reportados en la literatura (Pytkowicz, 1979; Hamer y Wu, 1972).

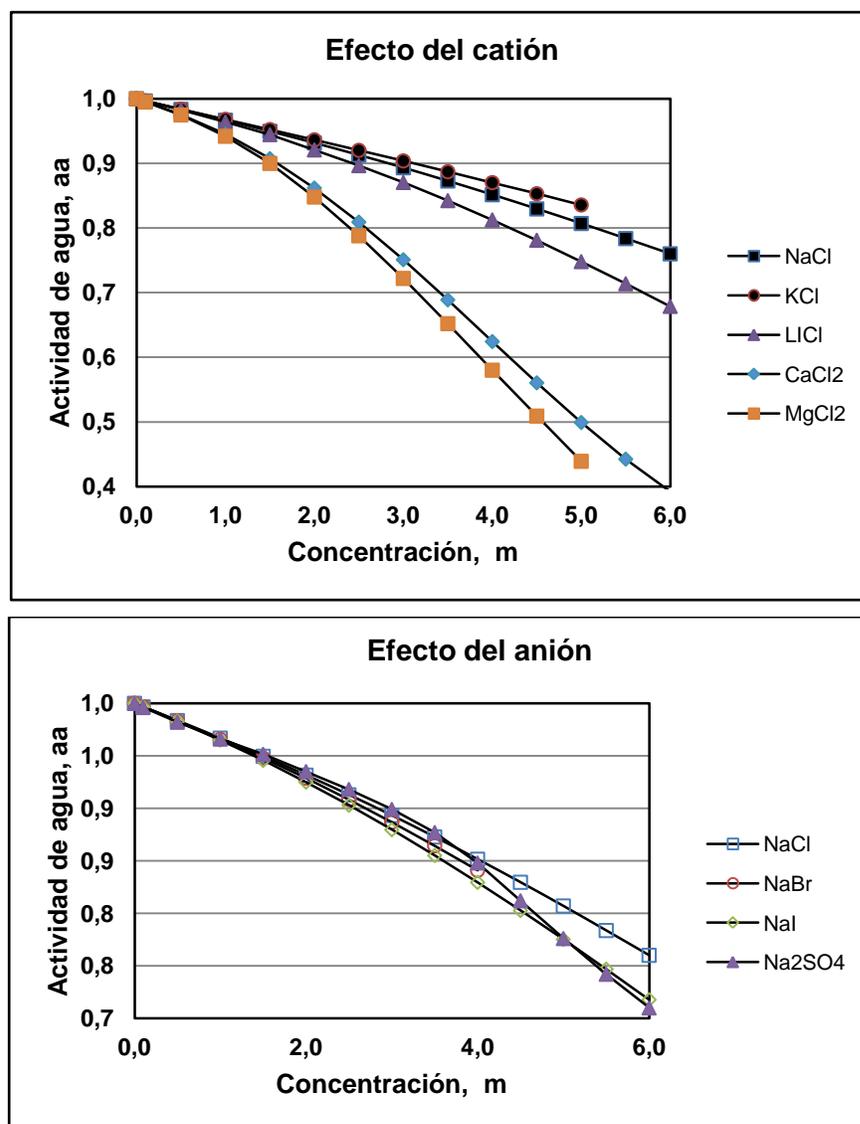


Figura 2.3. Actividad de agua en soluciones de electrolitos a 25°C

Puede observarse que el efecto es fuertemente dependiente de la carga iónica y del tamaño del catión y que, para el mismo catión, el efecto del anión es mucho menor. Esto puede explicarse parcialmente en términos de la hidratación de los iones, ya que ésta típicamente aumenta con la carga iónica y disminuye con el tamaño iónico y es mayor en los cationes que en los aniones. Así, se observa que el efecto del catión del electrolito sobre la actividad del agua aumenta en el siguiente orden $K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$.

Por otra parte, se han presentado diferentes modelos para predecir o representar los coeficientes de actividad de los solutos en soluciones de uno o más electrolitos (Hamer y Wu, 1972; Pytkowicz, 1979; Praunitz et al., 2000). La práctica usual es expresar la composición en términos de molaridad c (en moles de soluto por litro de solución) o molalidad m (moles de soluto por kilogramo de solvente) en vez de fracciones molares X . Los coeficientes de actividad resultantes pueden ser relacionados por:

$$\gamma_e = \frac{(\rho - 0.001 M_e c + 0.001 M_s v c)}{\rho_s} \gamma_e^c \quad (2.16)$$

$$\gamma_e = (1 + 0.001 M_s v m) \gamma_e^m \quad (2.17)$$

En estas ecuaciones ρ y ρ_s representan la densidad de la solución y del solvente puro y M_e y M_s el peso molecular medio del electrolito y del solvente respectivamente

Para soluciones diluidas la teoría de Debye-Hückel, que considera la energía de interacción entre los iones, permite calcular teóricamente el coeficiente de actividad medio del electrolito, para la concentración expresada como molaridad, a partir de las propiedades fundamentales de la solución de la siguiente forma:

$$\log \gamma_e^c = -\frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} |z_+ z_-| \sqrt{I_c} = -A_c |z_+ z_-| \sqrt{I_c} \quad (2.18)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del solvente, z_+ y z_- representan la carga o valencia del catión y del anión respectivamente, e I_c es la fuerza iónica de la solución que está definida como:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i = \frac{1}{2} (z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-) \quad (2.19)$$

Para una solución acuosa de un electrolito monovalente, como el NaCl, a 25°C la Ecuación 2.16 se reduce a:

$$\log \gamma_e^c = -0,51 \sqrt{c_e} \quad (2.20)$$

Así, la teoría predice una relación lineal entre el logaritmo del coeficiente de actividad y la raíz cuadrada de la concentración del electrolito.

Sin embargo, la validez de la teoría de Debye-Hückel se limita a soluciones muy diluidas por lo que se han propuesto modificaciones para ampliar su aplicación (Hamer y Wu, 1972). Por ejemplo, expresando la concentración en términos molales:

$$\log \gamma_e^m = \frac{-A_m |z_+ z_-| \sqrt{I_m}}{1 + B_m \sqrt{I_m}} + \beta_m I_m \quad (2.21)$$

donde B_m y β_m son constantes semiempíricas.

En la Figura 2.4 se representan los coeficientes de actividad para una solución acuosa de NaCl, el electrolito mayoritario en agua de pozo, calculados a partir de datos de coeficientes osmóticos y coeficientes de actividad del electrolito en términos molales presentados por Hamer y Wu (1972). Puede observarse que el coeficiente de actividad del agua primero aumenta levemente a valores superiores a 1 y luego decrece siguiendo una relación aproximadamente lineal hasta concentraciones medias. Por otra parte, el coeficiente de actividad del electrolito presenta un comportamiento que podría representarse por una ecuación del tipo Debye-Hückel modificada. Por correlación de los datos se obtiene:

$$\log \gamma_e = \frac{-1,133 \sqrt{m}}{1 + 1,149 \sqrt{m}} + 0,143 m \quad (2.22)$$

$$\log \gamma_a = 0,00459 m - 0,00285 m^2 \quad (2.23)$$

Puede observarse que las ecuaciones anteriores correlacionan adecuadamente los coeficientes de actividad de ambos componentes en un amplio rango de concentraciones de electrolito (hasta aproximadamente $m=4,5$ o 20% en peso de NaCl en la solución).

El agregado de un electrolito (e) a una solución acuosa de un no-electrolito (t) produce un cambio tanto en la solubilidad como en el coeficiente de actividad del no-electrolito. En general, debido a las

interacciones ion-agua se produce un incremento de la presión interna que reduce la actividad del agua, lo cual resulta en una reducción de la solubilidad y un incremento en la actividad del no-electrolito (efecto conocido como salting-out o desplazamiento salino).

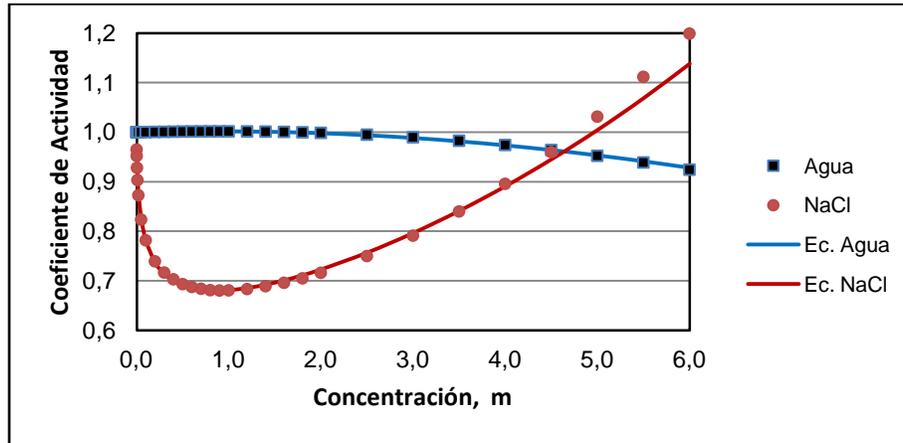


Figura 2.4. Coeficientes de actividad en soluciones acuosas de NaCl

Termodinámicamente, el cambio en el coeficiente de actividad del no-electrolito puede expresarse como:

$$\ln(\gamma_{ia} / \gamma_{ia}^o) = \frac{\bar{g}_{ia} - \bar{g}_{ia}^o}{RT} = \frac{\Delta\bar{g}_{ia}}{RT} \quad (2.24)$$

donde $\Delta\bar{g}_{ia}$ representa el cambio en la energía libre de Gibbs necesario para transferir el no-electrolito desde una solución en agua pura a la solución salina.

En teoría, el coeficiente de actividad γ_{tw} depende de la concentración de ambos solutos, la presión y la temperatura. Su dependencia con la concentración de electrolito podría evaluarse a partir del comportamiento de la solución salina, utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem.

Como se mencionó anteriormente, en soluciones de electrolitos la práctica usual es expresar la composición en términos de molaridad c o molalidad m . Se ha propuesto que a temperatura constante y concentraciones relativamente bajas, despreciando las interacciones soluto-soluto, la dependencia del coeficiente de actividad con la concentración puede representarse por (Long y McDevit, 1952):

$$\ln \gamma_{ia}^c = k_e c_e + k_t c_t \quad (2.25)$$

de modo que se obtiene:

$$\ln(\gamma_{ia}^c / \gamma_{ia}^{co}) = k_e c_e \quad (2.26)$$

Long y McDevit desarrollaron la siguiente ecuación teórica para el cálculo de la constante k_e , a veces referida como constante de Setschenow porque la relación empírica anterior también se aplica para representar los cambios en la solubilidad del no-electrolito (Long y McDevit, 1952):

$$k_e = \frac{\bar{v}_t^0 (v_e - \bar{v}_e^0)}{RT\beta_0} \quad (2.27)$$

Aquí \bar{v}_t^0 y \bar{v}_e^0 representan el volumen molar parcial a dilución infinita del no-electrolito y del electrolito respectivamente, v_e el volumen molar del electrolito puro en estado líquido y β_0 la compresibilidad del agua. Así, la constante aumenta con el volumen molar del no-electrolito y disminuye con la temperatura, esperándose una relación aproximadamente lineal entre el logaritmo de k_e y la inversa de T .

La teoría de Long y McDevit se aplica estrictamente a no-electrolitos no polares de tamaño relativamente pequeño y bajas concentraciones de ambos solutos de modo que permite calcular los valores límites del coeficiente de actividad (a dilución infinita). Para no electrolitos de mayor peso molecular, predice efectos de una magnitud dos a tres veces mayor a los observados experimentalmente. De todas formas, la teoría predice razonablemente el efecto de distintas sales, incluyendo la secuencia de cationes y aniones, y permite evaluar la dependencia de la constante con el tamaño molecular del no-electrolito y con la temperatura. Así, teniendo en cuenta los volúmenes molares en estado líquido del formiato de etilo y del acetato de etilo (80,88 y 98,49 L/mol respectivamente), esta ecuación indica que el efecto de la salinidad del agua sería alrededor de 1,2 veces mayor en el acetato que en el formiato.

A partir de datos experimentales para no-electrolitos polares y no polares se ha observado que las sales de sodio, como el NaCl, presentan un fuerte efecto positivo con valores de k_e relativamente grandes y poco dependientes de la temperatura (Long y McDevit, 1952). Martínez y col, (2012) han estudiado el efecto de la temperatura (40 a 50°C) y de la concentración de sal (0 a 1,71 mol/kg de NaCl) sobre el coeficiente de actividad de algunos compuestos volátiles, obteniendo para el acetato de etilo un valor de k_e de 0,58 kg/mol y observando una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura.

2.3 Coeficientes de partición

Si se define al coeficiente de partición ($K_x^{o/a}$) como la relación entre la concentración, expresada en fracciones molares, del trazador t entre la fase orgánica (o) y la fase acuosa (a):

$$K_x^{o/a} = x_{to} / x_{ta} \quad (2.28)$$

y se utiliza la relación de equilibrio en términos de actividad (Ecuación 4) se obtiene:

$$K_x^{o/a} = \gamma_{ta} / \gamma_{to} \quad (2.29)$$

En la práctica, los coeficientes de partición no se definen en términos de fracciones molares sino en fracciones en peso W_t (o ppm) o concentraciones máscas C_t (g/L) o, de modo que:

$$K_W^{o/a} = \frac{W_{to}}{W_{ta}} = \frac{\bar{M}_a}{\bar{M}_o} K_x^{o/a} \quad (2.30)$$

$$K_C^{o/a} = \frac{C_{to}}{C_{ta}} = \frac{\rho_o \bar{M}_a}{\rho_a \bar{M}_o} K_x^{o/a} \quad (2.31)$$

donde \bar{M} y ρ representan el peso molecular medio y la densidad de cada fase.

Puede observarse que de la misma forma que los coeficientes de actividad, los coeficientes de partición dependen de la presión, la temperatura, la concentración del trazador y la composición de cada fase.

2.3.1 Efecto de la concentración del trazador

En el rango de aplicación de la consideración de dilución infinita el coeficiente de partición puede representarse como:

$$K_{xo}^{o/a} = \gamma_{ta}^\infty / \gamma_{to}^\infty \quad (2.32)$$

Para soluciones líquidas diluidas los efectos de la concentración del trazador sobre el peso molecular medio y la densidad de la fase son despreciables y estos pueden ser reemplazados por las propiedades del solvente puro, de modo que las Ecuaciones 2.30 y 2.31 quedan:

$$K_{W_o}^{o/a} = \frac{M_a^o}{M_o^o} K_{x_o}^{o/a} \quad (2.33)$$

$$K_{Co}^{o/a} = \frac{\rho_o^o M_a^o}{\rho_a^o M_a^o} K_{xo}^{o/a} \quad (2.34)$$

Así, para soluciones diluidas los coeficientes de partición resultan prácticamente independientes de la concentración del trazador.

2.3.2 Efecto de la presión

Para analizar la funcionalidad del coeficiente de partición con la presión se puede utilizar la Ecuación 2.12 para los coeficientes de actividad para obtener:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x^{o/a}}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\Delta \bar{v}_t}{RT} = \frac{\bar{v}_{ta} - \bar{v}_{to}}{RT} \quad (2.35)$$

Si $\Delta \bar{v}_t$ es constante se observa una relación lineal entre $\ln K$ y P . Bajo esas condiciones se puede integrar la Ecuación 2.35 para dar:

$$K^{o/a} = K_{P_o}^{o/a} \exp \left[\frac{\Delta \bar{v}_t (P - P_o)}{RT} \right] \quad (2.36)$$

donde $K_{P_o}^{o/a}$ es el coeficiente de partición a la presión de referencia P_o .

En general, para diluciones de compuestos orgánicos en fase líquida a presiones bajas y moderadas los cambios volumétricos son relativamente bajos y como una aproximación se puede considerar $\bar{v}_{to} \cong \bar{v}_{ta} \cong v_t^o$. En ese caso la variación del coeficiente con la presión es prácticamente despreciable.

2.3.3 Efecto de la temperatura

En forma análoga, a partir de la Ecuación 2.13 se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x^{o/a}}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{\Delta \bar{h}_t}{RT^2} = \frac{\bar{h}_{to} - \bar{h}_{ta}}{RT^2} \quad (2.37)$$

Si $\Delta \bar{h}_t$ es constante se observa una relación lineal entre $\ln K$ y $1/T$. Bajo esas condiciones se puede integrar la Ecuación 2.37 para dar:

$$K^{o/a} = K_{T_o}^{o/a} \exp \left[\frac{\Delta \bar{h}_t}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right] \quad (2.38)$$

donde $K_{T_0}^{o/a}$ es el coeficiente de partición a la temperatura de referencia T_0 .

Así, el coeficiente de partición puede aumentar o disminuir con la temperatura dependiendo de si el cambio entálpico de dilución del trazador entre la fase orgánica y la fase acuosa es negativo o positivo.

Por otra parte, las ecuaciones obtenidas para mostrar la funcionalidad del coeficiente de partición con la presión y la temperatura, Ecuaciones 2.36 y 2.38, son válidas tanto para $K_x^{o/a}$ como para $K_t^{o/a}$. En el caso que pueda desprejarse el efecto de la presión y la temperatura sobre la densidad de las fases, una consideración razonable para soluciones líquidas bajo condiciones moderadas, estas ecuaciones también son directamente aplicables a $K_c^{o/a}$.

2.3.4 Efecto de la salinidad del agua

Teniendo en cuenta que los electrolitos son prácticamente insolubles en la fase oleosa, de modo que solo afectan los coeficientes de actividad de la fase acuosa, a partir de la Ecuación 2.16 para soluciones diluidas de no-electrolitos se tiene:

$$\frac{K_x^{o/a}}{K_{x0}^{o/a}} = \frac{\gamma_{ta}}{\gamma_{ta}^o} \cong \frac{\gamma_{ta}^c}{\gamma_{ta}^{co}} \quad (2.39)$$

donde $K_{x0}^{o/a}$ es el coeficiente de partición en ausencia de electrolitos.

Y utilizando la Ecuación 2.26 en la 2.39 finalmente se obtiene:

$$K^{o/a} = K_0^{o/a} \exp[k_e c_e] \quad (2.40)$$

de modo que el coeficiente de partición aumenta exponencialmente con la salinidad de la fase acuosa.

2.4 Conclusiones Parciales

En teoría, se podrían calcular los coeficientes de partición a partir de los coeficientes de actividad del trazador en cada fase. Sin embargo, no hay suficiente información experimental disponible sobre los coeficientes de actividad debido a la salinidad de la fase acuosa y la complejidad de la fase orgánica. En consecuencia, en la práctica los coeficientes de partición agua-petróleo se deben determinar experimentalmente. De todas formas, el análisis termodinámico permite estudiar y eventualmente modelar el efecto de las distintas variables sobre dicho coeficiente. Así, a partir del análisis anterior se puede concluir:

1. Para soluciones diluidas, una consideración razonable en el rango de aplicación de los trazadores, los coeficientes de partición resultan prácticamente independientes de la concentración de los mismos.
2. A presiones bajas y moderadas la variación del coeficiente con la presión puede ser relativamente bajo.
3. El coeficiente puede aumentar o disminuir con la temperatura dependiendo del comportamiento del trazador, esperándose una relación aproximadamente lineal entre el logaritmo de K y la inversa de T.
4. El coeficiente aumenta exponencialmente con la concentración de electrolito en la fase acuosa. Este efecto aumenta con el tamaño molecular del trazador, depende fuertemente del tipo catión y es menos dependiente del tipo de anión, y decrece con la temperatura.

CAPÍTULO 3



MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Determinación del coeficiente de partición

Se desarrolló un método analítico en flujo continuo para la determinación del coeficiente de partición (K) de dos trazadores químicos particionables, formiato de etilo y acetato de etilo, en sistemas simples y complejos bajo diferentes condiciones, incluidas las de reservorio. Se utilizó el método batch estándar como referencia comparativa en la determinación del K de los trazadores en condiciones atmosféricas y para validar los resultados obtenidos mediante el método de flujo continuo.

3.2 Trazadores químicos utilizados

Se seleccionaron los trazadores químicos particionables formiato de etilo (FE) y acetato de etilo (AcEt) por ser los más usados en los ensayos de campo SWCTT, no solo en pozos ubicados en localidades de la provincia de Neuquén, Argentina, sino también en otros países donde se desarrolla la industria petrolera (Figura 3.1).

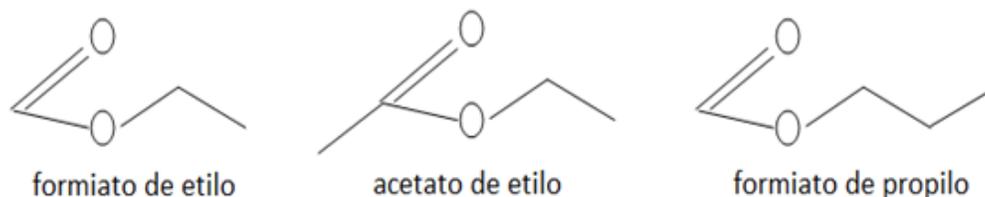


Figura 3.1. Formula química de alguno de los trazadores utilizados por la industria petrolera

En el Anexo I se detallan las principales propiedades de los compuestos químicos, trazadores particionables y no particionables, utilizados en este trabajo (Lide, 1994; Perry, 1995; Budavari, 1996). En las experiencias se utilizaron los siguientes reactivos: acetato de etilo (99,5% Dorwil, CAS 141-78-6, $D_{25} = 0,8945$ g/mL), formiato de etilo (97% Sigma-Aldrich, CAS 109-94-4, $D_{25} = 0,9153$ g/mL), etanol (99,5% Dorwil, $D_{25} = 0,789$ g/mL), n-propanol (99,5% Dorwil, $D_{25} = 0,804$ g/mL) y metanol (99,85% Dorwil, $D_{25} = 0,9695$ g/mL).

3.3 Fases binarias

En términos generales, los sistemas estudiados fueron octanol/agua destilada, gasoil/agua destilada, gasoil/agua salina y petróleo/agua de inyección (sintética y de pozo); junto con los trazadores químicos particionables AcEt y FE. Estos trazadores solubles en ambas fases formaron mezclas no electrolíticas.

3.3.1 Características de las fases oleosas

Las principales fases oleosas utilizadas en este trabajo fueron octanol, gasoil y petróleo.

3.3.1.1. Octanol

Se utilizó 1-octanol de grado ACS, cuyo certificado asegura que el lote Tedia N° 12100365 fue testado y cumple con las especificaciones para este producto (Tedia Company Inc). Los resultados obtenidos del certificado del análisis fueron:

Apariencia: líquido transparente incoloro libre de materia suspendida

Pureza (GC-FID): 99%

Color: 7,5 APHA

Residuos luego de la evaporación: 0,001%

Ácido titulable: 0,00007meq/g

3.3.1.2 Gasoil

Se utilizó gasoil tipo A ó Diesel 500 (YPF) cuyas propiedades principales son (Ficha técnica YPF):

Apariencia: Líquido de color ámbar

pH: No aplicable

Solubilidad en agua: <0,020

Densidad del vapor (aire=1): < aire

Densidad a 15°C: 0,840 g/cm³

Presión de vapor a 20°C: < 0,3 Kpa

Punto de ebullición: 151 – 371°C

Punto inflamación (vaso cerrado): > 55°C

Temperatura de autoignición: 250°C-270°C

Punto de inflamación (bajo/alto): 0,6-6,5

Viscosidad a 40°C: 3,4 cSt

Contenido de Azufre: 470 mg/Kg

De acuerdo con lo publicado por YPF, este producto contiene un bajo contenido de azufre, lo cual impacta positivamente en el cuidado del medioambiente. Posee biocombustible que asegura una excelente lubricidad en los componentes de la bomba inyectora de los autos. A este tipo de gasoil se le incorporan aditivos cuya composición y proporción utilizada garantiza que no se ensucien los inyectores evitando la herrumbre y corrosión y la baja formación de espuma.

3.3.1.3 Petróleo

El petróleo es una mezcla de sustancias químicas compuestas, principalmente, por átomos de carbono tetravalentes y átomos de hidrógeno monovalentes, llamados hidrocarburos (HC). En su sentido más estricto, el término petróleo refiere sólo al petróleo crudo, pero en el uso común incluye las sustancias líquidas, gaseosas y sólidas presentes en la mezcla de HC.

El petróleo crudo además contiene azufre, oxígeno y nitrógeno bajo la forma de compuestos tales como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos R-SH, disulfuros y polisulfuros (R-S-S-R)_n, ácidos nafténicos, etc. Una vez que este petróleo es extraído y luego de una decantación prolongada se observan sedimentos y agua salada provenientes del yacimiento.

3.3.1.3.1 Estructura química

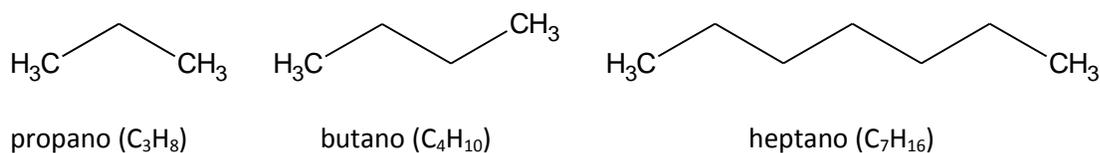
La composición química del petróleo es variable y depende de su procedencia. Por ejemplo, en los petróleos norteamericanos y en los de Salta (Argentina) predominan los alcanos de cadena lineal y ramificada (de ellos se puede extraer grandes cantidades de nafta, querosén y aceites lubricantes); en los petróleos rusos (del Cáucaso) predominan los cicloalcanos. Muchos tipos de petróleo contienen además mezclas de hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo los de Comodoro Rivadavia (Chubut, Argentina), México y otros países centroamericanos. En promedio se puede considerar que contiene entre 83 y 87% de carbono y entre 11 y 14% de hidrógeno (Martínez de Vedía, 1989).

El número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas de los diferentes compuestos, es lo que le proporciona al petróleo diferentes propiedades físicas y químicas. Así, en condiciones de presión y temperatura ambiente, los HC livianos, como el metano, etano, propano y butano, se presentan como gases, mientras que el pentano y otros HC más pesados se encuentran en estado líquido y sólido. El gas natural que se extrae de los pozos de petróleo está

constituido por alcanos, principalmente metano, acompañado por pequeñas cantidades de otros HC sencillos. Puede contener además otros gases, como dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y helio (He), los cuales se eliminan por métodos químicos o por fraccionamiento. En la composición del petróleo crudo también figuran los derivados de azufre y metales como hierro, níquel, cromo, vanadio y cobalto en pequeñas cantidades.

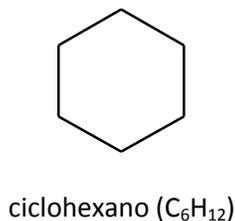
La estructura química del petróleo se compone principalmente de los siguientes constituyentes (Petrucci et al., 2003):

a- Los alcanos saturados de cadena lineal o HC parafínicos de fórmula general ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$); por ejemplo:

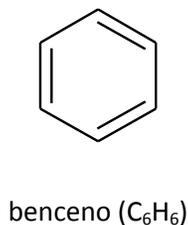


Mientras que los alcanos de masa molecular baja, como el metano y el etano, se encuentran principalmente en el gas natural, el propano y butano se encuentran disueltos como gases en el petróleo, y pueden ser extraídos y comercializados como gas de petróleo licuado (GPL).

b- Los cicloalcanos o HC nafténicos de fórmula general (C_nH_{2n}); por ejemplo, el ciclohexano:

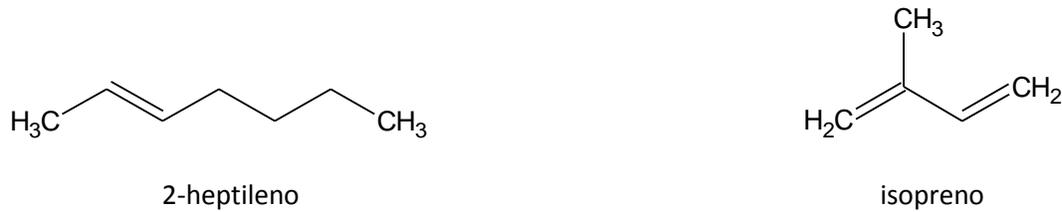


c- Los bencénicos o HC aromáticos de fórmula ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$); por ejemplo, el benceno:



Los hidrocarburos aromáticos o bencénicos, constituidos por núcleos de benceno y derivados alquil-sustituídos, usualmente constituyen alrededor de un 20 % del petróleo crudo. También están presentes los compuestos aromáticos polinucleares o policíclicos.

d- Los alquenos o HC olefínicos de fórmula general (C_nH_{2n}) y (C_nH_{2n-2}); por ejemplo, el heptileno y el isopreno; este último, por su doble ligadura, perteneciente a la serie de los llamados diolefinicos:



e- materias asfálticas en proporción variable y de estructura química casi desconocida.

3.3.1.3.2 Propiedades físicas

Las propiedades físicas del petróleo son muy variables y dependen de su lugar de origen. Es un líquido viscoso de aspecto aceitoso, de color variable que va del amarillo al rojo pardo, los aceites de bajo peso específico son amarillos, los medianos ámbares y los aceites más pesados son oscuros, el aceite crudo es usualmente verde debido a la fluorescencia. El olor depende de la naturaleza y composición del aceite crudo. Los hidrocarburos no saturados dan olor desagradable debido a la presencia de derivados sulfurados y nitrogenados. Por otro lado, si son crudos tiene olor aromático (Biasioli et al., 1995).

Si se considera a una fracción de petróleo crudo como una mezcla de numerosos hidrocarburos puros, se pueden conocer sus características físicas claramente definidas, como densidad (gravedad API), peso molecular medio, viscosidad, etc., por medio de un análisis de laboratorio. Únicamente la densidad es accesible, ya sea por medio del laboratorio o bien ponderando las densidades de los constituyentes.

Para la clasificación de los crudos, resulta útil la utilización de un índice desarrollado por UOP (Universal Oil Product), el cual se basa en un factor de caracterización (F_c) según la relación:

$$F_c = \frac{T_b}{\gamma} \quad (3.1)$$

donde T_b es el punto de ebullición molar promedio en grados Ranking ($^{\circ}F$ absoluto) y γ es el peso específico a $60^{\circ}F$. Un valor de $F_c = 12.1$ representa un crudo con base parafínica, mientras que los nafténico tienen un valor menor de 11.5 y los crudos mixtos poseen valores intermedios (Anexo II – Tabla II.1). Algunos ejemplos para petróleos crudos argentinos se muestran en el Anexo II (Tabla II.2).

La mayor parte de los productos de origen petrolífero son mezclas más o menos sencillas en el caso de los gases, pero muy complejas al tratarse de fracciones líquidas. Además, los productos comerciales, los cuales deben responder a determinadas especificaciones, son generalmente mezclas de fracciones

complejas: naftas, carburantes para reactores, fueloils y aceites. Algunas de las principales características son (Meyers, 2003):

A- Tensión de vapor de los hidrocarburos puros, de las fracciones del petróleo y de sus mezclas.

La tensión de vapor mide la tendencia de las moléculas a dispersarse de una fase líquida para generar una fase vapor en equilibrio termodinámico. Esta característica indica de una manera indirecta el contenido de productos livianos. Se recomienda no sobrepasar los 900 g/cm² absolutos para una temperatura ambiente de 15°C y 350 g/cm² absolutos para 50°C.

B- Propiedades críticas

La temperatura y la presión críticas son características físicas de los hidrocarburos. Estos parámetros determinan el punto límite superior de la curva de tensión de vapor más allá del cual no se advierte el cambio de fase. Este punto crítico corresponde a la identidad perfecta de las propiedades del líquido y del vapor: densidad, índice de refracción, etc. Particularmente, el calor de vaporización se hace nulo en dicho punto.

C- Gravedad API (densidad)

La densidad de un crudo indica qué tan liviano o pesado es en su totalidad. En la industria de refinación, la densidad de un crudo se expresa generalmente en términos de gravedad API (°API). La gravedad API varía en forma inversa a la densidad (es decir, cuánto más liviano es el material, más alta es la gravedad API). El agua (donde se inicia la escala de valores de la densidad expresada en °API) posee un valor de 10 °API. Los valores para los crudos normales oscilan entre 5 a 60 °API.

Los crudos más livianos poseen los valores más altos de °API, tienen una mayor proporción de pequeñas moléculas, que las refinerías pueden convertir en gasolina, combustible pesado y diesel. No son muy viscosos, poseen escasa tendencia aditiva y alta tendencia a emulsificarse. Los crudos más pesados tienen proporciones más altas de moléculas grandes, que las refinerías pueden utilizar en combustibles industriales pesados, asfalto y otros productos pesados, o procesarlas en moléculas más pequeñas que se pueden utilizar en combustibles para transporte.

Los grados API se utilizan asimismo para determinar el precio de un crudo, dado que cuanto mayor sea el valor en °API, mayor es la proporción de crudo utilizable, principalmente en fracciones livianas. Según su densidad, los crudos pueden ser clasificados de la siguiente forma (Meyers, 2003):

Tipo de crudo	° API	Densidad (Kg/m ³)
Liviano	> 31,2	< 870
Medio	22,3 – 31,1	920 - 870
Pesado	10,0 – 22,3	1000 - 920
Extra pesado	< 10	> 1000

Nuestro país posee yacimientos de crudos “Livianos”, por ejemplo en la provincia de Neuquén y en Tierra del Fuego y “Pesados o extra pesados” en Mendoza, entre otros.

D- Calor específico

El calor específico en estado líquido es una función prácticamente lineal con la temperatura, excepto para los hidrocarburos ligeros (gases). Depende de la densidad y de la naturaleza química de los hidrocarburos existentes en las fracciones, lo que se tiene en cuenta empleando una curva de corrección en función del factor de caracterización. El calor específico a presión constante en estado vapor es función de las mismas variables, dependiendo además de manera muy sensible, de la presión.

E- Punto de ebullición

El punto de ebullición se define como la temperatura a la cual un líquido puro, pasa al estado de vapor a una presión preestablecida en cualquier punto de su masa líquida. Para todas las series de hidrocarburos homólogos, el punto de ebullición se incrementa con el número de átomos de carbono que conforman la molécula.

Generalmente, los aromáticos poseen puntos de ebullición más altos que los correspondientes nafténicos o parafínicos. En el caso de mezclas, a presión constante, existe un rango de temperaturas en el cual el vapor y el líquido coexisten en equilibrio. En este rango el límite inferior es la temperatura de burbuja y el superior el de rocío.

Fracciones con temperaturas de ebullición por debajo de los 200°C, se usan como combustibles de motores a ignición por bujías y se encuentran agrupadas en las denominadas naftas. En las mismas, no se admiten elevadas cantidades de hidrocarburos de alta volatilidad y los de alto punto de ebullición conllevan dificultades en la distribución de la mezcla en los cilindros. La fracción de ebullición comprendida entre los 180 y 300°C cumple requerimientos de iluminación y es designada como Kerosene. En éstos, no se admiten hidrocarburos de alta volatilidad por motivos de seguridad; los de peso molecular superior producen llamas humeantes, mientras que los hidrocarburos de altas viscosidades imposibilitan un flujo regular a través de las mechas de los artefactos. Desde el punto de

vista de la estabilidad térmica y el mejor poder antidetonante, los aromáticos son los elegidos para las naftas, no obstante un elevado contenido de éstos en el Kerosene produce llamas con hollín. El Kerosene no debe poseer tendencia a la formación de hollín, humo o cenizas al ser utilizado como combustible para turbinas de aviación.

La fracción comprendida entre los 270 y 350°C es el gasoil, la cual resulta adecuada como combustible de ignición por compresión (Diesel). En ésta es elemental la estabilidad térmica de los hidrocarburos, dado que en los motores diesel el gasoil se enciende por la elevada temperatura que se genera por la compresión. Por otro lado, los parafínicos existentes en este rango de ebullición, se solidifican a temperatura ambiente provocando taponamientos.

La viscosidad de esta fracción también es importante, dado que el combustible es atomizado dentro del cilindro, una alta viscosidad genera mala atomización y con ello un encendido defectuoso, mientras que si es demasiado baja, produce goteo además de incrementar el desgaste en el equipo inyector. La fracción restante del petróleo (>350°C) es denominada residuo "largo" y puede ser: parafínico: si predomina en su composición este tipo de hidrocarburos, o asfáltico: si predominan los nafténicos o aromáticos. Los parafínicos preferentemente isoparafínicos son aconsejables para la obtención de aceites lubricantes.

F- Viscosidad

La viscosidad es un parámetro que influye en la emisión de contaminantes porque determina las condiciones de la combustión. Existen tablas que reflejan la viscosidad de los distintos hidrocarburos puros, líquidos, vapor y de fracciones del petróleo, estando en este último caso en estrecha relación con el peso molecular y la estructura química. La magnitud de la viscosidad depende de la conformación química del crudo, de manera que a mayor proporción de fracciones ligeras, menor es la viscosidad. Este valor depende además de la temperatura ambiente, de forma que cuanto menor resulta ésta, más viscoso es un crudo.

G- Puntos de congelación

Determina la temperatura a la que un líquido se solidifica. En los hidrocarburos, este aumenta con el peso molecular, no cumpliéndose en todos los casos. En los parafínicos se cumple en las cadenas normales mientras las cadenas isomeradas poseen puntos de congelamiento más bajos. Por otro lado, los parafínicos isomerados de alta simetría tienen puntos de congelamiento superiores para el mismo

número de átomos de carbono en la molécula. De manera similar ocurre con los aromáticos. Se debe distinguir entre el punto de enturbamiento (cloud-point), en el cual se forman microcristales, y el punto de congelación inferior (pour point) en el que el líquido se hace pastoso y no fluye. El punto de congelación superior es la temperatura en la cual el hidrocarburo retorna a su estado fluido al recalentar el producto luego de una prolongada solidificación.

Este parámetro caracteriza de manera adecuada el contenido en parafinas de los aceites, constituyendo además un factor básico para determinar los límites de temperatura de los bombeos de los productos en invierno. No hay una regla general para prever el punto de congelación a partir de parámetros clásicos, tales como la densidad, $F_{C_{uop}}$ y el punto de anilina, debido que la composición de los destilados es muy compleja. En el Anexo II se presenta una tabla para los aceites (Tabla II.3), en donde se estima el valor del punto de congelación en función del factor de caracterización y del contenido en parafinas (Meyers, 2003).

En este estudio se utilizó petróleo proveniente del pozo LmS-30 de uno de los mayores yacimientos de petróleo de Argentina. Ubicado en la cuenca neuquina a 200 km al noroeste de la ciudad de Neuquén. Este campo posee tres reservorios principales de arena limpia. La profundidad medida donde se ubican los intervalos de producción varía de 1100 a 1300 metros. Toda la columna productiva de petróleo se divide en diez capas geológicas extendidas en un espesor bruto de 200 metros. Los depósitos menos profundos, de donde se extrajo el petróleo (~ 1100 metros de profundidad medida) representan el 60% de las reservas recuperables finales del campo y se compone de aceite de 33° API (Somaruga y col, 2005).

El petróleo fue filtrado con filtros de fibra de vidrio sin ligantes AP40, 47 mm de diámetro y 0,7 μm de tamaño de poro, a fin de ser utilizado en las experiencias.

3.3.2 Características de las fases acuosas

Como fase acuosa se utilizó agua destilada, soluciones salinas de NaCl, agua sintética de inyección y el agua del pozo LmS-30.

Para preparar las soluciones salinas se pesaron en balanza analítica (± 0.0001) 10 g y 130 g de NaCl (polvo anhidro 100%, Anedra) y se los disolvió en matraces de un litro con agua destilada, quedando soluciones de una concentración final de 10000 ppm y 130000 ppm respectivamente.

Para preparar el agua sintética de inyección se utilizó como referencia un análisis fisicoquímico (norma API RP 45, anexo) realizado al agua del pozo LmS-30 (Tabla 3.1). Se pesaron en balanza analítica las

siguientes sales: 6,1223 g de Na_2SO_4 (polvo anhidro 99,4%, J.T.Baker); 96,0579 g de NaCl (polvo anhidro 100%, Anedra); 6,5620 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100,2% dihidratado, Anedra) y 3,2611 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (escamas blancas delicuescentes, 102,49% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 48,04% MgCl_2 , Parafarm) y se los llevo a volumen de 1000 mL con agua destilada, quedando una solución de una concentración final de 130000 ppm de sales.

El agua del pozo LmS-30, con pH 6,87 medido con un peachimetro digital, fue filtrada al vacío (filtro de nitrato de celulosa Sartorius, tamaño de poro = 0,45 μm).

Tabla 3.1. Formulación del agua de producción LmS-30 (Reporte de Laboratorio API RP 45 – SKANEU)

IONES		mg/L	PM	moles lones	meq
Sodium	Na+	38394	23	1,66930435	1669,30435
Calcium	Ca++	1764	40,1	0,04399002	87,9800499
Magnesium	Mg++	389	24,3	0,01600823	32,0164609
Chlorides	Cl-	59498	35,5	1,70178689	1701,78689
Sulphates	SO4=	4125	96	0,04296875	85,9375

1789,30086 Suma Cationes

1787,72439 Suma Aniones

Sales	PM	Moles Sales	mg/L de Sal
Na2SO4	142	0,04296875	6101,5625
NaCL	58,5	1,64178863	96044,6348
CaCl2.2H2O	147	0,04399002	6466,53367
MgCl2.6H2O	203,3	0,01600823	3254,47325

3.4 Método batch estándar

3.4.1 Descripción del método

Uno de los métodos experimentales clásicos más usados para determinar el coeficiente de partición K de una gran cantidad de solutos entre dos fases líquidas, es el método directo batch (Berthold, 2004). Este método proporciona resultados seguros y confiables, pero tiene la desventaja que no permite trabajar en condiciones de reservorio, es decir presión y temperatura diferentes a las normales.

Para determinar el K se debe alcanzar el equilibrio entre todos sus componentes en interacción con el sistema bifásico, y se deben determinar las concentraciones de las sustancias disueltas en las dos fases.

Los valores de K determinados por este método, expresados en logaritmos, deben tener un rango de error de ($\pm 0,3$) unidades, no recomendándose errores mayores (OECD, 1989).

Este método ha sido utilizado en el caso de solutos débilmente ionizados pero preferentemente se recomienda para especies neutras, ya que la disociación o asociación de las moléculas disueltas producen desviaciones a la ley de Nernst. Dichas desviaciones se deben al hecho que el K se vuelve dependiente de la concentración de la solución debido a que el K está relacionado con la solubilidad del trazador en las dos fases inmiscibles. Debido a los múltiples equilibrios involucrados, este método de ensayo no debe ser utilizado en componentes ionizables sin aplicar una corrección. Hay que tener en cuenta que la mayoría de los ácidos y bases que existen en la naturaleza son débiles. Y en este caso se utilizan como trazadores particionables ésteres que reaccionan con el agua formando una solución amortiguadora. Por este motivo hay que tener en cuenta la importancia de este pH para el sistema y controlar su neutralidad (Atkins y Jones, 2009).

El método es simple, una pequeña cantidad de soluto es disuelto en ambas fases, acuosa y orgánica, donde el equilibrio de partición es alcanzado por agitación, las fases son separadas y se analiza la concentración del soluto en ambas fases o en el caso de analizar una sola fase, se aplica un balance sobre un sistema cerrado, conociendo la concentración inicial del trazador. La temperatura del ensayo debe mantenerse constante ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) y en el rango de los 20 a 25 $^{\circ}\text{C}$, ya que su dependencia con la temperatura tiene que ver con variaciones en la solubilidad del trazador en ambas fases.

Este método requiere de importantes precauciones a tener en cuenta como la pureza de los compuestos químicos, ya que impurezas en el solvente o en las muestras pueden llevar a errores en las mediciones de la concentración del soluto. Se recomienda que las dos fases inmiscibles estén a la temperatura del ensayo antes de agregar el soluto. El uso de solventes pre-saturados evita cualquier error por cambio en el volumen del solvente sobre el equilibrio.

La agitación de los solventes inmiscibles que están en contacto íntimo no debe ser violenta, para evitar la formación de emulsiones. La separación de fases se obtiene por diferencia de densidades y usualmente se utiliza el centrifugado, para acelerar la separación de pequeñas gotas. Si el ensayo es llevado a cabo en ampollas de decantación, se debe contar con un agitador adecuado o agitar a mano. Cuando se usa un tubo de centrifuga, un método recomendado es el de rotar el tubo rápidamente 180 $^{\circ}$ sobre su eje transversal así no queda aire atrapado entre las dos fases. La experiencia ha mostrado que 50 rotaciones son suficientes para establecer el equilibrio de partición, aunque lo recomendable son 100 rotaciones en 5 min.

Por lo general en este método se analizan las dos fases cuando la fase oleosa es una sustancia pura como octanol (Sangster, 1989). Esto debe ser realizado tomando una alícuota de cada una de las fases en cada tubo, para cada condición del ensayo y analizarlas mediante el procedimiento elegido (espectrofotometría, cromatografía gaseosa o HPLC). La cantidad total de sustancia presente en ambas fases debe ser calculada y comparada con la cantidad de sustancia originalmente introducida. Cuando se analiza solo una de las fases porque la otra es muy compleja, se realiza un balance de masa de trazador entre las fases.

En el caso que la partición se haya llevado a cabo en un tubo de centrifuga o de ensayo, la fase acuosa debe ser muestreada por un procedimiento que minimice el riesgo de incluir trazador de la fase oleosa, ya que la separación se logra por diferencia de densidad de los solventes y en este caso, la fase oleosa queda en la parte superior y la fase acuosa en la parte inferior, dificultando la toma de muestras. Para esto, una jeringa de vidrio con una aguja removible puede ser usada para muestrear la fase acuosa. La jeringa inicialmente debe ser parcialmente llenada con aire y el aire debe ser suavemente expulsado mientras se inyecta la aguja a través de la capa oleosa. Un volumen adecuado de la fase acuosa es retirado con la jeringa para ser analizada.

Para solutos volátiles este método no sería el más apropiado, porque consume mucho tiempo y la elevada presión de vapor del soluto hace que debamos considerar la cantidad de vapor que podría escapar de la ampolla de decantación o del recipiente que estemos utilizando, durante el muestreo previo al análisis de la concentración del trazador volátil. Para evitar pérdidas de material por volatilización la ampolla de decantación debe ser llenada casi por completo con las dos fases. Otros dispositivos fueron propuestos para este caso (Sangster, 1997).

3.4.2 Aplicación del método

Se realizaron ensayos en ampolla de decantación de vidrio de 250 mL y en tubos de vidrio cónicos de centrifuga de 10 mL. La fase oleosa y la fase acuosa con trazador se mezclaron en el recipiente a la temperatura del ensayo, que se mantuvo constante (± 1 °C) y luego se dejó en reposo el tiempo necesario para lograr que las fases se separen y lleguen al estado de saturación o equilibrio. Una vez logrado el equilibrio de partición, se realizaron muestreos por triplicado de la fase acuosa, extrayendo 2 mL en viales headspace de 20 mL para su posterior análisis cromatográfico por HS/GC/FID usando las curvas de calibración correspondientes.

Debido a que la separación de fases en las ampollas de decantación no siempre se logra fácilmente, se realizó el mismo ensayo por ambos métodos a iguales condiciones experimentales utilizando tubos de vidrio que permitieron lograr la separación mediante centrifugación.

En los ensayos realizados en tubos se utilizó un agitador. Para mantener constante la temperatura del ensayo, los tubos fueron colocados en un baño de agua termostatzado, durante una hora antes de la extracción de las muestras. Para lograr la separación de fases, se centrifugó durante 5 min a 1500 rpm, obteniendo dos fases bien separadas (Figura 3.2).



Figura 3.2. Separación de fases en tubos.

En los ensayos realizados en ampollas de decantación el mezclado y agitación fue manual; haciendo 100 rotaciones de 180° del eje transversal durante 5 minutos, dos veces. Luego las ampollas fueron colocadas en un horno a la temperatura de trabajo durante 1 hora para controlar que la temperatura sea constante durante todo el ensayo.



a) **Petróleo/agua de inyección.**



b) **Gasoil/agua de inyección**

Figura 3.3. Separación de fases en ampollas de decantación.

Para medir este parámetro durante los ensayos se colocó un termómetro al lado de las ampollas, así como también un manómetro para medir la presión atmosférica del laboratorio. Para la separación de

fases no se utilizó centrifugación, obteniéndose la separación en un tiempo más prolongado pero en general con los mismos resultados (Figura 3.3).

Para asegurar la reproducibilidad de los valores experimentales los ensayos se realizaron por duplicado, en distintos días y se llevaron a cabo bajo diferentes condiciones. A su vez se comprobó la repetitividad de las determinaciones midiendo la concentración del trazador de cada muestra por duplicado bajo iguales condiciones.

3.5 Método en flujo continuo

3.5.1 Métodos de análisis en flujo continuo

En las últimas décadas se han desarrollado nuevas metodologías analíticas, con el objetivo de realizar una vigilancia y control continuo de un gran número de parámetros que permiten obtener resultados fiables, seguros y económicos de un gran número de muestras en un corto lapso de tiempo. La automatización de los métodos analíticos permite obtener numerosas ventajas, tales como el incremento de la calidad de los análisis y la flexibilidad de los sistemas, lo que mejora la sensibilidad y selectividad en la determinación de los distintos parámetros, sin realizar grandes modificaciones en los instrumentos. Además, hace posible el almacenamiento de datos experimentales, de modo que pueden ser procesados en cualquier momento, reduce el tiempo de análisis, y libera al personal especializado de las labores más rutinarias (Valcárcel y Cárdenas, 2000; Skoog, 2001).

El desarrollo de técnicas de análisis en FC ha posibilitado la automatización parcial o total de los procesos analíticos. Generalmente se realiza la automatización parcial de un proceso, confiriendo esta característica a una o varias etapas, pero no a todas. La automatización total debe incluir todas las etapas que un análisis pueda requerir: toma de muestra, separación del analito, eliminación de interferencias, dilución o concentración en línea, medición del analito, tratamiento de los datos obtenidos, evaluación de resultados, toma de decisiones y cambios de estrategia para la medición (Valcárcel y Luque de Castro, 1988; Skoog, 2001).

El Análisis por Inyección en Flujo (FIA), desde su aparición en el año 1975 (Ruzicka y Hansen, 1975), se ha convertido en una excelente alternativa para el desarrollo de métodos de análisis debido a aspectos tales como su versatilidad, rapidez, precisión, simplicidad, facilidad de operación, y bajos costos (Ruzicka y Hansen, 1988; Valcárcel y Luque de Castro, 1984).

3.5.2 Descripción del método

Se construyó y puso en marcha un sistema de flujo continuo (FC) para particionar un trazador entre dos fases inmiscibles y posteriormente realizar la determinación de la concentración del mismo en ambas fases. El sistema, que se esquematiza en la Figura 3.4, está constituido por:

- Dos bombas impulsoras, una para la fase acuosa con trazador y la otra para la fase oleosa.
- Tubos de acero inoxidable que conectan todo el sistema.
- Un mezclador donde convergen ambas fases inmiscibles formando un flujo multi-segmentado que llega a un tubo de reacción.
- Un tubo de reacción de acero inoxidable helicoidal de 3 m de largo x 0,5 mm diámetro interno (DI).
- Un horno donde se introduce el tubo de reacción que permite regular la temperatura del ensayo.
- Una válvula reguladora de presión conectada a través de un tubo de acero inoxidable al tubo de reacción a la salida del horno.
- Un separador de fases de vidrio.

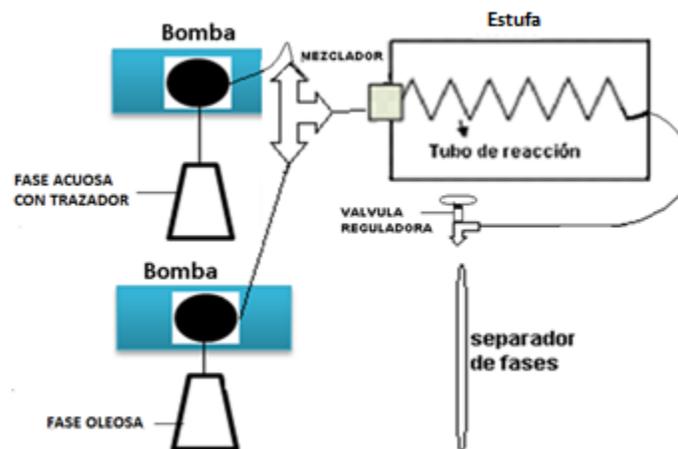


Figura 3.4. Esquema del dispositivo experimental de partición.

Mediante las bombas impulsoras se introducen dos corrientes que confluyen en un tubo conector T, una de ellas es la fase acuosa donde está disuelto el trazador y la otra es la fase oleosa; ambas corrientes forman un flujo multi-segmentado que ingresa al reactor donde ocurre la partición del trazador en cada segmento (Knaeppen et al., 1990; Bennett y col, 2003). En el extremo del reactor que sale del horno hay una válvula de micro-regulación que permite mantener la presión constante del sistema cerrado, para

que el flujo multi-segmentado sea regular. Las fracciones que se obtienen a la salida se separan en un separador de fases en continuo y se recogen en viales para su análisis (off-line) por cromatografía gaseosas. Para limpiar el equipo experimental luego de cada ensayo se utilizó tolueno (99,5%, Cicarelli) y agua destilada. En la Figura 3.5 se muestra una ilustración del sistema y a continuación se describen los principales aparatos e instrumentos que componen el mismo.



Figura 3.5. Dispositivo experimental de partición en flujo continuo

3.5.3 Instrumentos y Aparatos

3.5.3.1 Bombas Gilson modelo 307 (Cat. 36100002 Gilson)

Las bombas Gilson permiten trabajar bajo condiciones controladas de presión y flujo. Tiene un módulo dispensador de solventes con capacidad de trabajo en modo isocrático. Esto permite operar con variados volúmenes de dispensado y flujo desde 0,010 mL/min, utiliza cabezales intercambiables de acero inoxidable con sistema de lavado de pistón (SC y WSC) o de titanio con sistema de lavado de pistón (WTi). Incluye módulo nanométrico para control de presión y amortiguación de pulsos (Figura 3.6).

Las principales especificaciones y rangos de trabajo son:

Tipo: Bomba programable, con cabezal intercambiable de pistón simple y rápido movimiento de relleno.

Flujo: 0,010 a 10 mL/min.

Presión: 0.1 a 60 MPa (8700 psi)

Temperatura de operación: 0 a 40 °C para el módulo.

Materiales en contacto con el líquido: Acero inoxidable 316L, zafiro, rubí y PCTFE/HDPE

Pulsación residual: Típicamente menor al 1%.

Modos de operación: Flujo constante, volumen constante (dispensado) y secuencias programables en el tiempo.

Precisión y exactitud del flujo a 20 °C sobre todo el campo de trabajo: El coeficiente de variación es del 0.1% al 0.6% con soluciones o con solventes polares hidrofílicos y del 0.3 al 1% con solventes hidrocarbonados o clorados. El error máximo de exactitud es $\pm 1\%$. La compresibilidad del líquido está entre 0 y 999 Mbar⁻¹ y el tiempo de llenado entre 125 y 1000 milisegundos.



Figura 3.6. Bombas Gilson modelo 307

Modos de programación y control del sistema. La bomba 307 puede funcionar en diferentes modos:

- Modo flujo: volumen/tiempo.
- Modo dispensado: la bomba dispensa un determinado volumen constante, por ejemplo, una cierta cantidad de muestra en una corrida preparativa.
- Modo programa: permite programar en el tiempo gradientes de composición de solventes y eventos tales como operar los contactos a módulos externos u operar como controlador de otras bombas del sistema.

Parámetros ajustables:

- Tiempo: ajustable entre 10^{-2} y 10^{-4} minutos, con incrementos desde 0.01 a 1 minuto, dependiendo del rango usado.

- Puntos programables: hasta 25, incluyendo flujo y eventos externos.
- Flujo: ajustable en mL/min, desde 0.01 a 100% del máximo flujo.
- Eventos externos: 4 salidas para contacto con autosampler, integrador, colector de fracciones y detector (autocero), y una entrada para espera del inyector.
- Capacidad de programar: 999 veces un ciclo de corrida.
- Capacidad de memoria: 10 programas de usuario y 4 programas de seguridad.

Interfase con usuario: Display LCD de dos líneas y 48 caracteres. Teclado de comandos en el frente y mensajes de ayuda incorporados. Permite también ser controlada vía PC a través de Software UNIPOINT o TRILUTION LC de GILSON.

Interfase efectiva: Cuatro entradas y cuatro salidas programables.

Interfase digital: GSIOC (Gilson Input/Output Channel).

3.5.3.2 Cabezal de titanio 10 wti (Cat. 360551t Gilson)

Para utilizar en las bombas modelos 305, 306 y 307. Este cabezal es intercambiable, de titanio, biocompatible. Especialmente diseñado para ser utilizado con soluciones salinas de alta concentración (como por ej. soluciones tampones) ya que tiene dispositivo de lavado interno del cabezal independientemente de su funcionamiento. Con un conjunto de tubería de entrada, válvula de purga de baja presión, filtro, nuts, ferrules, tubería de titanio, agarradera de montaje, llave para cambio de sello y jeringa de purga.

Rango de volumen de trabajo: 0.050 a 10 mL/min

Rango de presión de trabajo: 0.1 a 60 MPa (8700 psi)

3.5.3.3 Cabezal 10 SC, 10 ml / min (Cat. 360520 Gilson)

Este cabezal se utiliza en las bombas Gilson modelos 305, 306 y 307. Son intercambiables, de acero inoxidable. Con un conjunto de tubería de entrada, válvula de purga de baja presión, filtros, tuercas, ferrules, tubería de acero inoxidable, agarradera de montaje, llave para cambio de sello y jeringa de purga de 10 mL.

Rango de volumen de trabajo: 0.050 a 10 mL/ min

Rango de presión de trabajo: 0.1 a 60 MPa (8700Psi)

3.5.3.4 Mezclador dinámico modelo 811-d (Cat. 3626111t Gilson)

El mezclador dinámico de titanio cumple la función de conectar las dos bombas Gilson (Figura 3.5). Cada bomba transporta una fase diferente, de esta manera al llegar al mezclador las fases acuosa y oleosa se ponen en contacto saliendo de manera segmentada por un único tubo de acero inoxidable hacia el tubo de reacción que se encuentra dentro del horno. Este mezclador puede ser utilizado para trabajos analíticos, ya que posee una cámara de mezclado de 1,5 mL y permite mezclar hasta 4 solventes a alta presión para perfiles de gradientes binarios, ternarios y cuaternarios.



Figura 3.7. Mezclador dinámico

3.5.3.5 Estufa Selec TC544A

Dentro de la estufa se colocó el tubo de reacción para poder controlar la temperatura de la reacción de partición. Las principales características y especificaciones se detallan a continuación.

Especificaciones:	Especificaciones de la entrada:
Display digital de 7 segmentos con indicadores LED: 1: salida 1 ON 2: salida 2 ON T: Autosintonía S: Temporizador 3 Teclas para ajuste digital	Señal de entrada: termocupla (J,K,T,R,S)/RTD (Pt 100) Tiempo de muestreo: 250 ms Filtro de entrada (FTC): 0,2 a 10,0 s Resolución: 0,1/1° para entrada TC/RTD (fijada 1° para entrada TC tipo R y S) Unidad de temperatura: °C /°F seleccionable Exactitud de la Indicación: para entradas TC: 0,25% de FS ± 1°; para entrada R y S: 0,5% de FS ± 2° (20 min de calentamiento para entrada TC); para entradas RTD: 0,1% de FS ±1°.

Especificaciones Funcionales:	
<p>Método de control</p> <p>1) Control PID con autosintonía</p> <p>2) Control ON-OFF</p> <p>3) Calor-Frío (con autosintonía)</p> <p>Banda proporcional (P): 1,0 a 400,0°</p> <p>Tiempo Integral (I): 0 a 9999 s</p> <p>Tiempo Derivativo (D): 0 a 9999 s</p> <p>Tiempo de ciclo: 0,1 a 99,9 s</p> <p>Amplitud de Histéresis: 0,1 a 99,9°</p> <p>Temporizador: 0 a 999 min</p> <p>Valor de Reajuste Manual: -19,9 a 19,9°</p>	<p>PID Frío-Calor</p> <p>Método de control: PID</p> <p>Banda proporcional-Frío: 0,0 a 400,0°</p> <p>Tiempo de ciclo-frío: 0,1 a 99,9 s</p> <p>Banda Muerta: SPLL a SPHL (programable)</p> <p>Salida de control (Relay ó SSR seleccionable por el usuario)</p> <p>Control Relay 1 (SPDT)(para TC544A: Contacto SPST), 5 A resistivo@250V CA/30V CC</p> <p>Control Relay 2 (SPDT)(para TC544A: Contacto SPST), 5 A resistivo@250V CA/30V CC</p>
<p>Opcional: Salida SSR (Pulso de Voltaje): 12 VCC, 20 mA</p> <p>Suministro de voltaje: 85 a 270 VCA/CC (CA: 50 a 60 Hz)</p> <p>Consumo de Energía: 6 VA max @230 VCA</p> <p>Temperatura de operación: 0 a 50°C; De almacenamiento: -20 a 75°C</p> <p>Humedad (no-condensada): 95% RH</p>	

3.5.3.6 Tubo de reacción

El tubo reactor se encuentra dentro de la estufa, es de acero inoxidable de 3 metros de largo por 0,5 mm de diámetro interno (Figura 3.6). Está enrollado helicoidalmente, soportando altas temperaturas y presiones. Está conectado al mezclador por uno de los extremos y por el otro a la válvula reguladora, haciendo de columna tubular abierta por donde circula el flujo multi-segmentado regular a temperatura y presión controladas.

En el reactor ocurre la partición del trazador, por lo tanto, el enrollamiento helicoidal además de ocupar menos espacio, favorece el movimiento del flujo radial y axial. Dentro del reactor se forman los segmentos de las fases acuosa y petróleo, el trazador está disuelto en la fase acuosa y durante el camino que recorren dentro del reactor, debe producirse el pasaje del trazador hacia la fase oleosa, por consiguiente el hecho de utilizar un reactor de acero inoxidable facilita dicho pasaje, pues la fase oleosa forma una capa muy fina sobre las paredes del reactor, aumentando de esta manera la superficie de contacto entre ambas fases.



Figura 3.8. Tubo reactor de acero inoxidable

3.5.3.7 Válvula micro-reguladora de presión Whitey

La válvula micro-reguladora de presión permite controlar la presión del sistema cerrado manteniéndola constante (Figura 3.9). Todo el sistema se encuentra auto contenido, es decir que no necesita conexiones externas a la válvula utilizada para su operación, únicamente el fluido circulante por la cañería donde esté instalada.



Figura 3.9. Válvula de micro-regulación.

3.5.3.8 Separador de fases

Como separador de fases se utilizaron unas buretas de vidrio de 5 y 20 mL, con robinete de plástico, donde se produce la separación de fases por diferencia de densidades.



Figura 3.10. Separador de fases

Al quedando el petróleo en la parte superior y el agua en la parte inferior, se puede muestrear sin dificultad directamente en viales headspace para su análisis posterior, primero la fase acuosa y luego la oleosa (Figura 3.10).

3.5.4 Optimización del sistema de flujo

La optimización del sistema continuo se basa en la observación de los segmentos entre las dos fases regulando las velocidades de flujo correspondientes a ambas bombas impulsoras. Dicha segmentación se logró gracias a las dos bombas Gilson de alta presión, con cabezales de acero inoxidable capaces de soportar la corrosión producida por el petróleo y el agua salina. Cada bomba impulsa el fluido con un caudal regular de 0,5 mL/min, que fluye a lo largo de un tubo de acero inoxidable de 0,5 mm de diámetro interno, produciéndose un flujo laminar. Cuando ambos fluidos llegan al mezclador, se produce su segmentación por ser líquidos inmiscibles, saliendo de éste un flujo segmentado regular con un caudal de 1,0 mL/min. Para la observación de la multisegmentación regular, se realizaron experimentos preliminares utilizando un tubo de teflón, en lugar del reactor de acero inoxidable, solo para visualizar los segmentos (Figura 3.11). En el primer ensayo se utilizó como trazador la rodamina, que al ser fucsia permitió la visualización de los segmentos agua con rodamina-gasoil. Luego se reemplazó el trazador rodamina por AcEt en la fase acuosa con una alta salinidad observando un segmento blanco bien diferenciado del segmento gasoil amarillo. Dichos segmentos individuales, de gasoil y agua salina con trazador, midieron alrededor de 1 cm de largo, lo que permitió alcanzar una alta frecuencia de muestreo y un equilibrio entre las fases.



3.6 Métodos e Instrumentos de medición

Para cuantificar las muestras extraídas se utilizó un cromatógrafo de gases (GC) Agilent 7890A con un detector de ionización de llama (FID) y un muestreador headspace (HS) Agilent 7697A (Figura 3.12).



Figura 3.12. Sistema de detección por headspace acoplado a cromatógrafo gaseoso con detector FID.

Los primeros ensayos se realizaron en una matriz de agua destilada y las muestras fueron inyectadas de manera directa. Pero cuando se cambió la matriz por agua salina y agua de inyección, se tuvo que pensar en la manera de medir por CG sin afectar el sistema cromatográfico, debido a las sales de la matriz. La inyección directa de estas sales causa que estos componentes no volátiles queden fuertemente retenidos y puedan acumularse hasta causar interferencias con los analitos de interés, en este caso con los trazadores. Los problemas se ven reflejados en menores áreas, picos con cola, formación de productos de degradación volátiles, sangrado de la columna y un mayor número y tamaño de picos desconocidos.

De ingresar al cromatógrafo una gran cantidad de compuestos extraños puede comprometer las prestaciones del instrumento lo que obligaría a la sustitución del inserto del inyector, la eliminación de parte de la columna, de la pre-columna si está instalada y, eventualmente, el cambio de la columna analítica.

Para evitar todo esto es recomendable realizar un tratamiento previo a las muestras. Alguno de los tratamientos que permiten inyecciones más limpias son la derivatización, extracción o filtrado que separan o eliminan los compuestos no deseados, pero a costa de una mayor manipulación de la muestra, a veces con reactivos tóxicos o peligrosos, obteniéndose menores recuperaciones y reproducibilidades. Debido a esto es que se eligió el muestreo por headspace (HS), ya que evita que los

residuos no volátiles de la muestra entren en el cromatógrafo de gases manteniéndolos en un vial y transfiriendo los componentes volátiles al inyector y columna.

En este caso, las muestras en solución acuosa, tanto destilada como salina, así como las muestras de FE en octanol no requirieron un tratamiento previo al headspace.

3.6.1 Muestreador Headspace Agilent 7697A

La técnica de análisis de espacio de cabeza o “Headspace” (HS) ayuda a determinar indirectamente la presencia de compuestos volátiles en muestras tanto sólidas como líquidas. Para llevar a cabo el análisis HS, es necesario que la muestra se encuentre en un sistema cerrado con su fase vapor. El vapor de la muestra debe estar en equilibrio termodinámico con el líquido para que este análisis sea repetitivo.

Esta técnica ofrece ventajas significativas en relación con otras similares. Una de esas ventajas, por ejemplo, es que la técnica de análisis HS se realiza directamente sobre la muestra en su fase de vapor, por lo que ya no es necesario vaporizarla en el equipo de medición para analizarla. También se obtienen mejores resultados en las separaciones cromatográficas a diferencia del método de cromatografía de gases convencional.

Esta técnica basada en la extracción de los compuestos volátiles de la muestra se la puede dividir en dos métodos, el HS Estático y el HS Dinámico. En HS Estático los analitos pasan a la fase gas mediante procedimientos térmicos y químicos mientras que en HS Dinámico los analitos se eliminan dinámicamente por purga mediante un gas inerte.

Ambas técnicas son eficaces y versátiles, ya que la mayoría de las muestras pueden analizarse con cualquiera de las dos técnicas y la elección de una u otra depende de las regulaciones existentes. Por ejemplo el análisis de componentes orgánicos volátiles (VOC's) en intermedios farmacéuticos se efectúa por HS Estático según United States Pharmacopeia National Formulary o métodos similares Europeos, mientras que la determinación de VOC's en agua potable se efectúa por HS Dinámico según USEPA Method 524.2.(www.agilent.com).

3.6.1.1 Método Headspace dinámico

En el método HS Dinámico la muestra se mantiene en un recipiente por el que se hace pasar un gas inerte, generalmente gas portador, durante el período de muestreo. Los compuestos orgánicos volátiles purgados de la muestra se retienen en una trampa de adsorción o se condensan en una trampa fría, de donde posteriormente se desorben térmicamente y pasan a la columna cromatográfica (Figura 3.13).

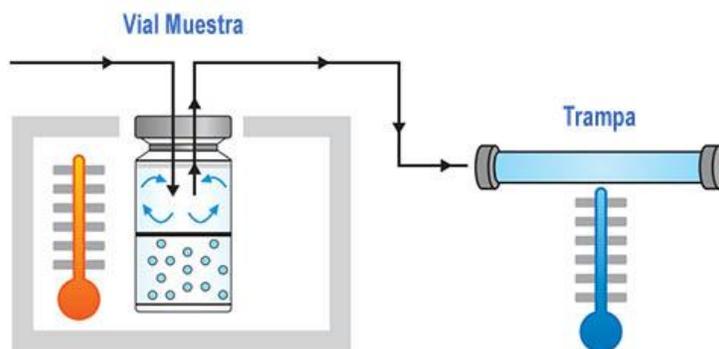


Figura 3.13. Diagrama del funcionamiento básico del Método headspace dinámico.

El HS Dinámico es la base de los análisis por Purga y Trampa de compuestos volátiles (VOC's) en agua. Mediante el método dinámico se obtiene una mayor sensibilidad, ofrece hasta 100X de incremento en sensibilidad frente a las técnicas convencionales de Espacio de Cabeza, mediante la purga constante de los compuestos volátiles de la muestra termostatzada y su enriquecimiento en la trampa adsorbente. Mediante el uso de la combinación adecuada de temperatura y naturaleza del adsorbente, se consigue la concentración eficiente de analitos a nivel de trazas en un amplio rango de volatilidad (Guadayol et al., 1997).

3.6.1.2 Método Headspace Estático

En términos generales, el análisis HS Estático se utiliza tanto para el análisis como para la concentración de compuestos orgánicos volátiles. En este caso la muestra se encuentra contenida en un vial sellado y herméticamente cerrado de 6, 10 o 20 mL mediante una cápsula o tapón y una membrana adecuada que, generalmente, es de silicona con una lámina de PTFE. El vial y la muestra se mantienen en condiciones de temperatura controlada para permitir que los compuestos volátiles (VOC's) pasen de la fase sólida o líquida a la fase gas del vial. La fase gaseosa del vial que, obviamente, no se llena del todo con la muestra, es lo que se denomina Espacio de Cabeza. Una vez que una parte de la fracción volátil pasa a la fase gaseosa, se transfiere una parte de la misma a la columna cromatográfica.

Este método requiere de un tiempo de incubación y temperatura constante para que la concentración de los analitos volátiles se mantenga estable y alcance un equilibrio antes de la extracción y transferencia. En muestras sólidas o polímeros resulta difícil alcanzar un estado de equilibrio, por

consiguiente se efectúan etapas de extracción y análisis múltiples, uno por etapa, o se acumulan los productos extraídos en una trampa seguida de desorción y un análisis único.

3.6.1.3 El equilibrio en el espacio de cabeza

El equilibrio estático que se crea en el vial headspace afecta directamente la transferencia de los compuestos orgánicos volátiles hacia la columna. En este equilibrio hay que tener en cuenta el volumen de la fase líquida (V_l) y de la fase gaseosa (V_g), la concentración de los trazadores en ambas fases (C_l y C_g) y la migración de los trazadores entre las dos fases. La concentración del trazador en la fase gaseosa es la cantidad medida en el análisis por cromatografía gaseosa. Para determinar la concentración inicial del trazador (C_0), hay que considerar la constante de distribución gas-líquido en condiciones de equilibrio (K_{eq}), definida como la relación de las concentraciones del trazador en la fase líquida sobre la fase gaseosa. El K_{eq} del trazador depende de la temperatura y de la naturaleza química de la fase líquida, en relación con los trazadores. En este caso K_{eq} normalmente disminuye al aumentar la temperatura, debido a un aumento de la concentración del trazador en la fase gaseosa, y además K_{eq} aumenta cuando los trazadores son más solubles en la fase acuosa. La relación de los volúmenes de la fase gaseosa frente a la fase líquida (r_v) tiene un papel secundario pero muy importante en la determinación de las concentraciones del trazador en las dos fases en equilibrio:

$$r_v = \frac{V_g}{V_l} \quad (3.2)$$

De esta manera se puede demostrar que la concentración inicial del trazador en la fase líquida está relacionada con su concentración en la fase gaseosa, K_{eq} y la relación de volúmenes de cada fase por la siguiente ecuación, denominada a veces como Ecuación de Espacio de Cabeza:

$$C_0 = C_g(K_{eq} + r_v) \quad (3.3)$$

donde se puede notar que la *suma* de K_{eq} y r_v controla las concentraciones en fase gaseosa y líquida de manera conjunta.

En HS Estático resulta imprescindible el control de K_{eq} y r_v mediante un estricto control de la temperatura, del volumen y preparación de la muestra, para mantener esencialmente constantes los dos parámetros a lo largo de una serie de análisis y efectuar una fácil calibración mediante métodos de Adición Estándar y de Estándar Externo. K_{eq} y r_v son parte del coeficiente de calibración instrumental para cada analito, además de otros factores como el volumen de gas transferido a la columna y el factor de respuesta del detector.

La concentración de equilibrio en la fase gaseosa del espacio de cabeza, medida por el GC, puede derivarse de la ecuación anterior:

$$C_g = \frac{C_0}{(K_{eq} + r_v)} \quad (3.4)$$

Cuando la suma de K_{eq} y r_v disminuye, la concentración en la fase gaseosa aumenta. K_{eq} es función de la temperatura y de las características químicas del sistema cerrado del vial, y r_v es función de los volúmenes de muestra líquida y gaseosa en el vial. Por lo tanto, diferentes situaciones de esos factores afectan tanto el tamaño de los picos cromatográficos como su repetibilidad para un trazador muy soluble en agua, como es el caso de los alcoholes: metanol, n-propanol y etanol, y otros mucho menos soluble como los ésteres, acetato de etilo y formiato de etilo o prácticamente insolubles en agua como el hexano, benceno, decano, etc.

3.6.1.4. Efecto de la temperatura

La constante de equilibrio K_{eq} de los trazadores en agua depende de la temperatura. Aplicando la ley de Raoult, considerando una solución acuosa a dilución infinita y comportamiento de gas ideal de la fase gaseosa, K_{eq} se puede estimar como:

$$K_{eq} = \frac{C_l}{C_g} = \frac{\rho_a R T}{M_a \gamma^\infty P^0(T)} \quad (3.5)$$

donde ρ_a y M_a representan la densidad y el peso molecular del agua, R la constante de los gases, γ^∞ el coeficiente de actividad a dilución infinita y $P^0(T)$ la presión de vapor del trazador a la temperatura T .

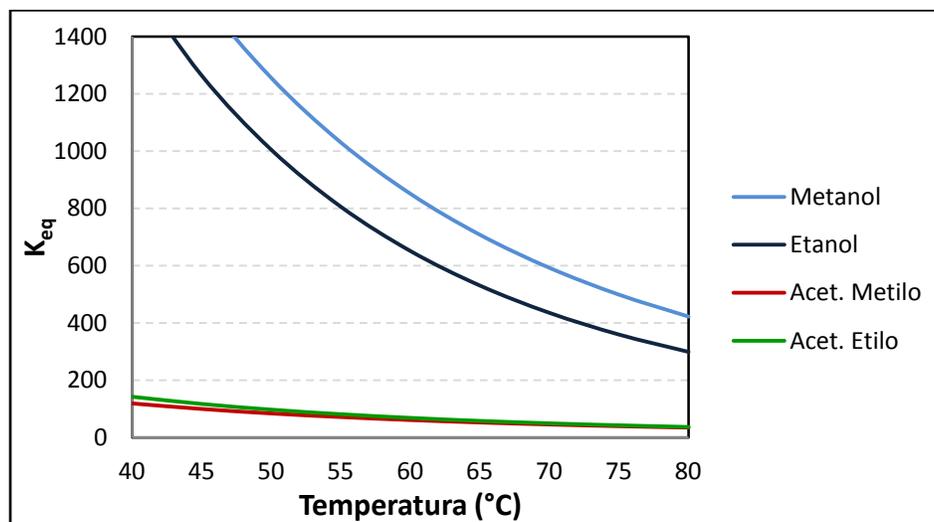


Figura 3.14. Efecto de la Temperatura sobre el K_{eq} para el sistema líquido/gas.

A partir de los coeficientes de la ecuación de Antoine para el cálculo de las presiones de vapor (Anexo III - Tabla III.1) y la estimación del coeficiente de actividad a dilución infinita discutido en la sección 2.2.1 se puede evaluar la variación de K_{eq} con la temperatura.

En la Figura 3.14 se muestra esta funcionalidad en el rango de temperaturas entre 40 y 80 °C para los compuestos de interés (Anexo III - Tabla III.2). A los fines comparativos se considera el acetato de metilo, un compuesto de características similares, ya que no se ha encontrado suficiente información sobre el formiato de etilo.

En la Figura 3.14 se observa que el K_{eq} del etanol y metanol en agua es fuertemente dependiente de la temperatura, con valores entre 299 y 1603 para el etanol y 422 y 1907 para el metanol en el rango de temperaturas entre 40-80 °C. A diferencia de los acetatos donde los valores de K_{eq} son aproximadamente un orden de magnitud menor y su variación con la temperatura también es mucho menor para el mismo rango. Si comparamos estos compuestos solubles y semisolubles con otros relativamente insolubles como el n-hexano, se observa que el K_{eq} varía con la temperatura en una magnitud relativa similar al etanol, pero los valores absolutos son mucho menores, entre 0.01 y 0.15 para el mismo rango de temperatura.

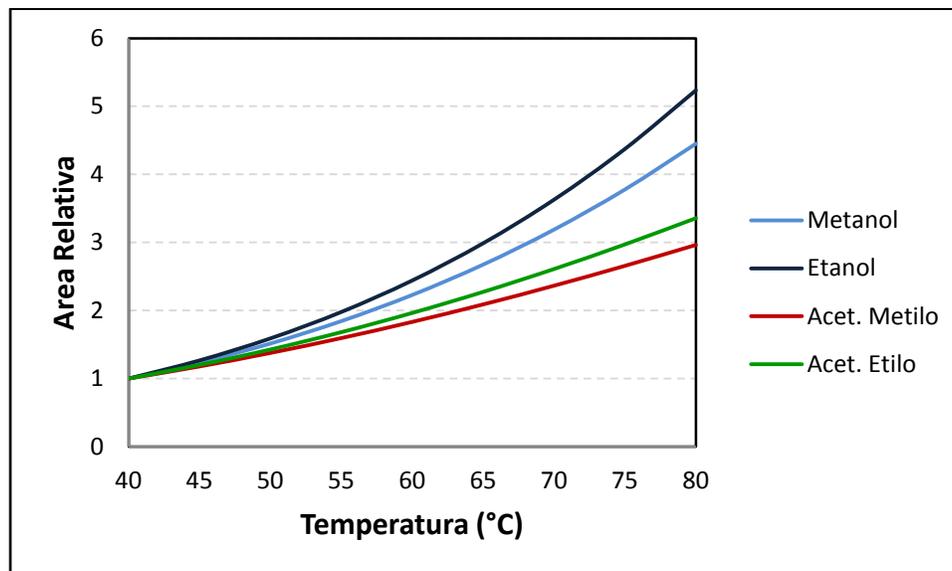


Figura 3.15. Área Relativa en función de la temperatura.

Para compuestos con una alta solubilidad en la fase líquida como el etanol en agua, donde $K_{eq} \gg r_v$, el K_{eq} controla la concentración en la fase gaseosa según la ecuación 3.3, de tal manera que pequeños cambios en la temperatura del vial causan grandes cambios en la concentración en la fase gaseosa y en

el área de los picos. En la Figura 3.15 se muestra los cambios en el área relativa de los picos al aumentar la temperatura de los sistemas trazador-agua para los mismos compuestos y volúmenes constantes de fase líquida en el vial ($r_v=9$), donde el mayor incremento de 5,24X lo sufre el etanol pasando de 40 a 80 °C, le sigue el metanol y luego los acetatos (Anexo III - Tabla III.3).

Para compuestos muy solubles como el etanol las áreas de los picos son muy sensibles a pequeños cambios de temperatura, un incremento del 5°C aumentará el área del etanol en casi un 5% para temperaturas menores a 45°C, y desde un 7% hasta un 11% dentro del rango de 50 a 80°C. El metanol tiene un comportamiento similar a diferencia de los acetatos donde el área aumentará en un 2 a 3% por cada 5°C de incremento dentro del mismo rango de temperaturas. Inversamente para compuestos de baja solubilidad como el n-hexano donde $K_{eq} \ll r_v$, la influencia de K_{eq} es pequeña y los cambios de temperatura tienen poco efecto.

3.6.1.5 Efecto del volumen de muestra

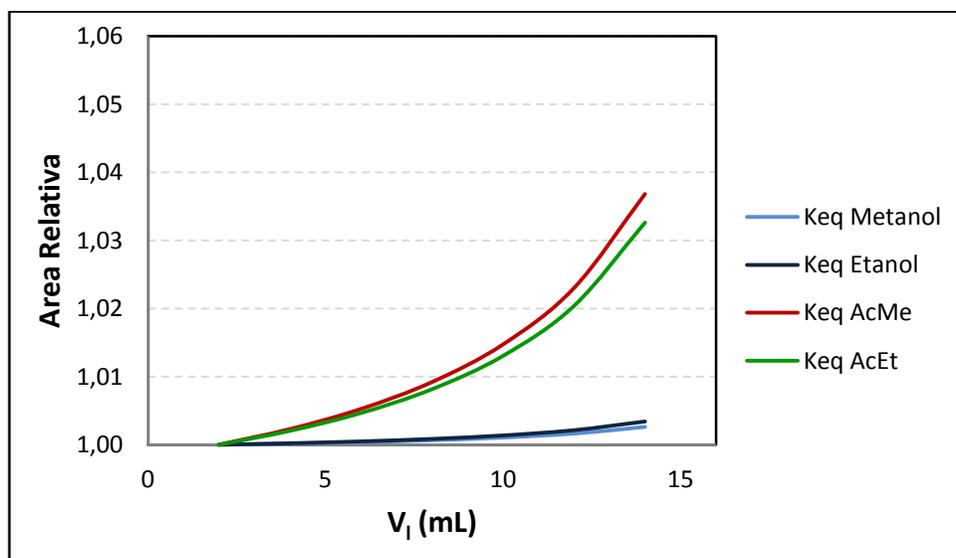


Figura 3.16. Área Relativa en función del Volumen de Muestra.

El volumen de la fase líquida tiene una fuerte influencia en la concentración en la fase gaseosa, si el compuesto es semi y/o poco soluble (ver ecuación 3.2). En el caso de los acetatos, donde la $K_{eq} \approx 60-68$ a 60°C, resulta que $r_v < K_{eq}$ en un amplio rango de volúmenes de muestra, por lo tanto, cambios en el volumen de la muestra afectará levemente la concentración del soluto en la fase gas (Anexo III - Tabla III.4). La Figura 3.16 muestra un incremento relativo de 1.013X para el acetato de etilo y de 1,015X para el acetato de metilo al pasar de un volumen de muestra de 2 a 10 mL en un vial de 20 mL, a una

temperatura constante de 60 °C. Para compuestos como el n-hexano, donde $K_{eq} \approx 0.04$ a 60 °C el incremento relativo será mucho mayor que en lo acetatos; Por ejemplo, un incremento de 0.2 mL causará un aumento de las áreas de un 5%. En cambio para los alcoholes, donde $r_v \ll K_{eq}$, un incremento de 10 mL causará un aumento del orden del 0,2%.

Para el sistema metanol o etanol/agua, donde $K_{eq} \approx 850,89$ y $651,25$ a 60 °C respectivamente, los cambios en la comparativamente pequeña relación de fases no tienen prácticamente influencia en la concentración de la fase gaseosa. La Figura 3.16 muestra una línea prácticamente recta de las áreas del metanol y etanol entre 2 y 10 mL de volumen de muestra, donde el área aumenta únicamente un 0.1%. El efecto de un incremento de 0.2 mL es despreciable.

3.6.1.6 Optimización del método

Para optimizar el método hay que tener en cuenta que, como se discutió en la sección anterior, las áreas de los picos cromatográficos en análisis por HS dependen de la temperatura y el volumen de muestra. Como en un sistema de Espacio de Cabeza la sensibilidad depende tanto de las solubilidades como de las relaciones de fase de los trazadores, la sensibilidad puede aumentarse reduciendo tanto K_{eq} como r_v .

En técnicas de inyección directas, mayor cantidad de muestra produce picos más grandes para todos los compuestos en proporciones iguales, pero en HS no es así, este efecto es parcial. Si se analiza la Figura 3.16 se puede observar que para el metanol y etanol las áreas relativas se mantienen prácticamente constantes, a distintos volúmenes de muestra para la misma concentración, pero para los acetatos a mayor volumen de muestra, mayor área relativa. Por lo tanto, para trazadores muy solubles que tiene un alto valor de K_{eq} , el volumen de muestra no modificará las áreas.

Los muestreadores HS tienen viales de distinta capacidad y un límite en el volumen de llenado impuesto por la posición de la aguja de muestreo, ya que resulta imperativo evitar cualquier posibilidad de que haya contacto con la fase líquida que contaminará la aguja y causará contaminaciones cruzadas.

Una mayor temperatura de termostatación tiene una fuerte influencia en la constante de partición y pueden usarse para aumentar la sensibilidad, con algunos límites, para compuestos solubles.

La presión de vapor del agua aumenta exponencialmente con la temperatura, al igual que otros solventes comunes. Si se usa una temperatura muy alta se puede producir una explosión del vial (excepto si se usan cápsulas con válvula de sobrepresión), además algunas muestras pueden empezar a descomponerse a mayores temperaturas con resultados analíticos muy malos. La presión de vapor de

los alcoholes y ésteres a 25°C es alta, a diferencia de los hidrocarburos bencénicos ó aromáticos y parafínicos (alcanos). A pesar de que un aumento en la temperatura aumente la sensibilidad de los trazadores solubles, sería recomendable utilizar temperaturas moderadas de entre 40 a 50°C.

Como alternativa al aumento de temperatura de muestras acuosas, la adición de una sal como NaCl o K_2CO_3 desplazará la partición de los compuestos muy solubles hacia la fase gaseosa. En general hace falta una gran cantidad de sal para obtener un efecto significativo en muestras acuosas, del orden de 20-50% P/V. La sal puede ser una fuente de interferencia si no se trata a alta temperatura y no se mantiene en viales convenientemente sellados para evitar la pérdida del compuesto orgánico volátil hacia el medio ambiente. Por lo tanto, si se agrega sal a la solución con trazadores solubles se contribuye a desplazar la partición de estos a la fase gaseosa, disminuyendo los valores de K_{eq} y aumentando de esta manera su sensibilidad (Skoog, 2001; Atkins y Jones, 2009).

Mientras que los efectos de la temperatura dominan los compuestos altamente solubles, los efectos del volumen dominan a los menos solubles. Los trazadores con solubilidades intermedias pueden experimentar un efecto mixto tanto del volumen como de la temperatura. Por lo tanto, es muy importante que tanto el volumen del vial como de la muestra líquida sea lo más precisa y repetitiva a fin de obtener la máxima repetibilidad en los resultados.

Los muestreadores modernos para HS, como el que se usó en este caso, tienen una excelente regulación de la temperatura de termostatación, lo que resulta en una gran precisión, estabilidad y consistencia.

El uso del tipo de vial adecuado también es extremadamente importante respecto a la temperatura, pues los que ajustan mal no sólo tendrán temperaturas variables de incubaciones sino que además no se calentarán a la misma velocidad, con lo que resultará afectado el tiempo de termostatación. Viales no adecuados pueden romperse en la zona calefaccionada, con la consiguiente pérdida de operatividad durante la resolución del análisis.

3.6.1.7 Instrumentación

Las tres técnicas más utilizadas para la transferencia de muestra en un método estático HS son:

- Jeringa para gases
- Compensación de presión
- Bucle a presión

La técnica que se utilizó en este trabajo para las muestras acuosas con trazador fue la inyección con Bucle a presión (Figura 3.17), que permite obtener resultados con un elevado grado de repetibilidad. El sistema con bucle a presión usa una cantidad de muestra conocida y una válvula de seis vías. En nuestro caso el sistema tiene un muestreador que toma la muestra desde la bandeja, la lleva hasta la entrada del horno HS donde se termostatiza el vial hasta que la muestra alcanza el equilibrio y con gas helio se presuriza el vial mediante la válvula de seis vías (etapa 1). Luego la válvula gira para permitir que el bucle se llene con la muestra (etapa 2). Por último, la válvula vuelve a girar y mediante el flujo del gas de transporte (Carrier: nitrógeno), la muestra que estaba contenida en el bucle (loop) pasa a la línea de transferencia y de ahí a la columna CG (etapa 3).

Una de las ventajas de esta técnica es que el bucle puede termostatizarse a altas temperaturas para limitar la adsorción de compuestos de altos pesos moleculares y sensibles. El volumen fijo del bucle permite mejorar la reproducibilidad entre determinaciones. Una desventaja de la técnica es la posible contaminación cruzada con muestras anteriores que pueden producir picos fantasmas. Esto se evita limpiando el bucle y la columna luego de cada corrida, con gas nitrógeno durante 4 min a 200 °C. Además, se utilizaron patrones y muestras en la misma matriz.

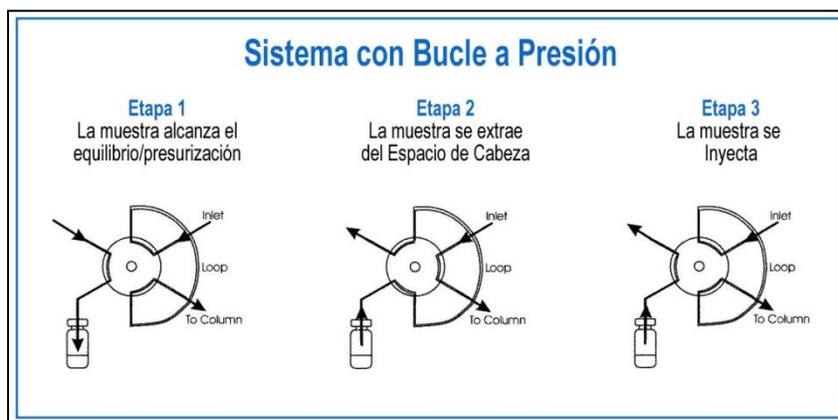


Figura 3.17. Inyección con Bucle a presión.

El muestreador Headspace Agilent 7697A utilizado en este trabajo (Figura 3.18) tiene capacidad para 111 viales. Puede ser controlado por un teclado que viene incorporado o por medio de un sistema de datos externos. Incluye a bordo los sistemas de comunicación EPC, LAN and APG; 1mL de bucle (loop) y 3 bandejas removibles donde se pueden colocar 36 viales (racks). El gas transportador está en el módulo EPC. Posee un tubo enrollado de cobre de 1/8in x 0,065in, de 50 Ft. También tiene un sistema de control de datos MSD (Agilent 7697A Headspace Control MSD Data System).

Los parámetros headspace utilizados para la inyección de las muestras fueron:

- El vial se presuriza con gas Helio a 15 psi
- El gas de transporte (carrier) es Nitrógeno,
- Horno HS a 80 °C,
- Bucle de 1 mL a 115 °C,
- Línea de transferencia de 0,53 mm de sílice fundido a 125 °C,
- Viales de 20 mL, los cuales no superaron el volumen de llenado de 10 mL.

Se desarrollo esta técnica para cuantificar las muestras teniendo en cuenta la matriz acuosa. Cuando se trabaja con HS en agua se tiene vapor de agua circulando y arrastre por vapor de componentes más pesados; por lo tanto, es conveniente que el bucle y la temperatura estén por arriba de 100 °C para evitar que el vapor de agua y sus arrastres (matriz salina) queden por condensación en el paso de muestra, lo que puede perjudicar la columna CG. Hay que evitar una temperatura muy alta de horno para que no ingrese una enorme cantidad de vapor al sistema.



Figura 3.18. Muestreador Headspace Agilent 7697A

3.6.2 Cromatógrafo Gaseoso (CG)

La cromatografía es la separación de una mezcla de compuestos en sus componentes individuales. Se requieren tres pasos principales en la separación y la identificación de los componentes de una mezcla mediante un CG:

1. Inyectar una muestra en el CG.

2. Separar la muestra en componentes individuales (se realiza dentro de la columna).

3. Detectar qué compuestos había en la muestra (se realiza en el detector).

La principal limitación se encuentra en la labilidad térmica de los solutos los cuales deben ser estables a la temperatura requerida para su volatilización, de allí la importancia de la temperatura en esta técnica.

El proceso de ionización que se da en la llama es complejo, pero se puede aproximar el número de iones producidos al número de átomos de carbono transformados en la llama. Esto hace que sea un detector sensible a la masa (al número de átomos de carbono que salen de la columna) más que a la concentración, por lo tanto, no le afectan demasiado los cambios en el flujo de salida.

Cromatógrafo CG

Horno a 40 °C (setpoint) por 4min (hold time)

Programa: 5 °C/min a 47,5 °C por 0 min, luego 15 °C/min a 110 °C por 2 min

Tiempo de corrida: 11,667 min, 4 min de post run a 180 °C

Tiempo de equilibrio: 0,5 min

Temperatura máxima: 250 °C



Columna

Phenomenx DB-WaxDB-Wax Polyethylene Glyco 260°C: 30 m x 250µm x 0,25 µm

Detector FID

Temperatura: 40 °C (inicia)

Combustión: aire sintético y gas H₂

Gas de transporte: N₂

El detector de ionización de llama (FID) es uno de los detectores más usados y versátiles en cromatografía de gases. Básicamente es un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno. Inmediatamente, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una llama de alta temperatura. La mayoría de los compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial de unos centenares de voltios entre la parte inferior del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama. La corriente generada es baja (del orden de los 10⁻¹² A), por lo tanto debe ser

amplificada mediante un amplificador de alta impedancia. Se aplica a compuestos orgánicos pero es poco sensible a grupos como carbonilo, aminas, alcoholes y halógenos. El detector es insensible a gases no combustibles como H_2O , CO_2 , SO_2 y NO_x . Este hecho, más que limitar el ámbito de aplicación de este detector, permite el análisis de muestras contaminadas con alguno de los compuestos mencionados. Las ventajas de este detector son su elevada sensibilidad (del orden de 10^{-13} g/s), el amplio intervalo lineal de respuesta (10^7 unidades), el bajo ruido de fondo (elevada relación señal/ruido) y el bajo mantenimiento. Su desventaja es que destruye la muestra (la piroliza).

Como se mencionó previamente, en este trabajo se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 7890A con un detector FID. Los principales parámetros de operación se listan a continuación.

A modo de ejemplo, en la Figura 4.19 se muestra un cromatograma típico donde se puede observar una muy buena separación de los componentes de interés y resolución de los picos.

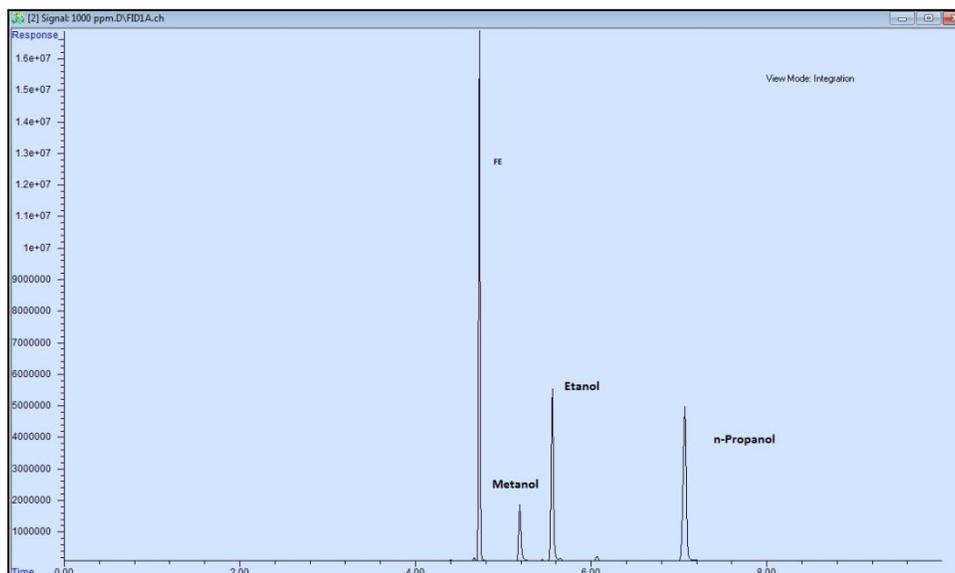


Figura 3.19. Cromatograma típico de los trazadores.

3.7 Curvas de calibración

Para la cuantificación se realizaron las curvas de calibración de los trazadores en las distintas fases acuosas y en octanol. Se prepararon soluciones patrones del trazador en el solvente y se obtuvieron distintas concentraciones por dilución. Para la preparación de las soluciones y diluciones se utilizaron jeringas Agilent de 1000 μL , 500 μL , 250 μL y 50 μL . Se colocó una fracción de cada dilución en viales headspace para su posterior medición por HS/GC/FID. Todas las determinaciones cromatográficas se

realizaron por triplicado. Los datos fueron correlacionados por regresión lineal utilizando la aplicación de Microsoft Excel para obtener las curvas de calibración de cada componente en cada fase.

3.7.1 FE en agua destilada

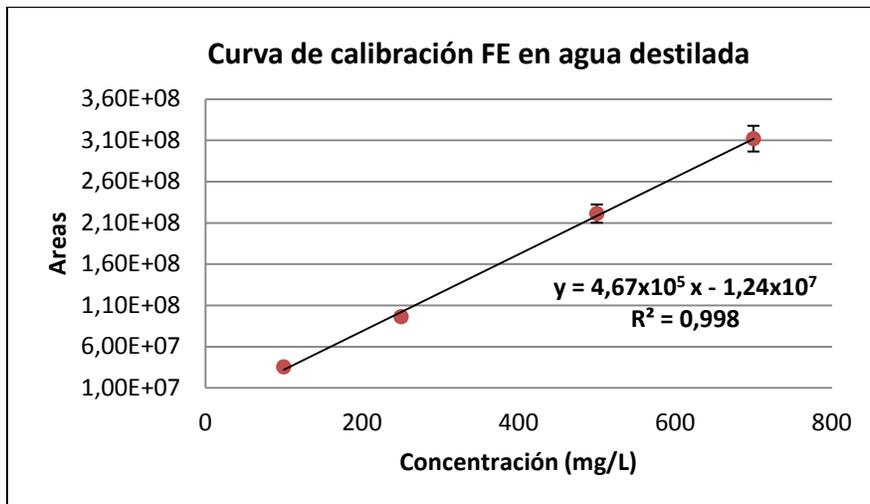


Figura 3.20. Curva de calibración de FE en agua destilada.

Se preparó una solución patrón de 700 mg/L de FE en agua destilada a partir de 400 μ L de FE puro (equivalente a 350 mg de FE puro) en un matraz de 500 mL. A partir de esta solución se realizó la curva de calibración con las diluciones correspondientes, colocando 2 mL en viales headspace de 20 mL, para obtener los siguientes puntos: 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L y 700 mg/L (Figura 3.20).

3.7.2 AcEt en agua destilada.

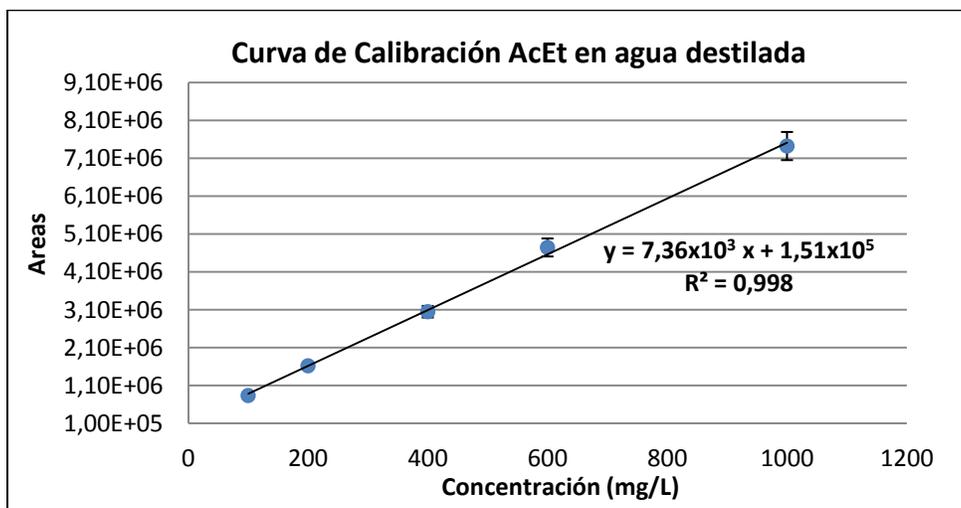


Figura 3.21. Curva de calibración de AcEt en agua destilada.

Para la curva de calibración del AcEt en agua destilada se realizó una solución patrón de 1000 mg/L de AcEt en agua destilada a partir de 56 μ L de AcEt (equivalente a 50 mg de AcEt puro) en un matraz de 50 mL. A partir de las diluciones correspondientes se obtuvieron los siguientes puntos: 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L, 1000 mg/L, colocando 5 mL en viales headspace de 20 mL para poder ser inyectados en el equipo HS/GC/FID (Figura 3.21).

3.7.3 FE en agua salina

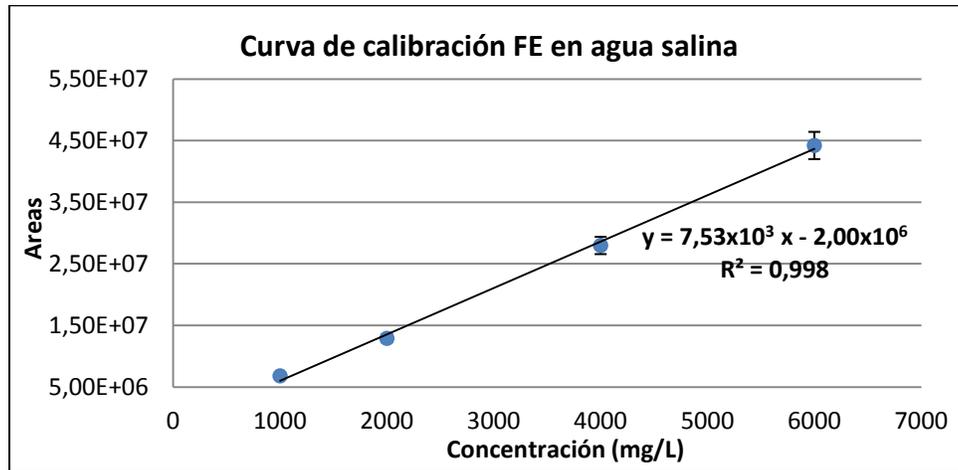


Figura 3.22. Curva de calibración de FE en agua salina (10000 ppm NaCl).

Se preparó una solución patrón de 9000 mg/L de FE en una solución salina con 10000ppm de NaCl a partir de 2,53 mL de FE (equivalente a 2250 mg de FE puro) en un matraz de 250 mL. Se realizaron diluciones con la solución salina y se colocó 5 mL de cada dilución en viales headspace para obtener los siguientes puntos de de calibración: 1000 mg/L, 2000 mg/L, 4000 mg/L y 6000 mg/L (Figura 3.22).

3.7.4 AcEt en agua salina

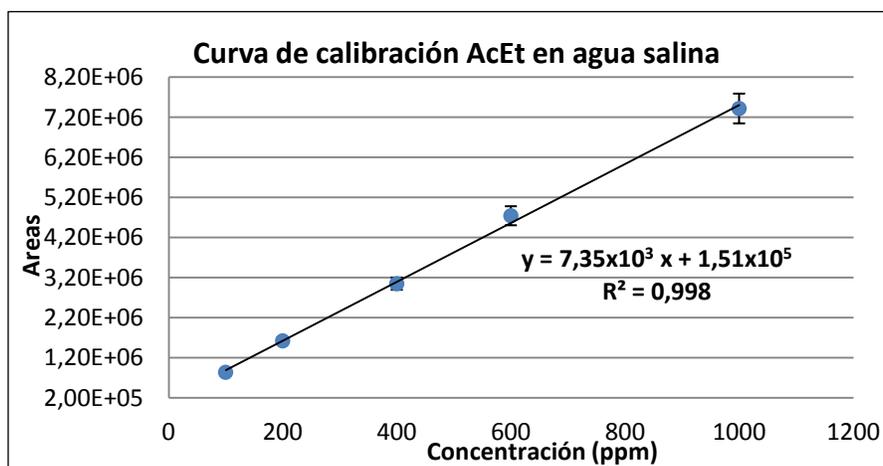


Figura 3.23. Curva de calibración de AcEt en agua salina con 10000ppm de NaCl.

Se realizó una curva de calibración a partir de una solución patrón de 1000 mg/L de AcEt en una solución salina con 10000 ppm de NaCl a partir de 560 μ L de AcEt (equivalente a 500 mg de AcEt puro) en un matraz de 250 mL.

A partir de las diluciones correspondientes con la solución preparada y 5 mL de cada dilución en viales headspace se obtuvieron los siguientes puntos: 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L y 1000 mg/L (Figura 3.23).

3.7.5 FE en agua sintética de inyección

Se preparó una solución patrón de 10000 mg/L de FE en agua sintética de inyección, descrita anteriormente, a partir de 2,8 mL de FE (equivalente a 2500 mg de FE puro) en un matraz de 250 mL. A partir de las diluciones correspondientes con agua sintética y la colocación de 2 mL de cada dilución en viales headspace se realizó la curva de calibración (Figura 3.24).

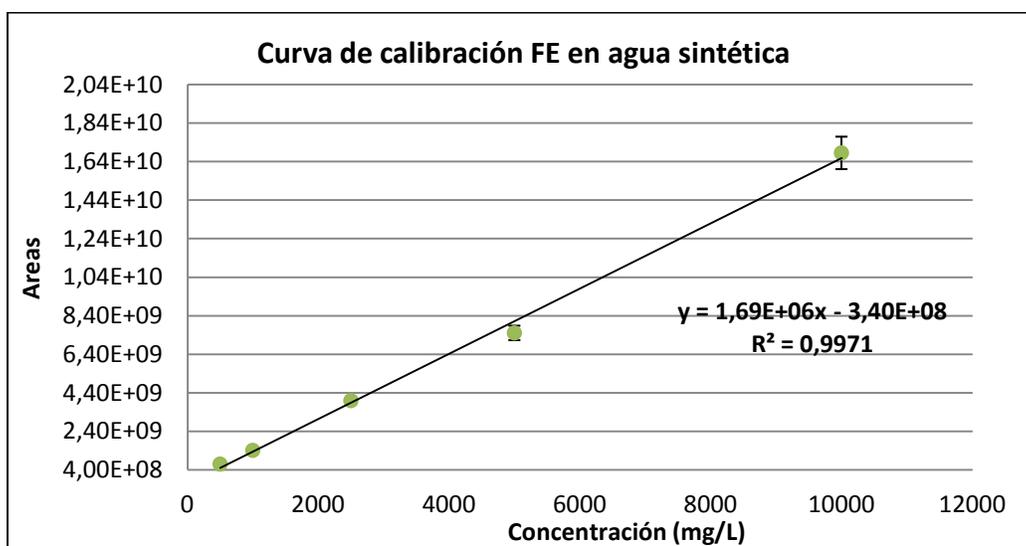


Figura 3.24. Curva de calibración de FE en agua sintética de inyección.

Para estudiar el efecto de la presencia de otros trazadores no particionables también se preparó una solución patrón de 2000 mg/L de FE, metanol y n-propanol en agua sintética de inyección a partir de 563 μ L de FE (equivalente a 500 mg de FE puro), 516 μ L de metanol (equivalente a 500 mg de metanol puro) y 625 μ L de n-propanol (equivalente a 500 mg de n-propanol puro) en un matraz aforado de 250mL. Se realizaron las diluciones correspondientes tomando los volúmenes correspondientes y diluyendo a 10 mL con agua sintética, para los puntos de la curva de calibración de 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L, 1000 mg/L y 2000 mg/L de FE, metanol y n-propanol (Figura 3.25).

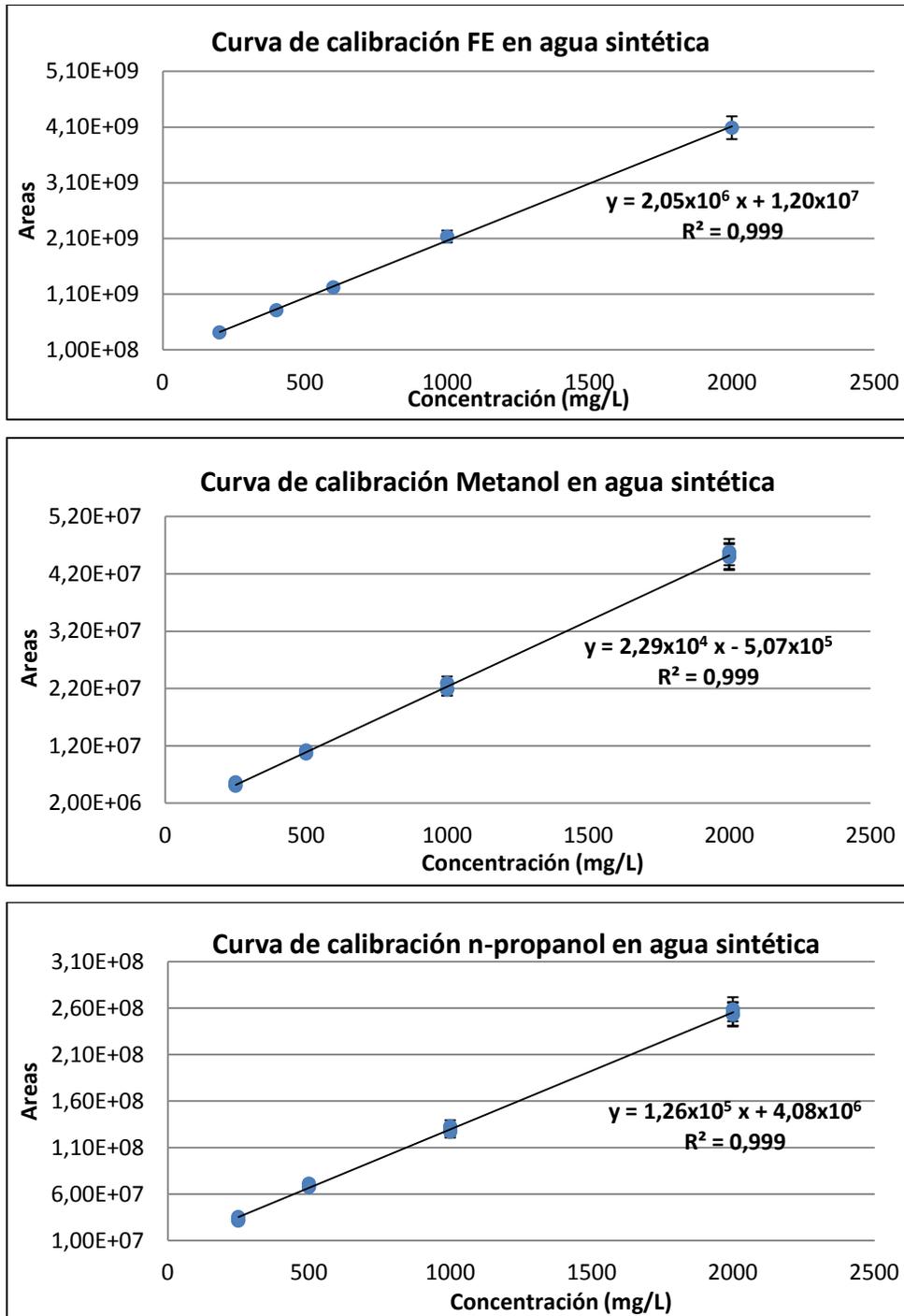


Figura 3.25. Curva de calibración de la mezcla FE/metanol/n-propanol en agua sintética de inyección.

3.7.6 FE en agua de inyección de pozo

Se preparó una solución patrón de 10000 mg/L de FE en agua de inyección del pozo LmS-30 a partir de

2,8 mL de FE (equivalente a 2500 mg de FE puro) en un matraz de 250 mL. A partir de las diluciones correspondientes con agua de inyección y la colocación de 2 mL de cada dilución en viales headspace se realizó la curva de calibración (Figura 3.26).

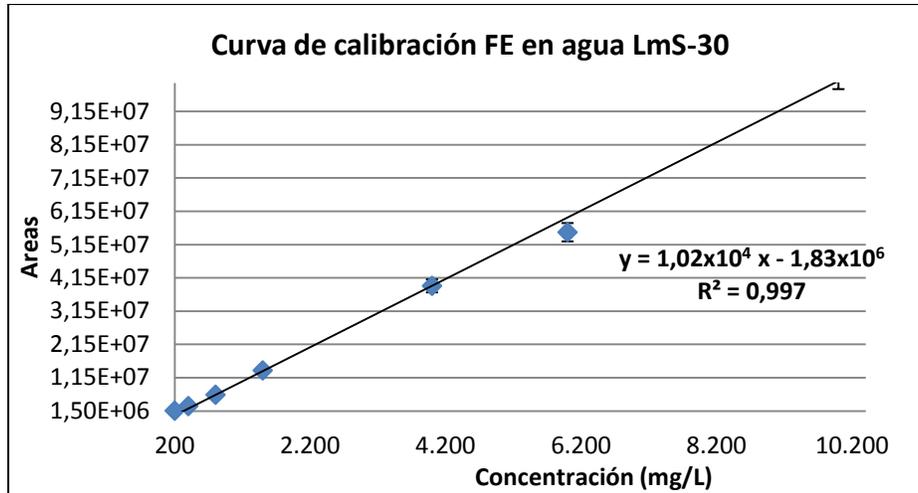
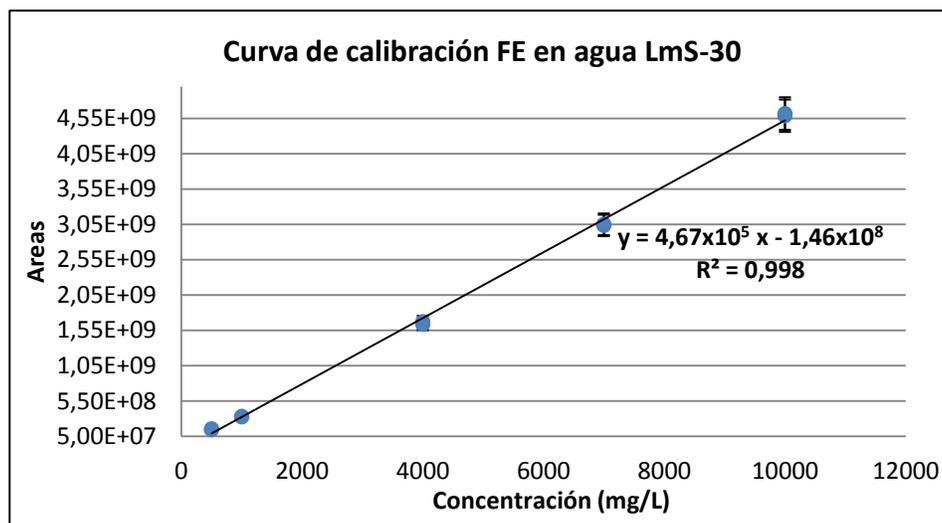


Figura 3.26. Curva de calibración de FE en agua de inyección de pozo.

De la misma forma que en el caso anterior también se preparó una solución patrón de 10000 mg/L de FE junto con 2500 mg/L de metanol y 5000 mg/L de n-propanol, en agua de inyección del pozo LmS-30, a partir de 2,8 mL de FE (equivalente a 2500 mg de FE puro), 1,6 mL de n-propanol (equivalente a 1250 mg de n-propanol puro) y 646 μ L de metanol (equivalente a 625 mg de metanol puro) en un matraz de 250 mL.



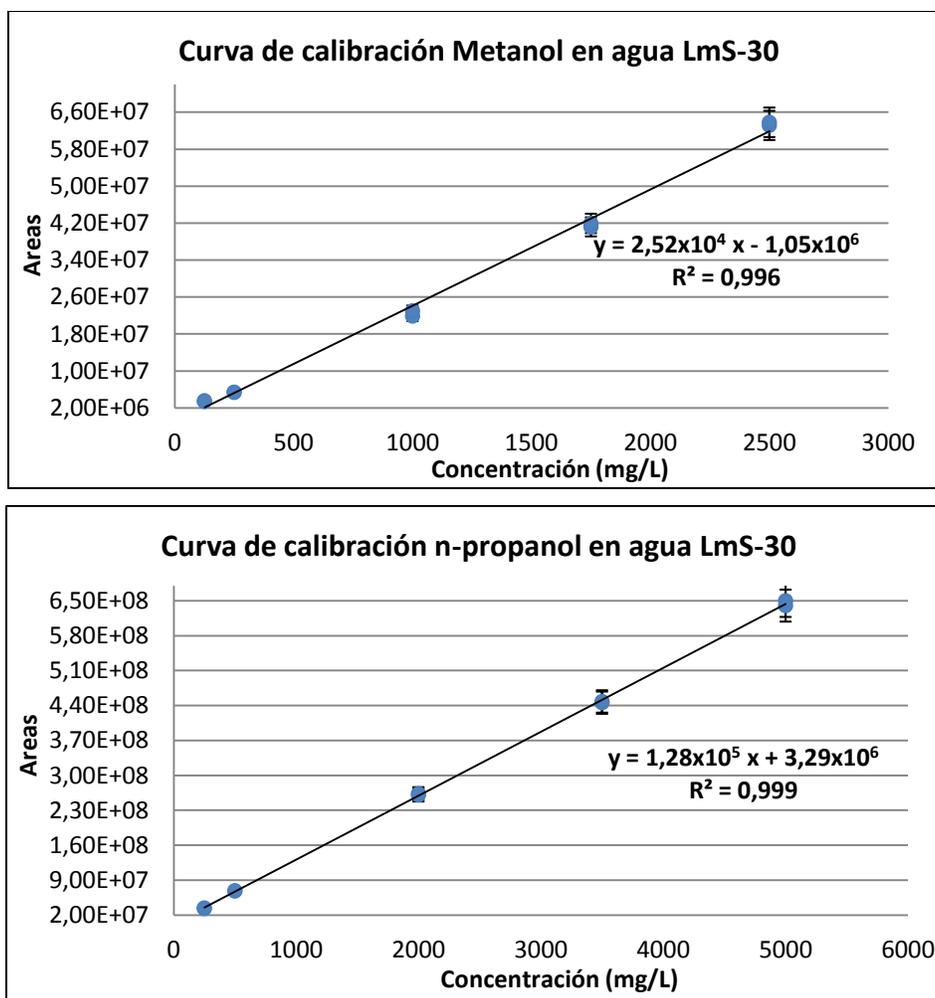


Figura 3.27. Curva de calibración del sistema FE/metanol/n-propanol en agua de inyección de pozo.

A partir de esta solución patrón se obtuvieron las siguientes curvas de calibración realizando las diluciones correspondientes (Figura 3.27).

3.7.7 Etanol en agua de inyección de pozo

El etanol es un trazador particionable que se produce in-situ a partir de la reacción de hidrólisis del FE, pudiendo modificar de alguna manera su partición y detección. En consecuencia, es necesario analizar si la solución de FE, durante el tiempo de ensayo, reacciona produciendo etanol como resultado de la hidrólisis en el agua de inyección. Para esto se analizó la presencia de trazas de etanol en las muestras experimentales cuantificando dichas muestras a partir de las curvas de calibración realizadas bajo iguales condiciones experimentales.

Se realizó una curva de calibración para etanol a partir de una solución patrón de 2000 mg/L de etanol en agua de inyección del pozo LmS-30 a partir de 127 μ L de etanol (equivalente a 100 mg de etanol puro) en un matraz de 50 mL. Los puntos de la curva de calibración del etanol: 2000 mg/L, 1000 mg/L, 500 mg/L y 250 mg/L se obtuvieron a partir de diluciones realizadas a esta solución patrón (Figura 3.28)

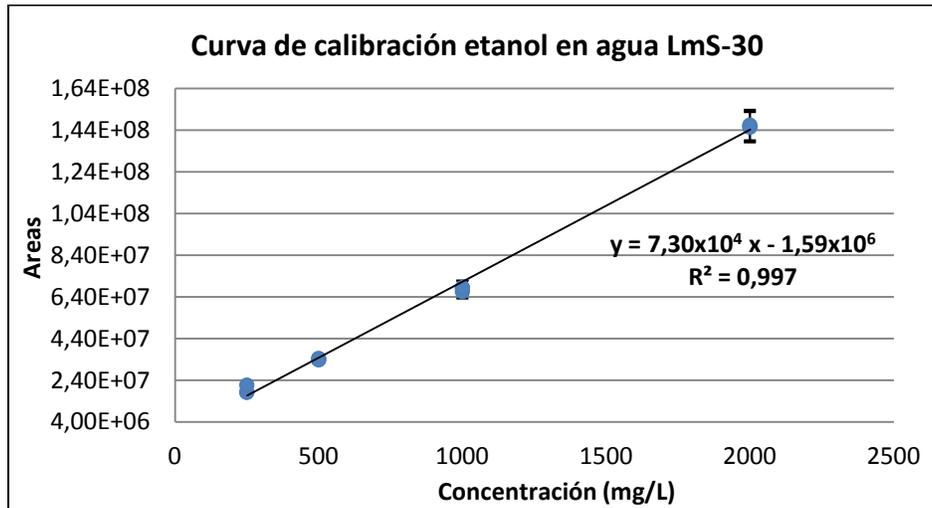


Figura 3.28. Curva de calibración de etanol en agua de inyección de pozo.

3.7.8. FE en octanol

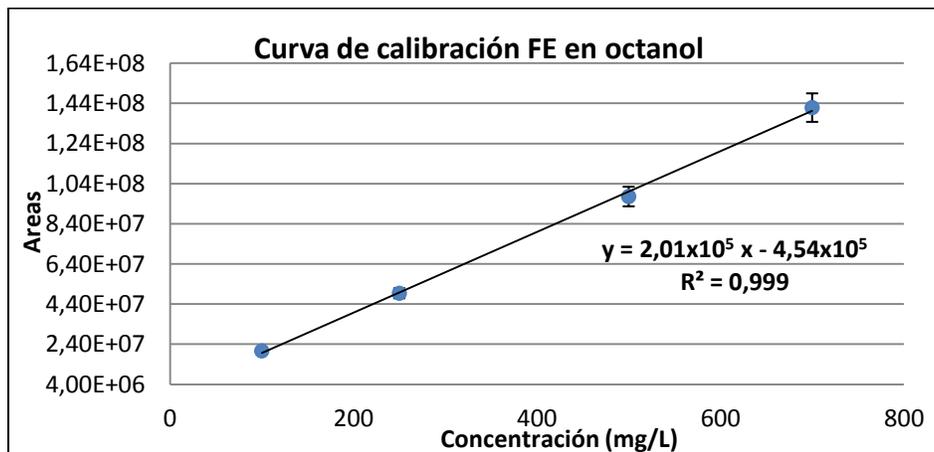


Figura 3.29. Curva de calibración de FE en Octanol.

Para la curva de calibración del FE en octanol se preparó una solución patrón de 700 mg/L de FE en octanol puro (99,5%, $D(20^\circ\text{C}) = 0,824 \text{ g/mL}$; Fluka) a partir de 39 μ L FE (equivalente a 35 mg de FE puro) en un matraz de 50 mL.

A partir de esta solución se realizó la curva de calibración realizando las diluciones correspondientes y colocando 2 ml en viales headspace para obtener los siguientes puntos: 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L y 700 mg/L (Figura 3.29).

3.7.9 Efecto de la salinidad

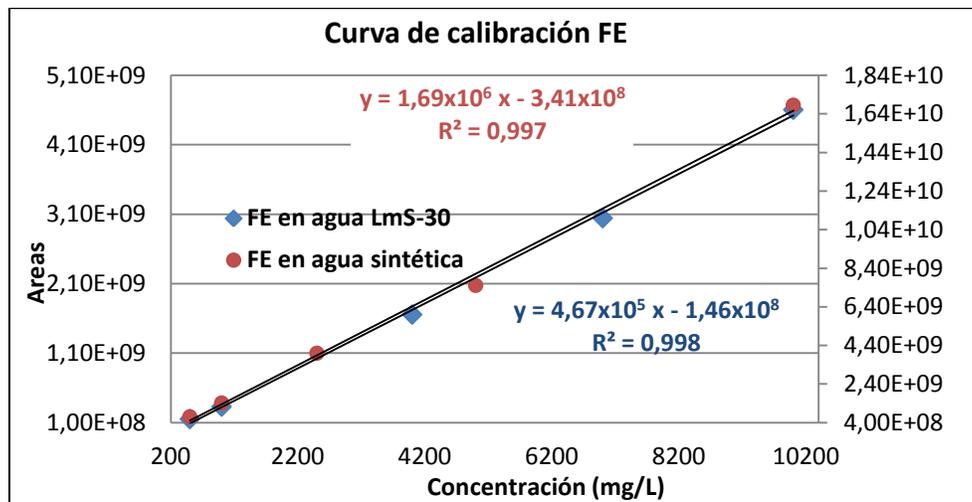
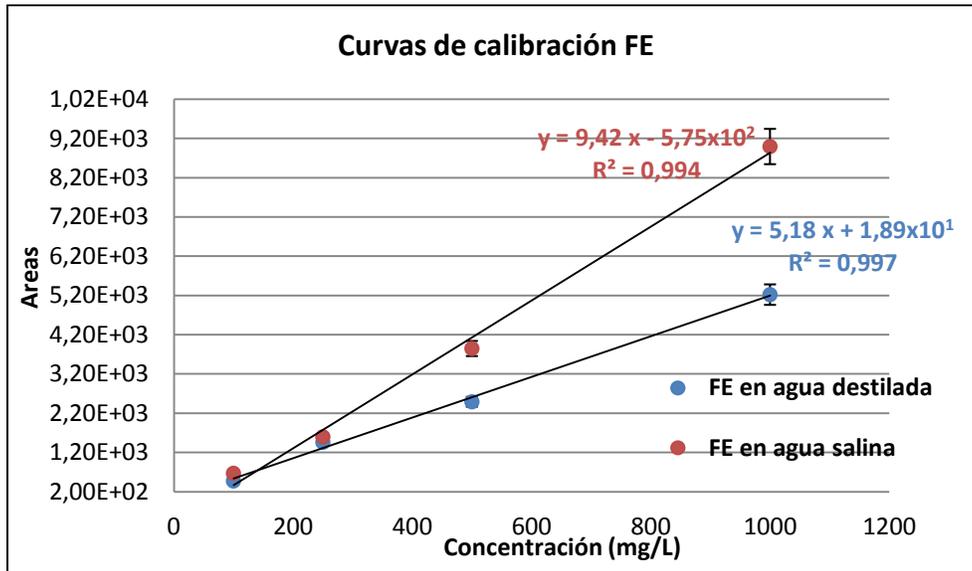


Figura 3.30. Curva de calibración de FE en agua destilada, agua salina, agua sintética y agua de pozo.

En la Figura 3.30 se muestra el efecto de la salinidad de la fase acuosa sobre la curva de calibración del trazador FE. Se puede observar con claridad el efecto de la sal, aumentando la sensibilidad mencionada en la sección 3.6.1.6. El agua sintética y el agua de pozo contienen la misma cantidad de sales y con una composición similar, por lo que las curvas de calibración son similares.

3.7.10 Efecto del tipo de trazador

En la Figura 3.31 se comparan las curvas de calibración del FE con la de los alcoholes en la misma fase acuosa (en agua de pozo LmS-30). Puede observarse que el éster presenta una mayor sensibilidad, tanto en intensidad del pico como en la pendiente, que los alcoholes; y que la de estos aumenta con el peso molecular. Este comportamiento está en concordancia con el cromatograma de la Figura 3.19 y puede ser explicado en términos de los valores relativos de las constantes de equilibrio líquido-vapor discutidos en la sección 3.6.1.4.

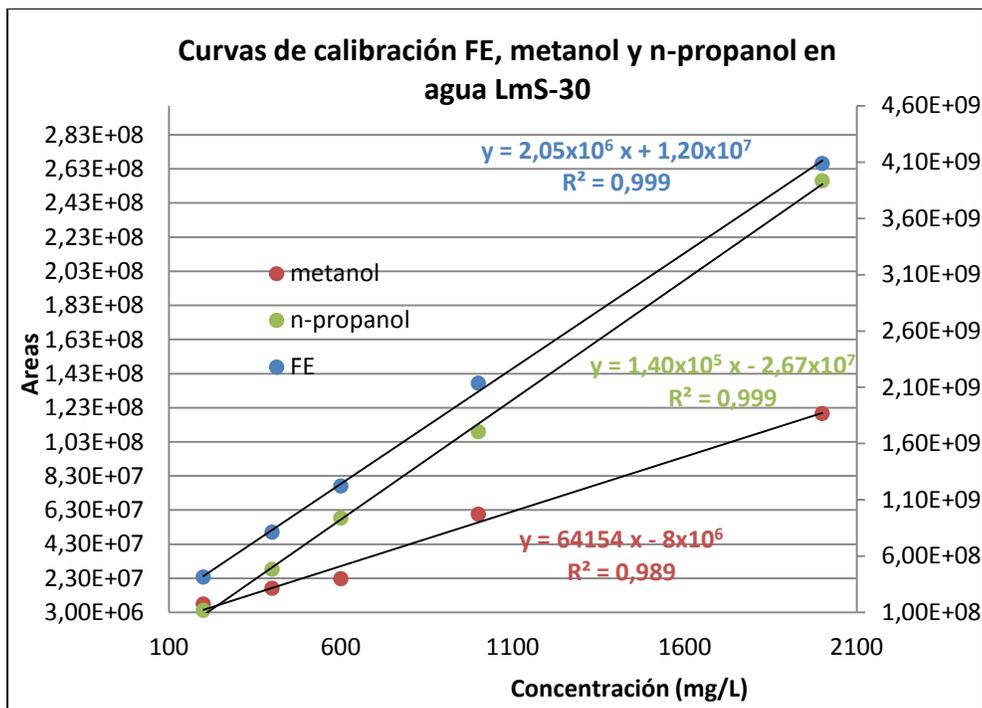


Figura 3.31. Curva de calibración de FE, metanol y n-propanol en agua de pozo.

El alcohol metanol es un trazador químico no reactivo ni particionable que se lo inyecta junto con el FE para poder obtener un balance de masa del reservorio que se va a ensayar. El n-propanol también es un trazador no reactivo, por lo tanto no va a hidrolizar pero tiene un comportamiento similar al FE. Debido a esto se lo utiliza para reemplazar al FE sin reaccionar que sale luego del etanol una vez finalizada la etapa de remojo. Esto nos permite obtener curvas de producción del etanol y FE o n-propanol bien definidas y separadas necesarias para obtener un factor de retardo óptimo.

3.8 Cálculo del coeficiente de partición

Se calculó el coeficiente de partición del trazador en el sistema a partir de las concentraciones

medidas en la fase acuosa (C_{Ta}) y en la fase oleosa (C_{To}):

$$K_T = \frac{C_{To}}{C_{Ta}} \quad (3.6)$$

Cuando no fue determinada experimentalmente, la concentración del trazador en la fase oleosa fue obtenida a partir de un balance de masa en el sistema experimental (considerando que no hay reacción o hidrólisis del trazador).

Para el método batch se tiene:

$$V_a C_{Tai} = V_a C_{Ta} + V_o C_{To} \quad (3.7)$$

donde V_a y V_o son los volúmenes de la fase acuosa y la fase oleosa respectivamente y C_{Tai} es la concentración inicial de trazador en las condiciones del ensayo. Esta ecuación puede ser reordenada para calcular C_{To} :

$$C_{To} = \frac{V_a (C_{Tai} - C_{Ta})}{V_o} \quad (3.8)$$

o para calcular directamente K como:

$$K = \frac{C_{To}}{C_{Ta}} = \frac{V_a}{V_o} \left(\frac{C_{Tai}}{C_{Ta}} - 1 \right) \quad (3.9)$$

De la misma forma, para el método en flujo continuo se tiene:

$$q_a C_a = q_a C_{Ta} + q_o C_{To} \quad (3.10)$$

donde q_a y q_o son los caudales de bombeo en el equipo de la fase acuosa(a) y la fase oleosa(o) respectivamente.

Esta ecuación puede ser reordenada para calcular C_{To} :

$$C_{To} = \frac{q_a (C_{Tai} - C_{Ta})}{q_o} \quad (3.11)$$

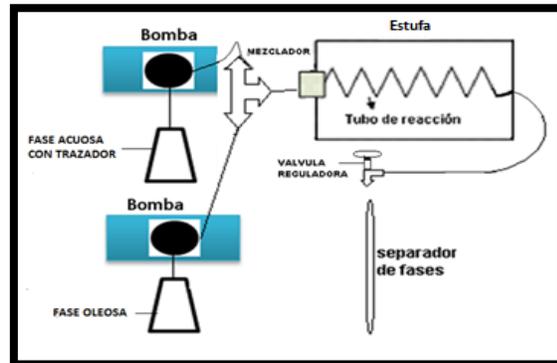
o para calcular directamente K como:

$$K = \frac{C_{To}}{C_{Ta}} = \frac{q_a}{q_o} \left(\frac{C_{Tai}}{C_{Ta}} - 1 \right) \quad (3.12)$$

Los resultados obtenidos para cada ensayo fueron analizados estadísticamente para hallar la media y la desviación estándar utilizando la aplicación respectiva del programa Microsoft Excel. Previamente se realizó un estudio estadístico de los datos para detectar y rechazar valores anómalos, usando el test de Dixon (Massart y col, 1997).

Por otra parte, se utilizó el test t_0 de Student para comparar las medias de dos poblaciones independientes (ensayos de a pares), corroborar la homogeneidad de las varianzas y determinar si las medias son estadísticamente iguales. Finalmente, se aplicó análisis de ANOVA para comparar los resultados de distintos ensayos y analizar el efecto de las principales variables (Core Team, 2015).

CAPÍTULO 4



DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN K DE TRAZADORES

Se determinó experimentalmente el valor de K de los trazadores elegidos, Acetato de etilo y Formiato de etilo, mediante el sistema en Flujo continuo (FC) en distintos sistemas fase acuosa / fase oleosa y bajo distintas condiciones.

4.1 Validación del método FC

En principio, se validó el método en FC implementado en nuestro laboratorio, comparando los resultados obtenidos en condiciones normales de presión y temperatura para el sistema octanol/agua (sistema de referencia), con los valores de bibliografía y además con los obtenidos experimentalmente en Batch, considerando que es un método estándar.

4.1.1 Determinación de K del Formiato de Etilo (FE) en el Sistema octanol/agua destilada

En FC se utilizó una solución patrón de 700 mg/L de FE, que se insertó en el equipo, produciéndose la partición entre ambas fases. Una vez obtenidas las muestras experimentales del separador de fases se cuantificaron por HS/GC/FID, utilizando las curvas de calibración correspondientes. Los resultados se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Partición de FE en octanol/agua a 23°C (método FC).

Muestra	C _{FE} (mg/L)	C _{FE} (mg/L)	K _{o/a}	log K _{o/a}
	Agua destilada	Octanol		
1	262	438	1,67	0,22
2	252	443	1,76	0,24
3	269	431	1,60	0,20
4	253	411	1,62	0,21
5	274	423	1,55	0,19
6	272	424	1,56	0,19
7	262	439	1,67	0,22
8	275	418	1,52	0,18
Media	265	428	1,62	0,21
SD	9,0	11,2	0,07	0,02
RSD (%)	3,4	2,6	4,32	9,58
n	8	8	8	8

En el método batch se utilizaron seis ampollas de decantación de 250 mL. En las primeras tres ampollas la relación de volúmenes fue 1/1, para esto se vertió 60 mL de octanol puro y 60 mL de solución acuosa de 700 mg/L de FE en agua destilada. En las tres restantes la relación de volúmenes fue 1/2, colocando

42 mL de octanol y 84 mL de solución acuosa de 700 mg/L de FE en agua destilada. Luego del proceso de mezclado y reposo en el horno a temperatura constante la separación de fases fue inmediata, sin formación de emulsiones. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Partición de FE en octanol/agua a 23°C (método batch).

Relación de $V_{o/a}$	C_{FE} (mg/L) Agua destilada	C_{FE} (mg/L) Octanol	$K_{o/a}$	$\log K_{o/a}$
1/1	260	442	1,70	0,23
1/1	273	427	1,56	0,19
1/1	281	424	1,51	0,18
Media	271	431	1,59	0,20
SD	10,6	9,7	0,10	0,03
RSD (%)	3,9	2,2	6,28	14,91
n	3	3	3	3
1/2	208	333	1,60	0,20
1/2	209	351	1,68	0,22
1/2	227	352	1,55	0,19
Media	429	689	1,61	0,20
SD	20,8	19,4	0,07	0,01
RSD (%)	4,9	2,8	4,35	4,92
n	3	3	3	3

Los valores de K obtenidos para el trazador FE en el sistema de referencia octanol/agua destilada a 23°C y presión atmosférica dan un valor de $K = 1,62 \pm 0,07$ ($\log K = 0,21 \pm 0,02$) utilizando el método en FC y de $K = 1,60 \pm 0,08$ ($\log K = 0,20 \pm 0,02$) por el método batch. Si se realiza el ensayo t de Student para los valores obtenidos por FC y Batch, comparando las medias de poblaciones independientes, se comprueba la homogeneidad de las varianzas y se observa que las medias son estadísticamente iguales ($P = 0,05$). El único valor de referencia encontrado para el FE en octanol/agua fue $\log K = 0,23 \pm 0,3$ ($K = 1,69$), reportados por Merck, OECD y CTI América en sus respectivos Material Safety Data Sheet.

De acuerdo a lo observado se puede concluir que los valores obtenidos por ambos métodos para el sistema de referencia octanol/agua no presentan diferencias significativas entre ellos y son comparables a los reportados en la bibliografía, por consiguiente el método de FC desarrollado en nuestro laboratorio funciona adecuadamente para producir la separación líquido/líquido y da resultados confiables.

4.2 Determinación de K del Acetato de Etilo (AcEt)

Se utilizó el trazador AcEt, es la sustancia química más estudiada y utilizada por la industria petrolera para realizar ensayos en pozos.

4.2.1 Ensayos en fases modelo: Sistemas gasoil/agua destilada.

Este sistema se utilizó como base para implementar el método en flujo continuo, ajustar las condiciones operativas y analizar en detalle el efecto de la temperatura. A modo de ejemplo, en la Figura 4.1 se presentan los resultados obtenidos de concentración del trazador en función del tiempo para una corrida extendida, para una concentración inicial de 1000 mg/L de AcEt, 55°C y presión atmosférica. En general, la toma de muestra se hizo luego de los 20 seg que entra en régimen el sistema.

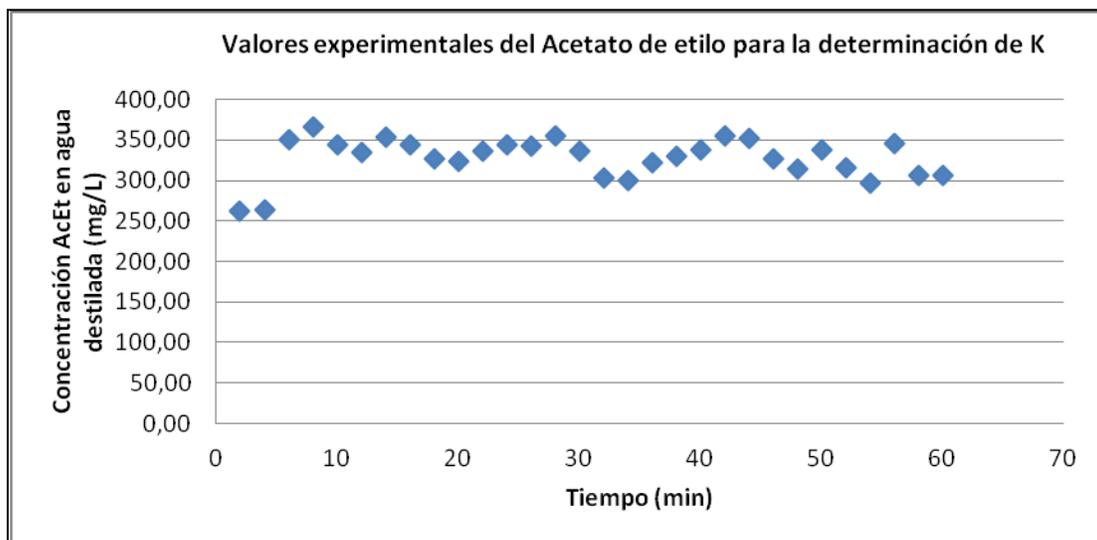


Figura 4.1. Concentración de AcEt en la fase acuosa vs tiempo a 55°C.

En este ensayo en particular el muestreo comenzó a los 20 seg y se puede observar que el sistema se estabiliza luego de transcurrido los primeros 5 min. Por lo tanto, para que el muestreo sea representativo y con una razonable repetitividad se comienza a muestrear pasado dicho tiempo. El análisis estadístico de los datos obtenidos resulta en un valor promedio de $K = 2,02 \pm 0,17$ ($\log K = 0,30 \pm 0,04$).

Se realizaron ocho ensayos con el método en flujo continuo a partir de 1000 mg/L de AcEt en agua destilada en el sistema gasoil/agua destilada a presión atmosférica, variando la temperatura dentro de un rango de trabajo de 23 a 65 °C. La mayoría de las condiciones se ensayaron por duplicado y en diferentes días. El número de muestras analizadas fue de 10 a 16 por experiencia y en todos los casos se

aplicó un análisis estadístico (test de Dixon) para detectar y eliminar valores anómalos. Los resultados de concentración de trazador en la fase acuosa y el K calculado para dos ensayos a 23 °C se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Partición de AcEt en gasoil/agua a 23°C (método FC).

Muestras	Ensayo 1			Ensayo 2		
	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K
1	319	2,14	0,33	312	2,21	0,34
2	313	2,20	0,34	316	2,17	0,34
3	337	1,96	0,29	348	1,87	0,27
4	349	1,87	0,27	330	2,03	0,31
5	352	1,84	0,27	352	1,84	0,26
6	331	2,02	0,30	340	1,94	0,29
7	333	2,00	0,30	312	2,20	0,34
8	315	2,18	0,34	318	2,14	0,33
9	319	2,13	0,33	332	2,01	0,30
10	341	1,93	0,29	319	2,13	0,33
11	348	1,87	0,27	346	1,89	0,28
12	351	1,85	0,27	351	1,85	0,27
13	340	1,94	0,29	341	1,93	0,29
14	316	2,16	0,34	345	1,90	0,28
15	321	2,12	0,33	333	2,00	0,30
16	314	2,18	0,34	317	2,16	0,33
Media	331	2,02	0,31	332	2,02	0,30
SD	14,5	0,13	0,03	14,6	0,13	0,03
RSD (%)	4,4	6,54	9,31	4,4	6,60	9,41
n	16	16	16	16	16	16

A los fines comparativos se realizó la misma experiencia utilizando el método batch, ya que las condiciones de temperatura y presión nos lo permitieron. Se colocaron 15 mL de gasoil y 15 mL de solución patrón de 1000 mg/L de AcEt en agua destilada en 3 ampollas de decantación de 250 mL, a la temperatura del laboratorio de 23°C y presión atmosférica. Se mezcló manualmente, se dejó en reposo y se observó una separación inmediata, visualizando las dos fases perfectamente. De todas formas se dejó en reposo por una hora y luego se extrajo de cada ampolla una muestra de 10 mL de la fase acuosa, se colocaron en viales headspace de 20mL para ser analizada cromatográficamente. Los resultados se presentan en la Tabla 4.4.

Los valores de K obtenidos para el trazador AcEt en el sistema gasoil/agua destilada a 23° C y presión atmosférica, para 1000 mg/L de concentración inicial de trazador, dieron los siguientes resultados:

Tabla 4.4. Partición de AcEt en gasoil/agua destilada a 23°C (método Batch).

Muestras	C _{AcEt} (mg/L) Agua destilada	K _{AcEt}	Log K
A	342	1,92	0,28
B	308	2,24	0,35
C	321	2,12	0,32
Media	323	2,09	0,32
SD	17	0,16	0,03
RSD (%)	5,25	7,66	9,38
n	3	3	3

1) Método FC (ensayo 1) K = 2,02 ± 0,13

2) Método FC (ensayo 2) K = 2,02 ± 0,13

3) Método Batch K = 2,09 ± 0,16

Se realizaron ensayos t de a pares no encontrando diferencias significativas entre los valores medios ($p > 0,01$).

Tabla 4.5. Partición de AcEt en gasoil/agua a 40°C (método FC).

Muestras	Ensayo 1			Ensayo 2		
	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K
1	366	1,73	0,24	353	1,83	0,26
2	350	1,85	0,27	332	2,01	0,30
3	340	1,94	0,29	342	1,92	0,28
4	349	1,86	0,27	363	1,75	0,24
5	363	1,76	0,24	359	1,78	0,25
6	353	1,83	0,26	363	1,76	0,24
7	360	1,78	0,25	338	1,96	0,29
8	359	1,79	0,25	348	1,87	0,27
9	348	1,87	0,27	361	1,77	0,25
10	338	1,96	0,29	362	1,76	0,25
Media	353	1,84	0,26	352	1,84	0,27
SD	9,4	0,08	0,02	11,5	0,09	0,02
RSD (%)	2,7	4,12	6,75	3,3	5,15	8,31
n	10	10	10	10	10	10

Mediante el sistema en FC se repitieron las experiencias a presión atmosférica, variando la temperatura a 40, 55 y 65° C. Los resultados para dos ensayos en cada condición se muestran en las Tabla 4.5, 4.6 y 4.7 respectivamente.

Tabla 4.6. Partición de AcEt en gasoil/agua a 55°C (método FC).

Muestras	Ensayo 1			Ensayo 2		
	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K
1	328	2,05	0,31	322	2,11	0,32
2	296	2,38	0,38	305	2,28	0,36
3	291	2,44	0,39	285	2,50	0,40
4	336	1,97	0,30	335	1,98	0,30
5	306	2,27	0,36	313	2,19	0,34
6	320	2,13	0,33	322	2,11	0,32
7	279	2,58	0,41	294	2,40	0,38
8	327	2,06	0,31	342	1,92	0,28
9	333	2,00	0,30	332	2,01	0,30
10	324	2,08	0,32	317	2,15	0,33
Media	314	2,20	0,34	317	2,17	0,34
SD	19,7	0,21	0,04	18,0	0,18	0,04
RSD (%)	6,3	9,48	11,76	5,7	8,51	10,84
n	10	10	10	10	10	10

Tabla 4.7. Partición de AcEt en gasoil/agua a 65°C (método FC).

Muestras	Ensayo 1			Ensayo 2		
	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K
1	319	2,14	0,33	331	2,02	0,31
2	326	2,07	0,32	309	2,23	0,35
3	329	2,04	0,31	318	2,14	0,33
4	306	2,27	0,36	332	2,01	0,30
5	330	2,03	0,31	328	2,05	0,31
6	315	2,17	0,34	319	2,14	0,33
7	324	2,09	0,32	326	2,07	0,32
8	304	2,29	0,36	311	2,22	0,35
9	303	2,30	0,36	309	2,23	0,35
10	310	2,22	0,35	315	2,17	0,34
Media	316	2,16	0,34	320	2,13	0,33
SD	10,3	0,10	0,02	8,9	0,09	0,02
RSD (%)	3,3	4,78	6,19	2,8	4,07	5,40
n	10	10	10	10	10	10

No se extendió el estudio a mayores temperaturas debido a que el punto de ebullición del AcEt es 77,11 °C y que forma azeótropo con el agua a 70,38 °C y con etanol, además de exceder el rango de interés.

El ensayo t para cada par de datos a una misma temperatura no arrojó diferencias ($p > 0,01$).

4.2.2 Ensayos en fases modelo: Sistemas gasoil/agua salina

Se repitieron las experiencias utilizando gasoil como fase oleosa, a una concentración inicial de trazador de 1000 mg/L de AcEt y a una temperatura de 55°C, pero reemplazando la fase acuosa por una solución de agua salina con 10000 ppm de NaCl. Los resultados para dos ensayos a presión atmosférica se presentan en la Tabla 4.8.

Los valores de K obtenidos para el trazador AcEt en el sistema gasoil/agua salina a 55°C y 1 atm dan un valor promedio de $K = 3,74 \pm 0,11$ ($\log K = 0,57 \pm 0,01$) para 1000 mg/L de concentración inicial de AcEt.

Tabla 4.8. Partición de AcEt en gasoil/agua salina a 55°C y 1 atm (método FC).

Muestras	Ensayo 1			Ensayo 2		
	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K
1	216	3,62	0,56	204	3,90	0,59
2	217	3,62	0,56	207	3,83	0,58
3	216	3,63	0,56	203	3,92	0,59
4	211	3,75	0,57	207	3,84	0,58
5	210	3,75	0,57	206	3,85	0,58
6	210	3,76	0,58	208	3,81	0,58
7	209	3,78	0,58	204	3,90	0,59
8	223	3,48	0,54	214	3,68	0,57
9	209	3,78	0,58	210	3,77	0,58
10	212	3,71	0,57	202	3,95	0,60
11	214	3,68	0,57	207	3,84	0,58
12	217	3,61	0,56	216	3,63	0,56
13	211	3,75	0,57	216	3,64	0,56
14	214	3,67	0,56	213	3,69	0,57
Media	213	3,69	0,57	208	3,80	0,58
SD	4,0	0,09	0,01	4,7	0,11	0,01
RSD (%)	1,9	2,44	1,77	2,2	2,89	1,72
n	14	14	14	14	14	14

Esta experiencia también se realizó utilizando el método batch con ampollas de decantación. A modo comparativo, para poder analizar las ventajas y desventajas de cada método de separación, este ensayo también se realizó por duplicado por el método batch utilizando tubos de centrifuga. Se prepararon 3 tubos de centrifuga con 3mL de gasoil más 3 mL de solución de AcEt (1000 mg/L) en la solución salina con 10000 ppm de NaCl. Se los colocó en un baño de agua a 55°C y se los dejó en reposo durante 1 hora. Luego se los ingresó a la centrifuga durante 5 min a 1500 rpm, para la separación de fases. Con mucho cuidado se extrajo 2mL de la fase acuosa y se los colocó en viales headspace para su posterior determinación cromatográfica. En la tabla 4.9 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 4.9. Partición de AcEt en gasoil/agua salina a 55°C y 1 atm (método batch)

Muestras	C _{AcEt} (mg/L) ampollas	K _{AcEt}	Log K	C _{AcEt} (mg/L) tubos	K _{AcEt}	Log K	C _{AcEt} (mg/L) tubos	K _{AcEt}	Log K
A	206	3,84	0,58	214	3,68	0,57	224	3,46	0,54
B	207	3,83	0,58	207	3,82	0,58	202	3,95	0,60
C	211	3,75	0,57	221	3,53	0,55	216	3,62	0,56
Media	208	3,81	0,58	214	3,68	0,57	214	3,68	0,56
SD	4,8	0,05	0,01	6,81	0,14	0,02	11,2	0,24	0,03
RSD (%)	2,3	1,31	1,71	3,18	3,81	3,54	5,2	6,53	5,31
n	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Los valores de K obtenidos para el trazador AcEt en el sistema gasoil/agua salina a 55° C y presión atmosférica para 1000 mg/L de concentración inicial de trazador dieron los siguientes valores:

- 1) Método FC (ensayo 1) $K = 3,69 \pm 0,09$
- 2) Método FC (ensayo 2) $K = 3,80 \pm 0,11$
- 3) Método Batch 3 (ampolla) $K = 3,81 \pm 0,05$
- 4) Método Batch 1 (centrifuga) $K = 3,68 \pm 0,14$
- 5) Método Batch 2 (centrifuga) $K = 3,68 \pm 0,24$

Los ensayos t para cada par de estos datos a la misma temperatura y presión no arrojaron diferencias significativas ($p > 0,01$).

El método de los tubos permite una mejor separación de fases; sin embargo, se dificulta la extracción de la fase acuosa al quedar debajo de la fase oleosa. Esto produce una mayor dispersión de valores experimentales. Por este motivo en todos los ensayos en batch se utilizaron ampollas de decantación para la separación y extracción de muestras.

Luego se realizó un ensayo por duplicado con el mismo sistema a la temperatura y presión de reservorio, 55°C y 51 atm (750 psi), para estudiar el efecto de la presión sólo por FC. Los resultados se presentan en la Tabla 4.10.

El ensayo t aplicado sobre este par de datos a una misma temperatura y presión no arrojó diferencias ($p > 0,01$).

Tabla 4.10. Partición de AcEt en gasoil/agua salina a 55°C y 51 atm (método FC).

Muestras	Ensayo 1			Ensayo 2		
	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K	C _{AcEt} (mg/L)	K _{AcEt}	log K
1	233	3,29	0,52	247	3,05	0,48
2	241	3,15	0,50	236	3,24	0,51
3	237	3,22	0,51	246	3,07	0,49
4	236	3,24	0,51	233	3,30	0,52
5	239	3,19	0,50	237	3,23	0,51
6	257	2,89	0,46	228	3,39	0,53
7	247	3,06	0,49	231	3,33	0,52
8	240	3,16	0,50	229	3,36	0,53
9	233	3,28	0,52	235	3,26	0,51
10	233	3,29	0,52	246	3,07	0,49
11	248	3,03	0,48	232	3,31	0,52
12	241	3,15	0,50	228	3,38	0,53
13	239	3,19	0,50	238	3,19	0,50
14	257	2,90	0,46	242	3,14	0,50
15	244	3,10	0,49	231	3,33	0,52
Media	242	3,14	0,50	236	3,24	0,51
SD	7,7	0,13	0,02	6,4	0,11	0,01
RSD (%)	3,2	4,14	4,02	2,7	3,39	1,96
n	15	15	15	15	15	15

Los valores de K obtenidos para el trazador AcEt en el sistema gasoil/agua salina a 55°C y 51 atm dan un valor promedio de $K = 3,19 \pm 0,12$ ($\log K = 0,50 \pm 0,01$) para 1000 mg/L de concentración inicial de AcEt.

4.3 Determinación de K del Formiato de Etilo (FE)

Otro de los trazadores elegidos fue el formiato de etilo, el cual es muy utilizado en los ensayos SWCTT, junto con el AcEt. Se estudió su partición, se compararon los métodos y se analizó el efecto de algunas variables.

4.3.1 Ensayos en fases modelo: Sistemas gasoil/agua destilada.

Se determinó el K para el FE con una concentración inicial de 1000 mg/L de FE en agua destilada, en el dispositivo de FC y utilizando gasoil como fase oleosa.

Tabla 4.11. Partición de FE en gasoil/agua a 23°C y 1 atm (método FC).

Muestras	C _{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua destilada		
1	353	1,83	0,26
2	408	1,45	0,16
3	342	1,93	0,28
4	373	1,68	0,23
5	372	1,69	0,23
6	391	1,56	0,19
7	343	1,92	0,28
8	382	1,62	0,21
9	392	1,55	0,19
10	363	1,76	0,24
Media	372	1,70	0,23
SD	22,2	0,15	0,04
RSD (%)	6,0	8,83	17,53
n	10	10	10

Tabla 4.12. Partición de FE en gasoil/agua a 55°C y 1 atm (método FC).

Muestras	C _{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua destilada		
1	361	1,77	0,25
2	353	1,83	0,26
3	385	1,60	0,20
4	374	1,67	0,22
5	388	1,58	0,20
6	360	1,78	0,25
7	385	1,60	0,20
8	378	1,65	0,22
9	345	1,90	0,28
10	364	1,75	0,24
Media	369	1,71	0,23
SD	14,8	0,11	0,03
RSD (%)	4,0	6,42	12,88
n	10	10	10

Las primeras experiencias se realizaron a presión atmosférica y a dos temperaturas diferentes. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 4.11 y 4.12 para 23°C y 55°C respectivamente.

Tabla 4.13. Partición de FE en gasoil/agua a 23°C y 57,8 atm.

Muestras	C _{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua destilada		
1	398	1,51	0,18
2	385	1,60	0,20
3	372	1,68	0,23
4	372	1,69	0,23
5	382	1,62	0,21
6	375	1,66	0,22
7	369	1,71	0,23
8	392	1,55	0,19
9	374	1,68	0,22
10	383	1,61	0,21
Media	380	1,63	0,21
SD	9,4	0,06	0,02
RSD (%)	2,5	3,68	9,42
n	10	10	10

Tabla 4.14. Partición de FE en gasoil/agua a 55°C y 57,8 atm.

Muestras	C _{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua destilada		
1	356	1,81	0,26
2	369	1,71	0,23
3	389	1,57	0,20
4	363	1,75	0,24
5	388	1,58	0,20
6	372	1,69	0,23
7	354	1,83	0,26
8	355	1,81	0,26
9	365	1,74	0,24
10	370	1,70	0,23
Media	368	1,72	0,23
SD	12,5	0,09	0,007
RSD (%)	3,4	5,23	2,98
n	10	10	10

Los siguientes ensayos se realizaron a presión de reservorio, 57,8 atm (850,00 psi), manteniendo el mismo sistema gasoil/agua destilada y una concentración inicial de 1000 mg/L de FE, también a 23 y a 55°C. En las Tablas 4.13 y 4.14 se muestran los resultados obtenidos.

Los valores de K obtenidos para el trazador FE en el sistema gasoil/agua destilada para 1000 mg/L de concentración inicial de FE bajo distintas condiciones de presión y temperatura fueron:

- 1) T = 23°C y P = 1 atm K = 1,70 ± 0,15
- 2) T = 23°C y P = 57,8 atm K = 1,63 ± 0,06
- 3) T = 55°C y P = 1 atm K = 1,71 ± 0,11
- 4) T = 55°C y P = 57,8 atm K = 1,72 ± 0,09

Tabla 4.15. Partición de FE en gasoil/agua a 23°C y 1 atm.

Muestras	C _{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua destilada		
1	3653	1,74	0,24
2	3852	1,60	0,20
3	3921	1,55	0,19
4	3696	1,71	0,23
5	3901	1,56	0,19
6	3842	1,60	0,20
7	3781	1,64	0,22
8	3797	1,63	0,21
9	3793	1,64	0,21
10	3835	1,61	0,21
Media	3807	1,63	0,21
SD	83,4	0,06	0,01
RSD (%)	2,2	3,58	4,73
n	10	10	10

Se continuó con las determinaciones de K para el FE con una concentración inicial de 10000 mg/L de FE en agua destilada, en el dispositivo de FC y utilizando gasoil como fase oleosa. Se realizaron tres experiencias, la primera a 23°C y presión atmosférica y las otras dos a temperaturas diferentes y 57,8 atm de presión. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 4.15, 4.16 Y 4.17 para 23°C y 55°C respectivamente.

Tabla 4.16. Partición de FE en gasoil/agua a 23°C y 57,8 atm.

Muestras	C _{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua destilada		
1	3878	1,58	0,20
2	3941	1,54	0,19
3	3992	1,50	0,18
4	3842	1,60	0,20
5	3962	1,52	0,18
6	3859	1,59	0,20
7	3911	1,56	0,19
8	3700	1,70	0,23
9	3696	1,71	0,23
10	3762	1,66	0,22
Media	3854	1,60	0,20
SD	105,1	0,07	0,02
RSD (%)	2,7	4,39	9,87
n	10	10	10

Tabla 4.17. Partición de FE en gasoil/agua a 55°C y 57,8 atm.

Muestras	C _{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua destilada		
1	3858	1,59	0,20
2	3719	1,69	0,23
3	3847	1,60	0,20
4	3874	1,58	0,20
5	3782	1,64	0,22
6	3712	1,69	0,23
7	3766	1,66	0,22
8	3793	1,64	0,21
9	3780	1,65	0,22
10	3757	1,66	0,22
Media	3789	1,64	0,21
SD	55,6	0,04	0,01
RSD (%)	1,5	2,44	4,66
n	10	10	10

4.3.2 Ensayos con fases modelo: Sistema gasoil/agua salina.

Una vez terminados los ensayos de determinación de K para el sistema simple gasoil/agua destilada, se realizaron ensayos variando la fase acuosa a salina con 130000 ppm de NaCl y aumentando la concentración del trazador de 1000 mg/L a 10000 mg/L.

En un ensayo de campo SWCTT es necesario inyectar concentraciones altas de trazador químico, que van desde 10000 mg/L hasta 50000 mg/L dependiendo del volumen total a inyectar en el pozo, el cual depende de la porosidad del pozo, del grosor de la zona y de la velocidad de producción del pozo. También el agua de inyección de los pozos contiene sales disueltas, dándole al agua una cierta salinidad. La sal que se encuentra en mayor proporción es el NaCl, por eso se realizaron ensayos en agua salina, con una alta concentración de NaCl. Algunos autores han observado que los valores de K son particularmente sensibles a cambios en la concentración de NaCl y $MgCl_2$ en el agua salina, siendo menos significativos los cambios en el valor de K ante variaciones en las concentraciones de $CaCl_2$ y $BaCl_2$. Todas estas sales suelen ser encontradas en el agua de inyección, en distintas concentraciones (Chavez-Majluf et al., 2012).

Para poder analizar la variación de K con la concentración de trazador bajo condiciones de reservorio, se utilizaron soluciones de trazador de 1000 mg/L y 10000 mg/L de FE en agua salina. Los resultados de los respectivos ensayos se presentan en la Tablas 4.18 y 4.19.

Tabla 4.18. Partición de FE en gasoil/agua salina a 55°C y 57,8 atm ($C_{FE} = 1000$ mg/L).

Muestras	C_{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua salina		
1	252	2,97	0,47
2	232	3,30	0,52
3	233	3,28	0,52
4	269	2,72	0,43
5	245	3,09	0,49
6	254	2,94	0,47
7	262	2,82	0,45
8	259	2,87	0,46
9	249	3,02	0,48
10	247	3,04	0,48
Media	250	3,01	0,48
SD	11,52	0,18	0,03
RSD (%)	4,61	5,99	6,28
n	10	10	10

Tabla 4.19. Partición de FE en gasoil/agua salina a 55°C y 57,8 atm ($C_{FE} = 10000$ mg/L).

Muestras	C_{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua salina		
1	2224	3,50	0,54
2	2327	3,30	0,52
3	2322	3,31	0,52
4	2518	2,97	0,47
5	2556	2,91	0,46
6	2546	2,93	0,47
7	2256	3,43	0,54
8	2284	3,38	0,53
9	2452	3,08	0,49
10	2528	2,96	0,47
Media	2401	3,18	0,50
SD	202,3	0,22	0,04
RSD (%)	8,4	6,93	7,99
n	10	10	10

Tabla 4.20. Partición de FE en gasoil/agua salina a 23°C y 1 atm ($C_{FE} = 10000$ mg/L).

Muestras	C_{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua salina		
1	2570	2,89	0,46
2	2703	2,70	0,43
3	2453	3,08	0,49
4	2808	2,56	0,41
5	2488	3,02	0,48
6	2607	2,84	0,45
7	2689	2,72	0,43
8	2540	2,94	0,47
9	2796	2,58	0,41
10	2761	2,62	0,42
Media	2641	2,79	0,45
SD	127,9	0,18	0,03
RSD (%)	4,8	6,44	6,74
n	10	10	10

Tabla 4.21. Partición de FE en gasoil/agua salina a 23°C y 57,8 atm ($C_{FE} = 10000$ mg/L).

Muestras	C_{FE} (mg/L)	K	log K
	Agua salina		
1	2866	2,49	0,40
2	2770	2,61	0,42
3	3152	2,17	0,34
4	2814	2,55	0,41
5	3086	2,24	0,35
6	3127	2,20	0,34
7	3095	2,23	0,35
8	2967	2,37	0,37
9	2926	2,42	0,38
10	2900	2,45	0,39
Media	2970	2,37	0,37
SD	137,0	0,15	0,03
RSD (%)	4,6	6,32	8,01
n	10	10	10

Los valores promedio de K obtenidos para el trazador FE en el sistema gasoil/agua salina a 55°C y 57,8 atm en función de la concentración inicial de trazador fueron:

a) $C_{FE} = 1000$ mg/L $K = 3,01 \pm 0,18$

b) $C_{FE} = 10000$ mg/L $K = 3,18 \pm 0,22$

La tendencia en este caso no es la misma que la observada para el sistema gasoil/ agua destilada. La salinidad del agua es tan grande (130000 ppm NaCl) que el valor de la concentración provoca un aumento en el valor de K junto con el aumento de la temperatura, presión y salinidad de agua. Evidentemente estos parámetros estudiados por separados tienen un comportamiento diferente sobre el valor de K que lleva a confirmar la hipótesis sobre la importancia de determinar el valor de K del trazador elegido, bajo las condiciones de reservorio a ensayar. Se realizaron ensayos a una concentración de 10000 mg/L de FE variando la temperatura (23°C) y bajo presión atmosférica y a 57,8 atm. Los resultados de los ensayos están presentados en la Tablas 4.20 y 4.21.

4.3.3 Ensayos con fases reales: Sistema petróleo/agua sintética de inyección.

Para estudiar los sistemas reales necesarios para poder obtener valores de K bajo condiciones de reservorio se utilizó como fase oleosa petróleo del pozo LmS-30, agua sintética como fase acuosa y una

concentración inicial de trazador de 10000 mg/L de FE. En la Tabla 4.22 figuran los valores experimentales obtenidos.

Tabla 4.22. Partición de FE en petróleo/agua sintética a 55°C y 57,8 atm.

Muestras	Cc de FE (mg/L)	K _{o/a}	log K
	Agua sintética		
1	2547	2,93	0,47
2	2306	3,34	0,52
3	2719	2,68	0,43
4	2257	3,43	0,54
5	2562	2,90	0,46
6	2244	3,46	0,54
7	2397	3,17	0,50
8	2274	3,40	0,53
9	2299	3,35	0,53
10	2358	3,24	0,51
11	2402	3,16	0,50
12	2270	3,41	0,53
13	2391	3,18	0,50
14	2610	2,83	0,45
15	2180	3,59	0,55
16	2014	3,97	0,60
Media	2364	3,25	0,51
SD	176,8	0,32	0,04
RSD (%)	7,48	9,76	8,33
n	16	16	16

Los valores de K obtenidos para el trazador FE en el sistema petróleo del pozo LmS-30/agua sintética de inyección a 55°C y 57,8 atm de presión dan un valor de $3,25 \pm 0,32$ para 10000 mg/L de concentración inicial de FE.

4.3.4 Mezcla de trazadores en sistemas complejos

En los ensayos de campo SWCTT se inyecta una combinación de trazadores particionables y no particionables. Por esta razón se determinó el K del FE en sistemas reales (distintas combinaciones de fases oleosa/acuosa), junto con otros dos trazadores no particionables: metanol y n-propanol. Las experiencias se realizaron tanto en condiciones atmosféricas, utilizando el método batch, como en condiciones de reservorio, utilizando el método en flujo continuo.

Un parámetro importante a determinar en los ensayos de campo es el tiempo de remojo, el cual debe

permanecer el trazador en el pozo a la temperatura del mismo antes de ser producido. El FE en agua produce etanol como resultado de la hidrólisis, y este nuevo trazador químico se produce in-situ en el pozo y es de suma importancia su cuantificación. Pero por otra parte, en los ensayos de laboratorio para la determinación del K se debe desprestigiar el efecto de hidrólisis cuando no se analiza la fase oleosa y se utiliza un balance de masa, por lo que también es importante determinar la presencia de etanol. Finalmente, se debe estudiar la partición del FE en presencia de una concentración constante de etanol para analizar si se produce algún efecto, ya sea interfiriendo de alguna manera en la partición o acelerando la reacción de hidrólisis.

4.3.4.1. Ensayos en condiciones atmosféricas

En el primer ensayo se utilizó el sistema petróleo/ agua sintética de inyección. Para esto se preparó una solución patrón de 2000 mg/L de cada trazador en agua sintética de inyección simulando la composición del agua del pozo LmS-30. Para lograr la partición de FE se utilizaron tres ampollas de decantación de 250 mL, donde se colocaron 30 mL de petróleo y 30 mL de la solución patrón con los trazadores en agua sintética de inyección en cada ampolla. Como la mezcla se emulsionó con la agitación, se la dejó en reposo durante 2 horas más, observando una pequeña separación de fases. La extracción de muestras no fue fácil debido a que la separación de fases no se visualizaba bien. Luego, de cada ampolla se extrajeron una o dos muestras de la fase acuosa para su análisis, de las cuales fueron descartadas aquellas que estaban contaminadas con pequeñas gotas de fase oleosa. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.23.

Tabla 4.23. Concentraciones de trazadores en la fase acuosa del sistema petróleo/agua sintética de inyección a 23 °C (método batch).

Muestras	C_{FE} (mg/L)	$C_{metanol}$ (mg/L)	$C_{n-propanol}$ (mg/L)
A	718	2005	2032
B	711	2020	2029
C	713	2015	2041
Media	714	2014	2034
SD	3,7	7,8	5,9
RSD (%)	0,5	0,4	0,3
n	3	3	3

Se verifica que, dentro del error experimental, los trazadores no particionables metanol y n-propanol permanecen en la fase acuosa. Tanto en este ensayo como en los siguientes no se determinó presencia de etanol, indicando que bajo estas condiciones experimentales no se produce una hidrólisis significativa de FE.

A partir de estos datos se puede calcular el K para el trazador FE en el sistema petróleo/agua sintética de inyección a 23°C y presión atmosférica, obteniéndose un valor de $K = 1,80 \pm 0,01$ ($\log K = 0,26 \pm 0,01$).

Luego se realizó otro ensayo bajo condiciones de reservorio, utilizando como matriz agua de inyección del pozo LmS-30. Se preparó una solución patrón de 10000 mg/L de FE junto con 2500 mg/L de metanol y 5000 mg/L de n-propanol en el agua de inyección del pozo LmS-30.

Para lograr la partición del FE se utilizaron tres ampollas de decantación de 250 mL, donde se colocaron 30 mL de petróleo y 30 mL de la solución de los trazadores en agua de inyección a la temperatura ambiente del laboratorio de 23°C.

Luego del mezclado se observó la formación de una emulsión que al dejarla en reposo durante varias horas logró su separación. Se extrajeron 3 muestras de la fase acuosa de cada ampolla teniendo que descartar en los tres casos la tercera por estar contaminada con fase oleosa. Esto perjudicó el análisis de los datos ya que se obtuvieron menos muestras de las esperadas debido a la dificultad que se presentó durante el muestreo.

Tabla 4.24. Concentraciones de trazadores en la fase acuosa del sistema petróleo/agua de pozo LmS-30 a 23°C (método batch).

Muestras	C_{FE} (mg/L)	$C_{metanol}$ (mg/L)	$C_{n-propanol}$ (mg/L)
A	3076	2497	4859
B	3583	2517	4806
C	3187	2500	4861
D	3326	2511	4871
E	3088	2490	4830
F	3218	2514	4882
G	3589	2498	4847
H	3463	2489	4877
I	3304	2518	4868
Media	3315	2504	4856
SD	194,8	11,4	24,5
RSD (%)	5,9	0,5	0,5
n	9	9	9

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.24. A partir de estos datos se puede calcular un valor de $K = 2,02 \pm 0,18$ ($\log K = 0,31 \pm 0,18$).

4.3.5 Ensayos en condiciones de reservorio

4.3.5.1 Sistema gasoil/agua de inyección de pozo.

Se realizaron ensayos bajo condiciones de reservorio, en el sistema gasoil / agua de inyección del pozo LmS-30 a 55°C y 57,8 atm, a la concentración a la cual se ingresa el trazador en la fase acuosa en el pozo para realizar el ensayo SWCTT, es decir 10000 mg/L de FE.

Tabla 4.25. Concentración de trazadores en fase acuosa en el sistema gasoil / agua de pozo LmS-30 a 55°C (método FC).

Muestras	C _{FE} (mg/L)	C _{metanol} (mg/L)	C _{n-propanol} (mg/L)	C _{etanol} (mg/L)
1	2205	2468	4870	1002
2	2261	2472	4990	1004
3	2312	2514	4962	990
4	2465	2490	4829	1000
5	2309	2512	4926	1001
6	2199	2508	4873	990
7	2246	2503	4825	997
8	2272	2510	4842	987
9	2433	2470	4938	1006
10	2362	2475	4856	999
Media	2306	2492	4891	997
SD	90,1	19,2	58,5	6,1
RSD (%)	3,9	0,8	1,2	0,6
n	10	10	10	10

La solución alimentada al sistema en FC contenía los cuatro trazadores juntos. Para esto se preparó una solución de 10000 mg/L de FE, 2500 mg/L de metanol, 5000 mg/L de n-propanol y 1000 mg/L de etanol en el agua de inyección proveniente del pozo LmS-30. Las concentraciones obtenidas para cada trazador se presentan en la Tabla 4.25.

A partir de las concentraciones de FE se puede obtener un valor promedio de $K = 3,34 \pm 0,17$ ($\log K = 0,52 \pm 0,02$). Las concentraciones de los trazadores, metanol, n-propanol y etanol se mantienen constantes durante todo el ensayo, no modificando la partición del FE ni interfiriendo en la reacción de hidrólisis de este.

4.3.5.2 Sistema petróleo/agua de inyección de pozo.

Finalmente, para estudiar el comportamiento de los trazadores juntos durante el ensayo de campo SWCTT, en un sistema complejo real como lo es el petróleo del pozo LmS-30 y su agua de inyección se realizaron ensayos a la concentración a la cual fueron ingresados en el pozo y bajo condiciones de

reservorio (55°C y 57,8 atm). Para esto se utilizó una solución de 10000 mg/L de FE, 5000 mg/L de n-Propanol y 2500 mg/L de Metanol en agua de inyección del pozo LmS-30.

Tabla 4.26. Concentración de trazadores en fase acuosa en el sistema petróleo/ agua de pozo LmS-30 en condiciones de reservorio.

Muestras	C _{FE} (mg/L)	C _{metanol} (mg/L)	C _{n-propanol} (mg/L)
1	2401	2584	4972
2	2489	2475	4965
3	2454	2486	4973
4	2203	2566	5026
5	2334	2531	5133
6	2362	2557	5033
7	2150	2524	5001
8	2315	2541	5025
9	2234	2513	4942
10	2285	2562	4913
11	2286	2572	4953
12	2491	2583	4958
Media	2334	2541	4991
SD	110,7	36,4	57,7
RSD (%)	4,7	1,4	1,2
n	12	12	12

Tabla 4.27. Concentración de trazadores en fase acuosa en el sistema petróleo/ agua de pozo LmS-30 en condiciones de reservorio.

Muestras	C _{FE} (mg/L)	C _{metanol} (mg/L)	C _{n-propanol} (mg/L)
1	2463	2503	4803
2	2417	2504	4829
3	2343	2520	4826
4	2265	2491	4848
5	2413	2514	4799
6	2372	2502	4797
7	2529	2486	4842
8	2402	2508	4788
9	2424	2505	4866
10	2397	2500	4875
11	2259	2483	4873
12	2494	2478	4863
13	2399	2474	4834
Media	2398	2307	4462
SD	77,8	14,0	30,4
RSD (%)	3,2	0,6	0,7
n	13	13	13

La experiencia se realizó por duplicado y los resultados se presentan en las Tablas 4.26 y 4.27 respectivamente. Cabe aclarar que en ningún caso se detectó presencia de etanol por lo que se puede concluir que no hubo hidrólisis del FE durante los ensayos.

Los valores de K obtenidos para el trazador FE en el sistema petróleo del pozo LmS-30/agua de inyección en condiciones de reservorio (55°C y 57,8 atm de presión) dan valores de $K = 3,29 \pm 0,20$ ($\log K = 0,52 \pm 0,03$) para el primer ensayo y $K = 3,17 \pm 0,14$ ($\log K = 0,50 \pm 0,02$) para el segundo. Se observa reproducibilidad en las determinaciones experimentales, el ensayo t no muestra diferencias significativas entre los valores medios ($p > 0,095$)

4.4 Discusión y conclusiones

En las Tablas 4.28 y 4.29 se resumen los resultados obtenidos para los trazadores AcEt y FE respectivamente, bajo distintas condiciones experimentales; en la mayoría de los casos obtenidos por FC y en algunos pocos por batch debido a las limitaciones del método.

Tabla 4.28. Valores de K del AcEt bajo diferentes condiciones experimentales

Método	Fase oleosa	Fase acuosa	C_{AcEt} (mg/L)	Temp (°C)	Presión (atm)	K_{AcEt}
Batch	gasoil	agua	1000	23	1	2,09
Batch	gasoil	salina ¹	1000	55	1	3,68
Batch	gasoil	salina ¹	1000	55	1	3,81
Batch	gasoil	salina ¹	1000	55	1	3,68
FC	gasoil	agua	1000	23	1	2,02
FC	gasoil	agua	1000	23	1	2,02
FC	gasoil	agua	1000	40	1	1,84
FC	gasoil	agua	1000	40	1	1,84
FC	gasoil	agua	1000	55	1	2,02
FC	gasoil	agua	1000	55	1	2,20
FC	gasoil	agua	1000	55	1	2,17
FC	gasoil	agua	1000	65	1	2,16
FC	gasoil	agua	1000	65	1	2,13
FC	gasoil	salina ¹	1000	55	1	3,69
FC	gasoil	salina ¹	1000	55	1	3,80
FC	gasoil	salina ¹	1000	55	51	3,14
FC	gasoil	salina ¹	1000	55	51	3,24

(1) Agua salina con 10.000 ppm de NaCl

El método batch es un ensayo estandarizado que ofrece la ventaja de ser relativamente fácil de realizar en condiciones atmosféricas y varios ensayos pueden ser hechos en paralelo. Se lo puede utilizar para estudiar la variación de K en función de la salinidad, y en presencia de otros componentes como álcalis,

surfactantes y polímeros (ASP) en la fase acuosa. Si ambas fases son analizadas, este procedimiento se convierte en un buen ensayo de control para estimar el K entre las fases. En cambio, cuando la fase oleosa es muy densa, se forma una emulsión al mezclar ambas fases que hace difícil su separación y esto aumenta la incertidumbre en los resultados y en el análisis de las tendencias. El mismo efecto fue observado cuando la fase acuosa posee polímeros y una mezcla de ASP (Austine et al., 2015).

Tabla 4.29. Valores de K del FE bajo diferentes condiciones experimentales

Método	Fase oleosa	Fase acuosa	C _{FE} (mg/L)	Temp (°C)	Presión (atm)	K _{FE}
FC	gasoil	agua	1000	23	1	1,70
FC	gasoil	agua	1000	23	57,8	1,63
FC	gasoil	agua	1000	55	1	1,71
FC	gasoil	agua	1000	55	57,8	1,72
FC	gasoil	agua	10000	23	1	1,63
FC	gasoil	agua	10000	23	57,8	1,60
FC	gasoil	agua	10000	55	57,8	1,64
FC	gasoil	Salina ¹	1000	55	57,8	3,01
FC	gasoil	Salina ¹	10000	55	57,8	3,18
FC	gasoil	Salina ¹	10000	23	1	2,79
FC	gasoil	Salina ¹	10000	23	57,8	2,37
Batch	petróleo	sintética	2000 ²	23	1	1,80
Batch	petróleo	LmS-30	10000 ⁴	23	1	2,02
FC	petróleo	sintética	10000	55	57,8	3,25
FC	gasoil	LmS-30	10000 ³	55	57,8	3,34
FC	petróleo	LmS-30	10000 ⁴	55	57,8	3,29
FC	petróleo	LmS-30	10000 ⁴	55	57,8	3,17

(1) Agua salina con 130.000 ppm de NaCl

(2) Solución de FE con 2000 mg/L de n-propanol y 2000 mg/L de metanol

(3) Solución de FE con 5000 mg/L de n-propanol, 2500 mg/L de metanol y 1000 mg/L de etanol

(4) Solución de FE con 5000 mg/L de n-propanol y 2500 mg/L de metanol

Si se comparan los valores de K para el AcEt obtenidos por batch y FC bajo iguales condiciones, no se encuentran diferencias (Tabla 4.28). Con los sistemas utilizados: gasoil/agua y gasoil/agua salina se logró una excelente separación luego de mezclar las fases permitiendo muestrear sin dificultad y en un corto periodo de tiempo.

Para el trazador FE solo se realizaron dos ensayos batch bajo condiciones ambientales en el sistema petróleo/agua de pozo, resultando en valores de K relativamente más bajo a los obtenidos con el método de FC bajo condiciones similares (Tabla 4.29). Esto puede deberse a que la mezcla se emulsiona

y se dificulta el muestreo y el análisis, por lo que los resultados son dudosos. Este mismo comportamiento fue encontrado por Austine et al. (2015) en seis trazadores particionables.

4.4.1 Efecto de la temperatura.

En la Tabla 4.28 se observa que dentro del rango de 23 a 65°C el K del AcEt varía con la temperatura de manera aleatoria y dentro de un intervalo de valores de 1,84 a 2,18, con un valor promedio de $K=2,05$. Se realizó un análisis estadístico de los datos mediante una ANOVA utilizando como criterio de clasificación la temperatura y se obtuvo como resultado una diferencia significativa entre los valores medios ($p<0,001$). Esto se puede visualizar en la Figura 4.2.

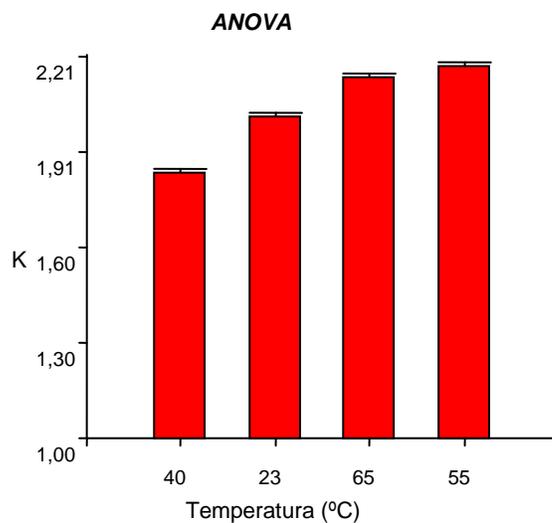


Figura 4.2. Variación de los valores de K del AcEt en función de la temperatura para el sistema gasoil/agua destilada.

En el Capítulo II se obtuvo que la variación del K con la temperatura podría ser representado por una relación del tipo:

$$K = K_{T_o} \exp \left[\frac{\Delta \bar{h}_t}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right] \quad (4.1)$$

Se observa que esta relación no se cumple para los datos del AcEt en el sistema gasoil/agua en el rango estudiado, especialmente por el valor relativamente bajo obtenido a 40°C. Si no se considera este valor, el K se mantiene aproximadamente constante, con un leve incremento de alrededor del 5% en promedio cuando se pasa de la temperatura ambiente a la de reservorio (55-65 °C).

Deans et al. (1980) recopilaron un conjunto de datos de campo sobre el K del AcEt en sistemas petróleo/salmuera para distintos pozos en función de la temperatura y la salinidad (Figura 4.3). A pesar de la dispersión de los datos se observa un aumento de K con la temperatura, que los autores representan con la siguiente correlación:

$$K_{AcEt} = 2.4 + \left(1.0 + \frac{S_s}{24,000} \right) \left(\frac{T - 60}{100} \right) \quad (4.2)$$

donde S_s es la salinidad (0 a 200.000 ppm) y la temperatura (80-221 °F).

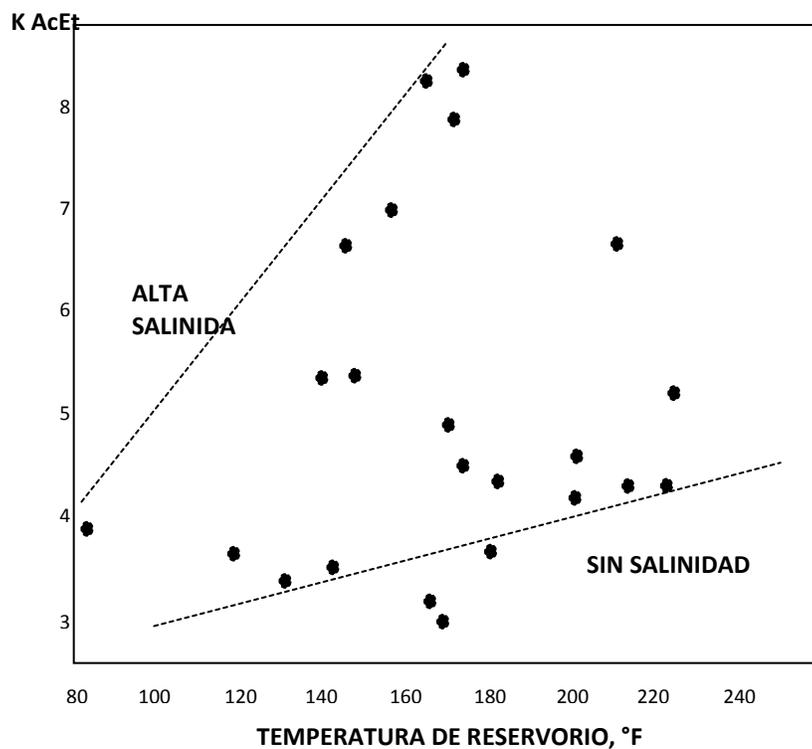


Figura 4.3. Efecto de la temperatura y la salinidad sobre el K del AcEt en petróleo / agua de pozo (adaptada de Deans et al., 1980)

Para el caso sin salinidad la ecuación 4.3 predice un incremento de 0,18 en el valor de K (equivalente a aproximadamente un 6%) cada 10 °C.

Carlisle y Kapoor (1982) también estudiaron la partición del AcEt como trazador en dos petróleos crudos y su fase acuosa salina, uno del Mar del Norte y otro de la costa Gulf, bajo condiciones de reservorio (presión y temperatura del pozo, arriba de 340 atm y 104 °C). Obtuvieron un aumento del

coeficiente de partición en función de la temperatura, con un incremento del 10% para un rango de 2 a 10 en los valores de K.

Tabla 4.30. Efecto de la temperatura sobre el K del AcEt para el sistema petróleo/salmuera de un pozo (Knaepen et al., 1990).

T (°C)	K _{AcEt}
50	4,4
60	4,7
70	5,0-4,9
80	5,2-5,1
90	5,3-5,2
96	5,3

Por otra parte, Knaepen et al. (1990) analizaron el efecto de la temperatura, la salinidad y la presencia de gas metano sobre el K del AcEt en el sistema modelo isooctano/salmuera, utilizando un método FIA, observando un efecto positivo de las tres variables estudiadas. También presentan datos del K del AcEt en un petróleo crudo del Mar del Norte y su salmuera (con 35400 ppm de NaCl) a 148 atm (Tabla 4.30). Se observa un leve incremento del K con la temperatura que representa un aumento promedio de alrededor del 5 % cada 10°C.

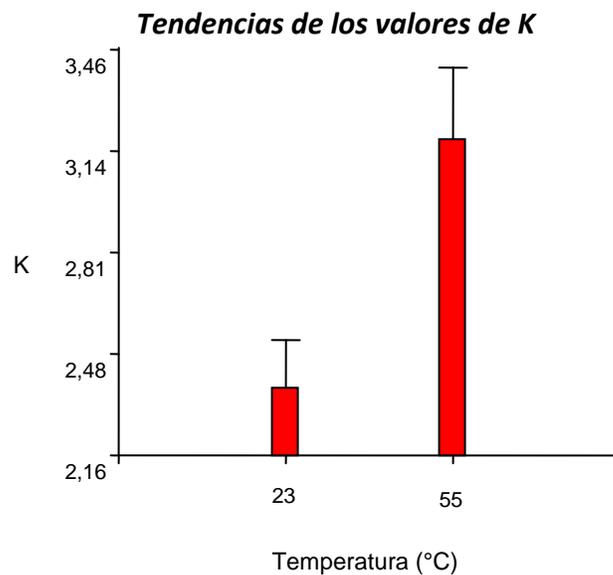


Figura 4.4. K del FE con la temperatura en gasoil/agua salina.

Huseby y col, (2012) propuso una técnica de simulación rápida y precisa para estudiar el ensayo SWCTT.

Por medio del simulador ECLIPSE obtuvo resultados de K para el AcEt teniendo en cuenta una saturación del 22%, a partir de estimar los tiempos de llegada del éster y del alcohol. La ecuación utilizada fue:

$$K_{AcEt} = \frac{(t_{AcEt} - t_{etanol}) \left(\frac{1}{S} - 1 \right)}{t_{etanol}} = 2,4 \quad (4.3)$$

El valor obtenido para una saturación residual del 30% fue de $K_{AcEt} = 4,7$. La estimación realizada por el simulador está lejos del valor real obtenido en ensayos de campo publicados por Deans et al., (1980).

En el caso del FE los valores de K obtenidos en el sistema gasoil/agua destilada a 23 y 55 °C a dos presiones (1 y 57,8 at) y dos concentraciones iniciales de trazador (1000 y 10000 mg/L) se encuentran en el rango 1,60-1,72. Más allá del efecto combinado de las distintas variables que pueden afectar el K, los ensayos t de a pares bajo las mismas condiciones de presión no muestran diferencias significativas, por lo que no se observa un efecto de la temperatura. En cambio, los valores obtenidos para el sistema gasoil/agua salina (con 130.000 ppm de NaCl) muestran un incremento del K del FE con la temperatura cuando se pasa de 23°C (K = 2,37-2,79) a 55 °C (K = 3,01-3,18), tal como se observa del análisis estadístico (Figura 4.4).

Chavez-Majluf et al. (2012) presentan datos de K a diferentes temperaturas para el sistema petróleo/salmuera de dos pozos con distintas salinidades (Tabla 4.31). No encuentran diferencias significativas entre los valores a 30 y 60°C, por lo que concluyen que el efecto de la temperatura es despreciable en sistemas con muy alta salinidad.

Tabla 4.31. Efecto de la temperatura sobre los valores de K del FE para dos pozos con diferentes salinidades (Chavez-Majluf et al., 2012)

Petróleo de los Pozos	Salinidad del agua (mg/L)	K _{FE}	
		30°C	60°C
W 1-7	180000	5,2	5,25
M-29	160000	3,7	3,6

De acuerdo a lo desarrollado en el capítulo II el K puede aumentar o disminuir con la temperatura, dependiendo del comportamiento del trazador en el sistema fase oleosa / fase acuosa al aplicar la ecuación 4.1, dependiendo de si el cambio entálpico de dilución del trazador entre ambas fases es negativo o positivo. En promedio se considera un cambio de 0,009 log K por °C, siendo este cambio positivo o negativo, para variaciones de sistemas bifásicos incluido el sistema octanol/agua (Berthold et

al. 2004). Como ya se mencionó, Deans et al., (1980) indican que el K del acetato de etilo aumenta con la temperatura mientras que el del formiato de propilo se mantiene aproximadamente constante. Por otra parte, Bennett et al. (2003) estudiaron el K de fenol y cresoles en el sistema petróleo: agua (destilada y con 15% de NaCl), en un rango de temperaturas de 25-150 °C, encontrando que el K aumenta con la salinidad y disminuye con la temperatura, siendo este efecto más marcado con la solución salina.

Zemel (1994) en el capítulo 5 de su libro analiza el efecto de la temperatura sobre el valor de K por medio de una ecuación semiempírica:

$$\text{Log } K = A + \frac{B}{T} \quad (4.4)$$

donde T es la temperatura en °K, A es una constante relacionada con la variación de la entropía (ΔS) y B es una constante relacionada con la variación de la entalpía (ΔH). El coeficiente de partición K puede ser medido en el laboratorio por un método cromatográfico a partir de los tiempos de retención de cada trazador, particionable y no particionable, mediante la siguiente ecuación (idem 4.3):

$$K = \frac{(t_{\text{éster}} - t_{\text{etanol}})}{t_{\text{etanol}}} \frac{(1 - \text{Sor})}{\text{Sor}} \quad (4.5)$$

Este análisis es posible si consideramos la columna cromatográfica como un núcleo testigo del laboratorio, una columna empacada, un tubo delgado o cualquier sistema lineal que contenga petróleo en condiciones de Sor por donde pase un flujo continuo. El trazador particionable (éster) en solución con la fase acuosa ingresa al sistema particionando con el petróleo residual produciendo un retraso. El trazador no particionable al no interactuar con el petróleo residual sale antes. Este método es inverso al método utilizado en el reservorio para medir la saturación residual de petróleo (Sor). Además en este caso la Sor del núcleo testigo es un dato conocido y lo que se busca es determinar el K.

Tabla 4.32. Valores de K para trazadores particionables en el sistema petróleo/salmuera (Zemel, 1994).

Trazadores	K	A	B
Iso-propanol	0,26	2,15	-992,6
N-propanol	0,28	1,72	-883,1
N-butanol	1,23	2,52	-882,2
Acetona	0,47	1,02	-498,8
Fenol	1,07	-1,17	+435,5

La ecuación 4.4 es muy utilizada por los ingenieros en reservorios porque permite predecir la variación de K con la temperatura de manera lineal. Zemel (1994) publicó una tabla con valores de K para algunos trazadores particionable mostrando los valores de las constantes A y B , usando petróleo y salmuera de un pozo del Norte de Slope en Alaska (Tabla 4.32).

En la Figura 4.5 se presentan las predicciones de esta ecuación y se puede ver de qué manera las pendientes de las rectas son función de la polaridad de cada trazador.

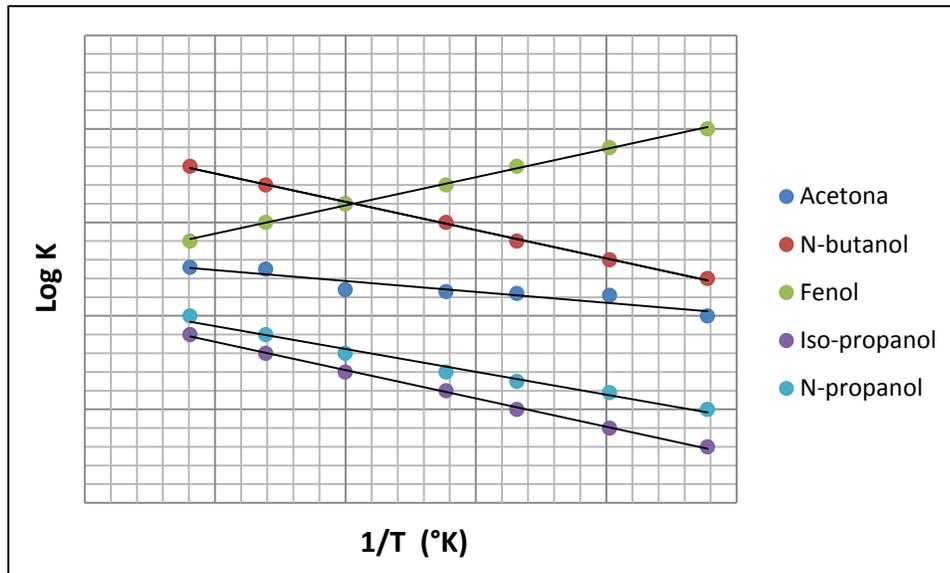


Figura 4.5. Log K en función de la temperatura (adaptada de Zemel, 1994)

Los resultados obtenidos en esta tesis indican que en el caso del AcEt y el FE la tendencia es nula o positiva, dependiendo del sistema considerado, y que se incrementa con la complejidad del sistema, la presión y la salinidad de la fase acuosa.

4.4.2 Efecto de la salinidad de la fase acuosa.

El valor promedio del K del AcEt en el sistema gasoil/agua a 55 °C y 1 atm es 2,18, mientras que en el sistema gasoil/agua salina con 10000 ppm de NaCl bajo las mismas condiciones es 3,74. Se realizó un análisis estadístico de los datos mediante un ensayo t utilizando como criterio de clasificación los distintos tipos de aguas y se obtuvo como resultado una diferencia significativa entre los valores medios ($p < 0,001$). Esto se puede visualizar en la Figura 4.6. Se observa que el efecto que produce la salinidad del agua sobre el K del AcEt es sumamente importante, ya que aumenta su valor en alrededor del 60% cuando se agregan 10.000 ppm de NaCl a la fase acuosa.

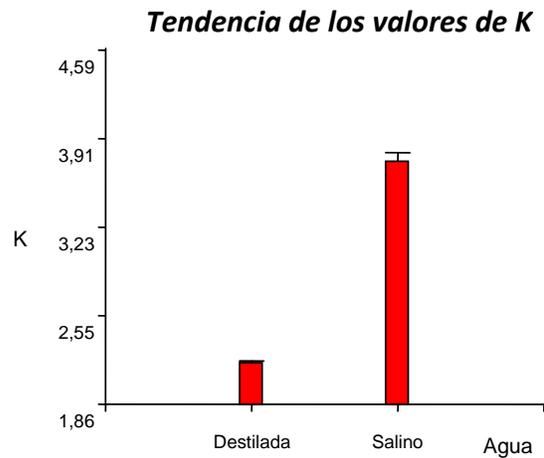


Figura 4.6. K del AcEt con distintas fases acuosas a 55°C y 1 at.

La ecuación 4.2 propuesta por Deans et al., (1980) predice un efecto mucho menor, del orden del 10%, para las mismas condiciones. Knaepen et al.,(1990) muestran incrementos del orden del 20-40% en el K del AcEt en el sistema modelo isooctano/salmuera cuando la salinidad de la fase acuosa pasa de 0 a 5 y 10%, siendo el efecto prácticamente independiente de la temperatura en el rango 20-150°C. Los autores también presentan datos del K del AcEt en un petróleo crudo del Mar del Norte y su salmuera a 96°C y una presión de 148 atm, pasando de $K=4.2$ a $K=4.8$ cuando la salinidad se incrementa de 26700 a 35400 ppm de NaCl, lo que representa un aumento del 14 %. Por otra parte, DeZabala y col, (2011) presentan valores de K para el AcEt a 86°C para el sistema petróleo/salmuera con diferentes salinidades (Tabla 4.33), donde se observa una relación aproximadamente lineal del coeficiente de partición con la concentración de sal.

Tabla 4.33. Efecto de la salinidad sobre el K del AcEt a 86°C para el sistema petróleo/salmuera de un pozo (DeZabala y col, 2011).

Salinidad (mg/L)	K_{AcEt}
10000	2,8
50000	3,0
75000	4,5
100000	5,2
150000	7,5

En el caso del FE se realizaron ensayos t utilizando como criterio de clasificación los distintos tipos de aguas, destilada y salina con 130000 ppm de NaCl para las experiencias a 23°C y 1 atm, a 23°C y 57,8 atm y a 55°C y 57,8 atm, obteniendo como resultados una diferencia significativa entre los valores medios ($p < 0,001$). La tendencia es la misma que la observada en el caso del trazador AcEt: la salinidad provoca un notable aumento de los valores de K del FE, en un rango de 50 a 90%. Al comparar los valores obtenidos por FC para 10000 mg/L de FE, 55°C y 57,8 atm en gasoil variando la fase acuosa se encontraron diferencias significativas ($p < 0,0001$). Este efecto se puede visualizar en la Figura 4.7, siendo más pronunciada la diferencia entre agua salina y del pozo LmS-30 con los valores obtenidos en agua destilada.

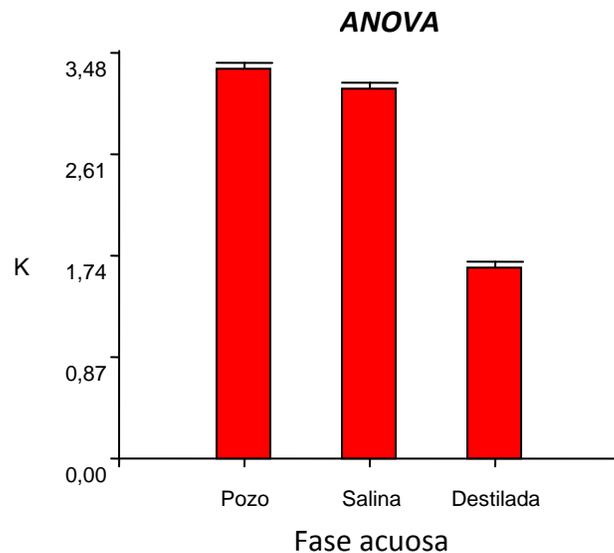


Figura 4.7. K del FE con distintas fases acuosas a 55°C y 57,8 atm.

Chavez-Majluf et al., (2012) estudiaron el efecto de las sales que forman parte del agua de inyección sobre el K del FE, determinado por el método estándar Batch, en el sistema modelo decano/agua salina a 23°C, 1 atm y una concentración de trazador de 5000 mg/L. Analizaron el efecto de las sales NaCl, CaCl₂, BaCl₂ y MgCl₂, reportando que el NaCl y el MgCl₂ provocan un aumento significativo en el valor de K con la concentración, mientras que el BaCl₂ tiene un efecto menor y el CaCl₂ tiene un efecto negativo y prácticamente independiente de la concentración (Tabla 4.34). Puede observarse que el efecto de las dos primeras sales es de mayor magnitud al obtenido en esta tesis con gasoil y petróleo como fase oleosa.

En conclusión, se ha observado que los coeficientes de partición del AcEt y del FE aumentan significativamente con la salinidad de la fase acuosa. Tal como se desprende del análisis termodinámico desarrollado en el Capítulo 2, este efecto que producen las soluciones acuosas de electrolitos fuertes como el NaCl, conocido como salting-out o desplazamiento salino, se debe a las interacciones ion-agua, lo cual resulta en una reducción de la solubilidad y un incremento en la actividad del trazador (no-electrolito). Si bien los ensayos en las fases gasoil/agua salina se realizaron mayoritariamente a 55°C, el efecto de la temperatura es poco relevante como ya se mencionó anteriormente. Este comportamiento queda justificado a partir del análisis de datos experimentales para no-electrolitos polares y no polares, observando que las sales de sodio presentan un fuerte efecto positivo con valores de k_e relativamente grandes y poco dependientes de la temperatura (Long y McDevit, 1952).

Tabla 4.34. Efecto de la salinidad sobre el K del FE en el sistema decano/agua salina (Chavez-Majluf et al., 2012).

Salinidad (mg/L)	Coeficiente de partición, K_{FE}			
	NaCl	CaCl ₂	BaCl ₂	MgCl ₂
10000	2,06	0,56	1,32	2,63
50000	2,93	0,71	1,68	2,87
75000	3,07	0,71	1,38	3,49
100000	4,74	0,64	1,69	5,58
125000	7,09	0,33	2,02	6,23
150000	5,17	0,97	2,37	3,49

El análisis estadístico de los valores de K obtenidos con agua sintética de pozo y con agua del pozo LmS-30 bajo las mismas condiciones no mostró diferencias significativas en sus valores medios. Esto permite concluir que el agua de inyección puede ser perfectamente reproducida en el laboratorio y utilizada para los ensayos de determinación de K.

Khaledialidusti y Kleppe (2014) destacan la dependencia de K con la salinidad y proponen un nuevo método SWCTT modificado donde el objetivo principal de esta innovadora técnica es eliminar la hidrólisis y provocar una etapa irreversible utilizando la dependencia del coeficiente de partición con la salinidad. Este método sugiere que como algunos trazadores tienen diferente partición a diferentes salinidades se utilice esta característica usando dos trazadores no reactivos con el mismo coeficiente de partición. Uno de los trazadores debe ser sensible y el otro debe ser insensible a los cambios de salinidad. Debido a que diferentes temperaturas provoca cambios sutiles en el coeficiente de partición de los trazadores, es necesario encontrar trazadores adecuados con diferentes coeficientes de partición

en varias salinidades. De todas formas esta técnica todavía no fue sometida a prueba, desconociendo sus verdaderas desventajas o dificultades en el momento de su aplicación.

4.4.3 Efecto de la presión.

El valor promedio del K del AcEt en el sistema gasoil/agua salina a 55 °C es 3,74 a 1 atm y 3,19 a 51 atm. También se realizó un análisis estadístico de los datos mediante un ensayo t utilizando como criterio de clasificación la presión y se obtuvo como resultado una diferencia significativa entre los valores medios (Figura 4.8).

Knaeppen y col, (1990) encontraron que los valores de K del AcEt a distintas temperaturas en el sistema modelo isooctano/salmuera no varían con la presión (Figura 4.9). La diferencias en el comportamiento pueden deberse a que los autores trabajan con isooctano como fase oleosa en el rango de altas presiones, 50 a 200 atm, mientras que en esta tesis se compara un valor a alta presión con el obtenido a presión atmosférica utilizando gasoil.

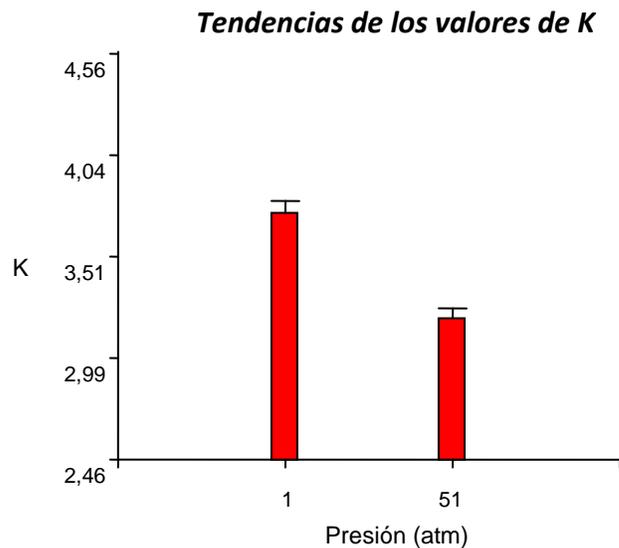


Figura 4.8. Efecto de la presión sobre K del AcEt a 55°C.

En el caso del FE no se observó un efecto significativo de la presión sobre el K en el sistema gasoil/agua. En cambio, cuando se realizó el ensayo t para comparar las experiencias a 10000 mg/L y 23°C en el sistema gasoil/agua salina se encontró una diferencia significativa ($p < 0,001$), con una reducción del orden del 15% (Figura 4.10).

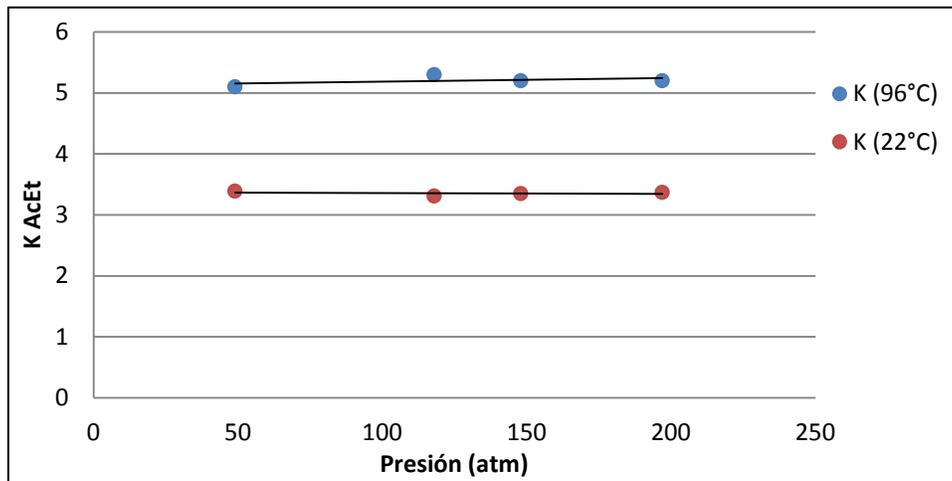


Figura 4.9. K del AcEt en función de la presión (adaptado de Knaeppen y col, 1990).

En el Capítulo II se concluyó que a presiones bajas y moderadas, en sistemas simples, los cambios volumétricos incluidos en la ecuación 2.35 podrían ser relativamente bajos, así como el efecto de la presión sobre el coeficiente de partición. En cambio, en los sistemas estudiados y bajo las condiciones de reservorio la presión produce un descenso en el K cuando se compara con el valor de referencia a presión atmosférica, tanto para el AcEt como para el FE, por lo que resulta necesario realizar las determinaciones en esas condiciones.

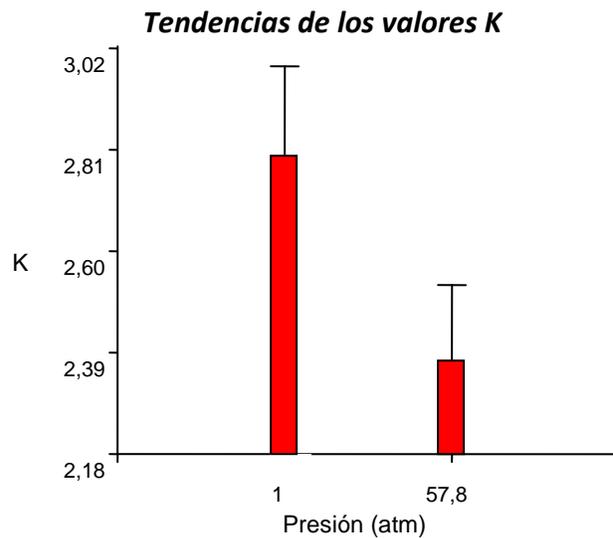


Figura 4.10. Efecto de la presión sobre el K del FE en gasoil/agua salina.

4.4.4 Efecto de la concentración de los trazadores.

En el caso del FE se realizaron experiencias con una concentración inicial de trazador de 1000 y 10000 mg/L, lo que en el equilibrio da concentraciones en la fase acuosa del orden de 250 y 2500 mg/L respectivamente. Se puede observar que la concentración del trazador bajo condiciones normales de presión y temperatura no modifica el valor de K, ya que la diferencia no es significativa, mientras que en condiciones de reservorio la diferencia es muy pequeña.

Knaeppen y col, (1990) reportaron un leve aumento del K con la concentración del AcEt para el sistema petróleo del Mar del Norte / agua salina bajo condiciones de reservorio (96°C y 178 atm) en el rango 0,1-0,9 ppm de trazador en la fase acuosa (Figura 4.11). Debe tenerse en cuenta que si el K varía significativamente con la concentración del trazador se suma una complejidad adicional en los ensayos SWCTT, ya que debería conocerse previamente la concentración de equilibrio en la fase acuosa después de la hidrólisis y la partición para evaluar el coeficiente.

Por otra parte, tampoco se obtuvieron diferencias significativas desde el punto de vista estadístico cuando se comparan los ensayos realizados con petróleo/agua sintética a 55°C y 57,8 atm ($K = 3,25$) con aquellos obtenidos por duplicado en petróleo/agua de pozo bajo las mismas condiciones pero con el agregado de los trazadores metanol y n-propanol ($K = 3,17$ y $3,29$ respectivamente).

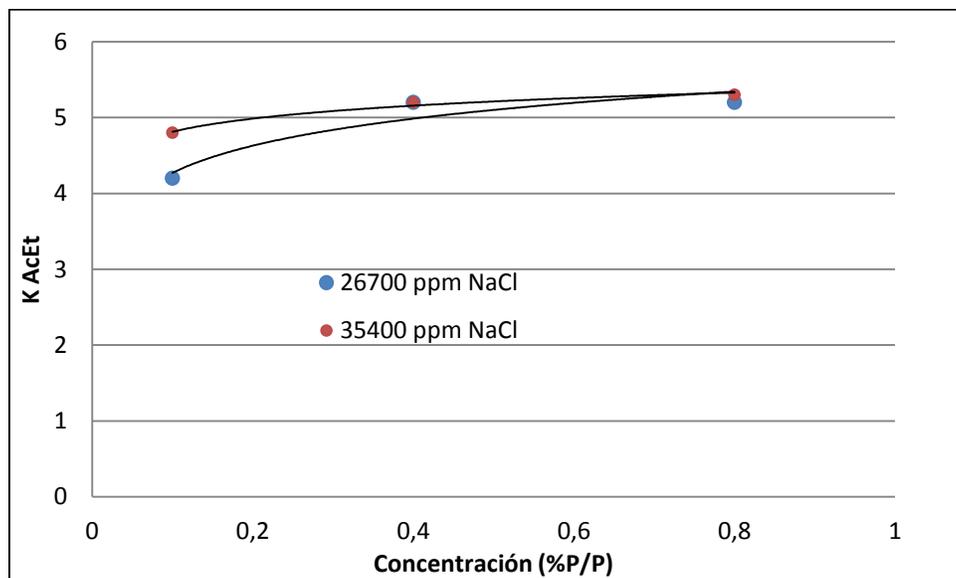


Figura 4.11. K del AcEt en función de la concentración del trazador a distintas salinidades (datos de Knaeppen y col, 1990).

En conclusión, bajo las condiciones estudiadas no se observó un efecto significativo de la concentración del trazador particionable sobre el K; así como tampoco ninguna interferencia del agregado de los trazadores no particionables metanol y n-propanol sobre el K del FE o su reacción de hidrólisis. Aparentemente, a las concentraciones utilizadas no existe ningún tipo de asociación o disociación entre los trazadores y se pueden despreciar las interacciones soluto-soluto, lo que es compatible con las consideraciones de soluciones diluidas desarrolladas en el Capítulo II.

4.4.5 Efecto de la fase oleosa.

Se realizó el ensayo t para analizar el efecto de la fase oleosa, gasoil más simple y petróleo más compleja, con una concentración de 10000 mg/L de FE en agua de pozo LmS-30 a 55°C y 57,8 atm de presión. En la Figura 4.12 se puede observar que la diferencia en los valores es significativa ($p=0,1$), aunque el gasoil parece ser una fase modelo interesante para estudiar el efecto de las distintas variables sobre los coeficientes de partición. La diferencia puede atribuirse a su composición, ya que si bien ambos son crudos livianos con un valor mayor a 31,2 °API, el petróleo crudo del pozo LmS-30 es una mezcla de fracciones líquidas de hidrocarburos livianos con mayor número de átomos de carbono que el aceite utilizado en este caso. Este petróleo fue extraído y sometido a una decantación prolongada donde se observan sedimentos y agua salada (salmuera) proveniente del yacimiento. Luego en el laboratorio se lo filtró para eliminar las partículas sólidas. El aceite utilizado al ser un producto comercial, debe responder a determinadas especificaciones, lo que implica que fue sometido a tratamientos previos donde se le incorporaron aditivos, mejorando sus propiedades físico-químicas (baja densidad (15°C)= 0,840 g/cm³ y baja viscosidad (40°C)= 3,4 cST). Estas diferencias en su composición hacen que los valores de K del FE en distintas fases oleosas varíen como se puede observar en la figura 4.12, donde en aceite el valor de K es mayor que en petróleo. Esta conclusión coincide con los resultados obtenidos por Thal y col, (2007).

En el capítulo III se habla sobre la composición química del petróleo crudo como variable y dependiente de su procedencia. El número de átomos de carbono y la forma en que están distribuidos dentro de las moléculas de los diferentes compuestos, es lo que le proporciona al petróleo diferentes propiedades físicas y químicas. En la composición del petróleo crudo figuran los derivados de azufre y metales como hierro, níquel, cromo, vanadio y cobalto en pequeñas cantidades. Es un líquido poco viscoso de aspecto aceitoso, en este caso el petróleo crudo utilizado es de color oscuro, como se puede ver la figura 3.3, capítulo III, en cambio el color del gasoil es variable, de amarillo a verdoso. El petróleo utilizado, por ser un crudo liviano, (33°API y una densidad < 0,8 g/cm³) tiene una mayor proporción de hidrocarburos

livianos y por lo tanto posee mayor número de átomos de carbono. No es muy viscoso a temperatura ambiente, posee escasa tendencia aditiva y alta tendencia a emulsificarse. La viscosidad es un parámetro que influye en la emisión de contaminantes porque determina las condiciones de la combustión. Existen tablas que reflejan la viscosidad de los distintos hidrocarburos puros, líquidos, vapor y de fracciones del petróleo, estando en este último caso en estrecha relación con el peso molecular y la estructura química. La magnitud de la viscosidad depende de la conformación química del crudo, de manera que a mayor proporción de fracciones ligeras, menor es la viscosidad, como en este caso. Este valor depende además de la temperatura, volviéndose menos viscoso al trabajar a la temperatura del reservorio, ya que aumenta su viscosidad a valores bajos de temperatura.

Knaeppen y col, (1980) no encontraron mayores diferencias en el K del AcEt cuando se utiliza petróleo crudo de arriba o de abajo del mismo pozo, que tienen un contenido de hidrocarburos livianos de hasta C_{10} de 25,4 y 13,2 % respectivamente. En cambio, observaron que la presencia de metano disuelto a saturación tiene un bajo efecto a temperatura ambiente pero produce un fuerte incremento en el K a 96°C.

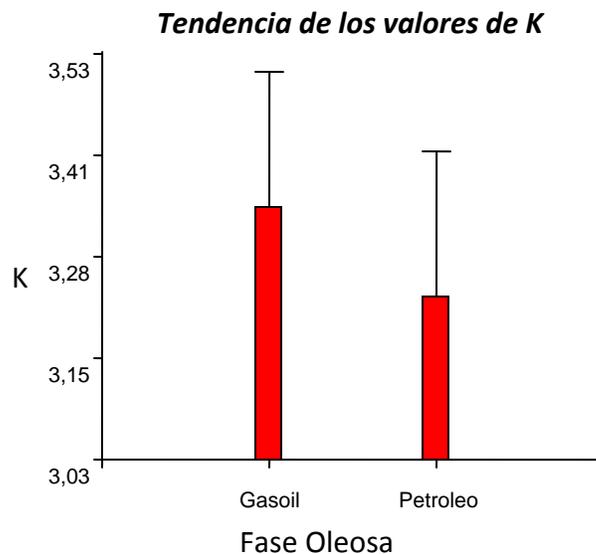


Figura 4.12. Variación de los valores de K del FE en función de dos fases oleosas a 55°C y 57,8 atm.

El coeficiente de partición depende de manera directa de ambas fases, oleosa y acuosa, por lo tanto su valor K debe ser determinado para el petróleo y salmuera del yacimiento que se desea estudiar y bajo condiciones de reservorio. Estas condiciones son conocidas antes de inundar el pozo con agua y también

después que el pozo fue inundado, siendo en cada caso diferente la composición de las fases oleosa y acuosa y la *S_{or}*. Es importante tener en cuenta que cuando se inyecta agua al reservorio, la composición del petróleo y de la salmuera cambia porque el agua disuelve muchos de los hidrocarburos livianos, particularmente los gases. Este frente de agua va a estar saturada con hidrocarburos y se va a mover a una composición en equilibrio con el petróleo. Detrás de esta zona equilibrada se encuentra una región de petróleo residual, que puede ser extraído por medio de inyecciones de agua (etapas de recuperación del petróleo). Esta zona que quedo con petróleo residual es la región donde la composición del petróleo y por lo tanto el *K* va a variar de acuerdo a su posición (Zemel, 1994).

Se han encontrado únicamente otras dos publicaciones donde se destaca la importancia de caracterizar la fase oleosa líquida (Dwarakanath y Pope, 1998; Thal y col, 2007). Dwarakanath y Pope (1998) publicaron una relación lineal entre el coeficiente de partición de los alcoholes como trazadores químicos y su número equivalente de carbonos en alcanos, teniendo en cuenta los contaminantes o residuos de esta fase oleosa. Ellos usaron resultados empíricos para inicialmente proponer esta relación donde las constantes fueron obtenidas de un análisis de regresión.

Por otra parte, Thal y col, (2007) proponen un método para caracterizar la fase oleosa líquida a partir de trazadores particionables, teoría cromatográfica y conceptos de número equivalente de átomos de carbono en alcanos y para cualquier hidrocarburo en la fase oleosa. Trabajaron sobre fases oleosas puras y alcoholes como trazadores en agua destilada, observando un comportamiento lineal de *K* en función del número equivalente de carbonos en alcanos puros de diferentes pesos moleculares (cadenas lineales y ramificadas). Uno de los resultados obtenidos para alcoholes lineales y alcanos fue que el *K* disminuye con el número de carbonos del hidrocarburo. Propusieron una relación lineal que se aplica a mezclas de hidrocarburos, alcoholes sustituidos, clorocarbono en alcanos y en alcoholes. Si bien la variabilidad encontrada es grande, estas diferencias fueron consideradas aceptables, siendo el propósito conocer el *K* a priori para servir como una herramienta de detección para agilizar el proceso de diseño de ensayos de trazadores (Thal y col, 2007).

CAPÍTULO 5



IMPACTO DE LAS DETERMINACIONES EXPERIMENTALES EN EL DISEÑO DE UN ENSAYO SWCTT

En el diseño de un ensayo SWCTT se debe realizar una elección del trazador particionable y reactivo teniendo en cuenta su coeficiente de partición K y su constante de reacción k_h bajo condiciones de reservorio dentro de un rango óptimo de valores de β y para una S_{or} esperada de acuerdo a las propiedades conocidas del yacimiento elegido. Por lo tanto, cuanto mayor es el error en la determinación del valor K más impacto tiene sobre el valor de S_{or} ya que éste aumenta significativamente, afectando directamente el valor de la S_{or} , perjudicando de esta manera la estimación del valor económico del yacimiento. También el valor de K es directamente proporcional al retardo (β) impactando de manera directa sobre la separación de los trazadores durante la producción del pozo. Si se obtiene previamente el valor de k_h bajo condiciones de reservorio de la reacción de hidrólisis del trazador se puede estimar la duración total del ensayo y un periodo de remojo adecuado, lo cual ayuda a optimizar los tiempos y reducir costos.

5.1 Ensayo para determinar la saturación de petróleo residual con trazadores químicos en el espacio circundante a un pozo (SWCTT).

Como se explicó en el Capítulo I, el ensayo SWCTT permite evaluar la saturación residual de petróleo (S_{or}). En particular interesa hacerlo en forma previa y posterior a la aplicación de un método para mejorar la recuperación de petróleo (EOR). Si se observara una reducción de la S_{or} luego de la aplicación de una eventual técnica EOR, se estaría validando la técnica mediante mediciones realizadas en el mismo reservorio que se pretende producir. Esto último constituye un aspecto destacable del SWCTT.

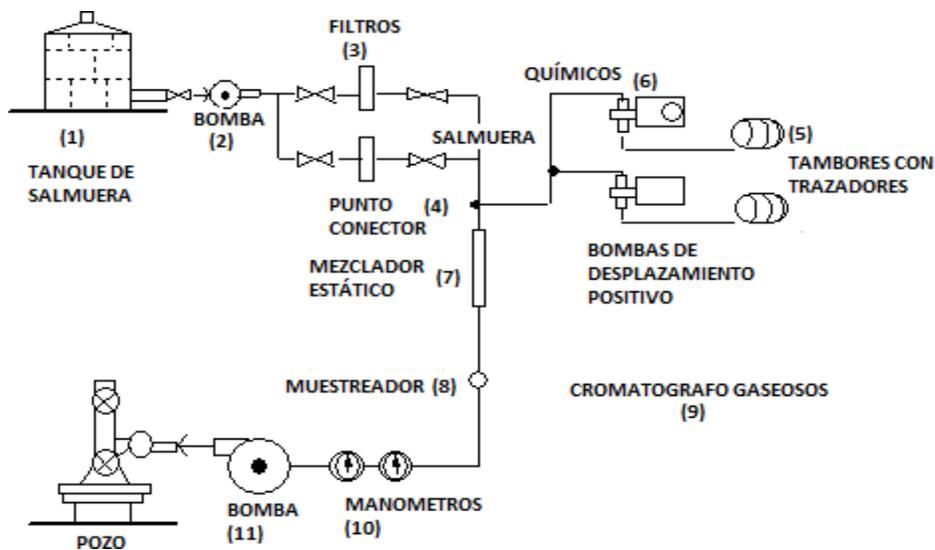


Figura 5.1: Sistema de inyección de fluido estándar en un yacimiento para la aplicación del ensayo SWCTT. (Adaptado de Deans et al., 1980).

El diseño de una instalación típica que permite la realización del ensayo con trazadores se muestra en la Figura 5.1. La salmuera contenida en un tanque (1) gracias a una bomba centrífuga (2) pasa a través de unos filtros (3) hasta llegar a un punto donde se mezcla (4) con los trazadores a ser inyectados. La filtración a través de uno o dos filtros es necesaria para remover los sólidos en suspensión y componentes líquidos de petróleo de un tamaño menor a 1 micrómetro (μm), dependiendo de la permeabilidad de la formación objetivo. El diseño del sistema de filtración es muy importante para evitar una obstrucción progresiva de la formación. Los trazadores que son mezclados con la salmuera son extraídos de los tambores que los contienen (5) y llevados hasta el punto de mezcla (4) usando bombas de desplazamiento positivo con caudal variable (6). El caudal de estas bombas está configurado para que llegue al mezclador estático (7) la concentración de trazador deseada que proviene de la corriente mixta de salida. La concentración es monitoreada por muestreo en el circuito (8) para luego ser analizadas por cromatografía gaseosa (9). La solución del trazador es medida (10) para luego ser inyectada al pozo a través de una bomba (11). A la entrada del pozo debe haber una válvula de control para que la presión positiva pueda ser mantenida durante las mediciones del fluido.

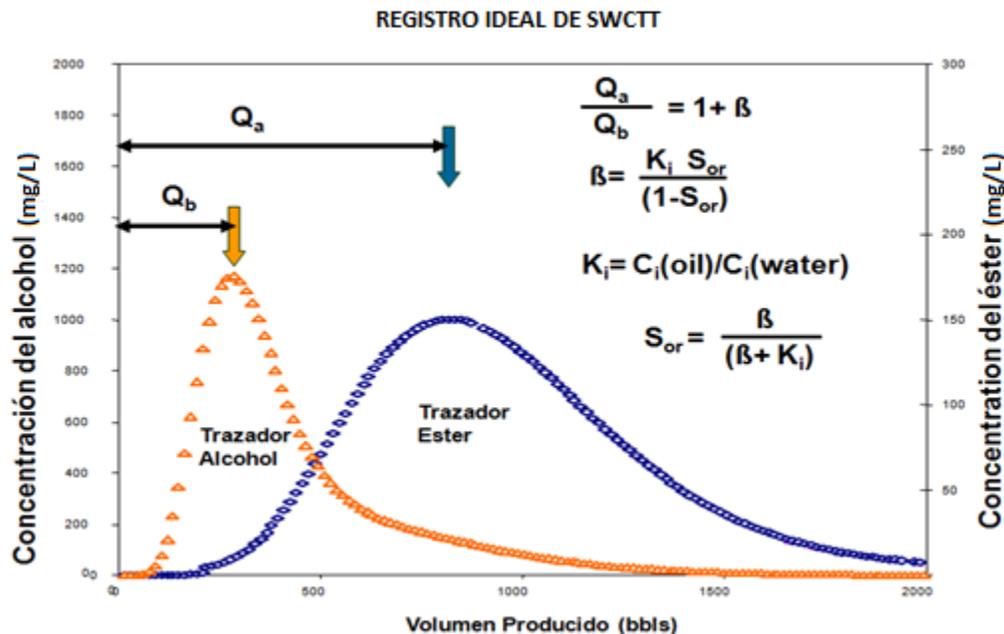


Figura 5.2: Registro ideal de trazadores en un SWCTT. Aplicación de un método sencillo de interpretación conocido como “Método de los picos” (adaptado de Chemical Tracers, Inc. (CTI)).

Es importante que el pozo produzca 100% de agua desde la capa de interés. Esto significa que el petróleo está en condición residual, o muy cercana a la Sor. Para garantizar esta condición es habitual inyectar un volumen importante de agua (salmuera) previo a los trazadores, de modo que la fase móvil sea la salmuera y la fase estacionaria el petróleo residual.

El éster particiona en la fase petróleo, esto hace que se mantenga por más tiempo en el reservorio y así retorna a la superficie más tarde durante la producción. Si se toman muestras del agua producida y se mide las concentraciones de ambos en función del tiempo o del volumen producido, se obtendrá un gráfico similar al ilustrado en la Figura 5.2. Este servirá para calcular el factor de retardo del éster β_A a partir de la diferencia en el tiempo que tarda el alcohol y el éster en llegar a la superficie (Deans et al., 1980; Skook y col, 2004). Conocido el K_A del éster en condiciones de reservorio, se puede evaluar la Sor mediante la Ecuación 1.6.

La mayor ventaja del método SWCTT es la representatividad de los resultados, debido a los volúmenes de muestra utilizados. Procedimientos de extracción de testigos y de registros para la determinación de la Sor muestran solo a unos pocos metros cúbicos como máximo. Los ensayos con trazadores químicos contactan normalmente miles de metros cúbicos a través del pozo. El volumen inyectado para muchos ensayos ha estado dentro de un rango de 40 a 70 barriles/pies (bbls/ft) o su equivalente 6 a 12 m³/m (volumen inyectado por metros de espesor de la zona).

Aunque el ensayo SWCTT es el más utilizado para medir la Sor, los primeros ensayos fueron realizados en reservorios de arenisca (Deans et al. 1986). Esto se debe a que en los reservorios de carbonatos los resultados son difíciles de interpretar y se producen distorsiones considerables en la mayor parte del ensayo. Esta dificultad se debe a una heterogeneidad característica de los reservorios de carbonatos que provocan una llegada temprana de picos mal definidos de los trazadores, dilución temprana de estos, y un pobre balance de material entre los trazadores inyectados y producidos.

A diferencia de algunos otros ensayos utilizados para determinar saturación residual como es el caso del análisis de núcleos, el método SWCTT contacta un mayor volumen de reservorio alrededor de un solo pozo. La Sor medida representa un promedio de más de varios miles de barriles de espacio poroso. Además, dado que el método del trazador químico es una medición in-situ, también se evitan muchas de las limitaciones que poseen otros métodos. El ensayo SWCTT posee una precisión del 2 al 3% del

volumen poral por encima de los resultados de laboratorio obtenidos a partir del análisis de la presión-núcleo y el modelo matemático (Tomich et al., 1973; Edwards et al., 2011).

5.1.1 Etapas del ensayo

Estas etapas son: una de inyección y desplazamiento de los trazadores, otra de hidrólisis del éster (trazador principal) y una última de producción, muestreo y análisis de los trazadores.

1º Etapa: A) Inyección de los trazadores

Se inyecta un “batch” de salmuera conteniendo el trazador A (éster), lo que se esquematiza en la Figura 5.3. Tentativamente el volumen de solución de éster debe ser igual a la cuarta o la quinta parte del volumen poral efectivo que se desea estudiar. La concentración del éster debe ser tal que luego de haber sufrido la hidrólisis pueda ser cuantificado fácilmente mediante el método de medición utilizado. Generalmente se inyecta a una concentración de entre 10000 mg/L y 50000 mg/L. El caudal de inyección suele ser aproximadamente igual al caudal de producción del pozo, que generalmente se encuentra entre 80 y 160 m³/día (500 a 1000 bbls/día).

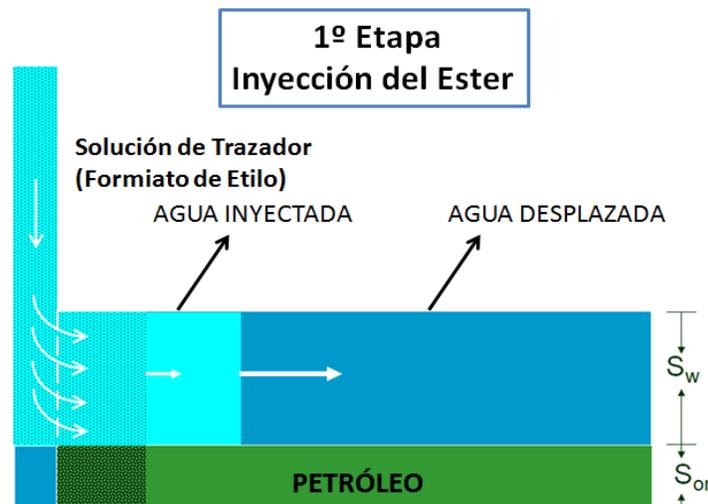


Figura 5.3: Representación de la 1ª Etapa de inyección del éster dentro de la zona del reservorio (adaptado de Chemical Tracers, Inc. (CTI)).

Todo el volumen que se inyecte en el pozo debe contener un trazador conservativo. Este trazador conservativo permite realizar un balance de masa, es decir, sirve para controlar si todo el volumen que se inyectó en el pozo luego se produce. Se suele inyectar una concentración de 2500 o 5000 mg/L del

trazador conservativo. Metanol, etanol, isopropanol y agua tritiada son algunos de los trazadores más usados para esta tarea. Estos trazadores ayudan en la identificación del agua de inyección, además detectan agua no inyectada pero producida. En casos donde se espera una gran cantidad de deriva y/o flujo irreversible, se inyectan dos o incluso tres trazadores para el balance.

B) Inyección de salmuera para empujar el éster

Se inyecta un “batch” de salmuera sin éster, conteniendo solamente el trazador conservativo para desplazar al éster inyectado anteriormente hacia la zona de interés del pozo (Figura 5.4). Este volumen suele ser 3 o 4 veces mayor al “batch” inyectado con éster.

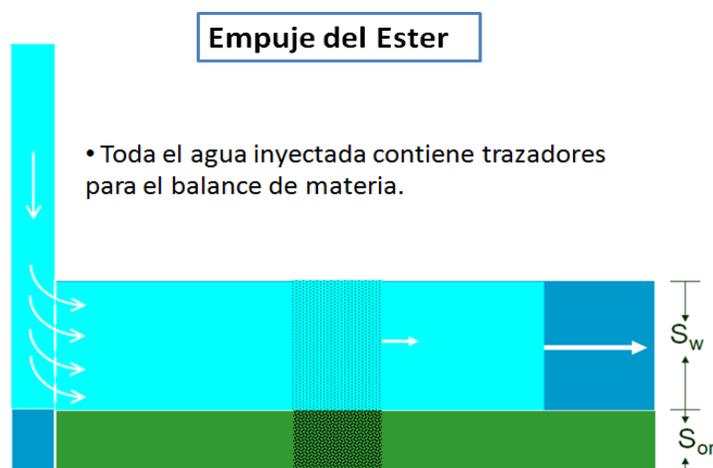


Figura 5.4: Representación de la 1ª Etapa. Empuje del éster dentro de la zona a ensayar del reservorio (adaptado de Chemical Tracers, Inc. (CTI)).

2ª Etapa: Período de reacción del éster (hidrólisis)

Se cierra el pozo durante un tiempo determinado, que puede ser entre 1 y 10 días dependiendo de la constante cinética de velocidad de reacción de hidrólisis (k_h) del éster y de la temperatura del reservorio. En la Figura 5.5 se puede observar de qué manera el etanol producido permanece en la fase acuosa móvil mientras que el éster que no reaccionó particiona con la fase petróleo inmóvil. En los ensayos de campo SWCTT un parametro importante a determinar es el tiempo de remojo que debe permanecer el trazador en el pozo antes de ser producido, ya que la hidrólisis deberá haber avanzado lo suficiente como para conseguir concentraciones fácilmente cuantificables de los trazadores A y B. El avance de la hidrólisis debe estar entre el 10 y 50% para poder obtener registros de concentración de ambos trazadores cuantificables (Jerauld et al., 2010). Este dato se puede obtener a partir del estudio de

la reacción de hidrólisis del trazador en la fase acuosa a la cual es inyectado y a la temperatura del pozo (Chavez-Majluf et al., 2012).

Los ésteres utilizados como trazadores primarios reaccionan con un exceso de agua para dar un alcohol como trazador secundario y un ácido según la siguiente reacción general:

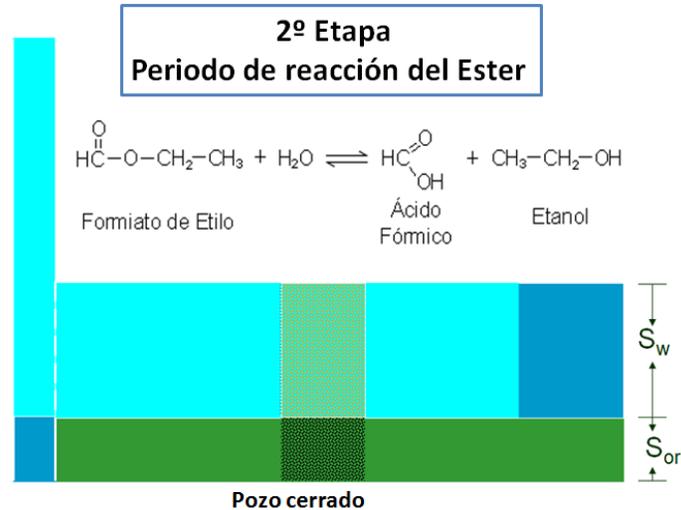
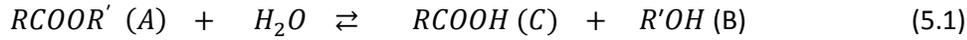


Figura 5.5: Representación de la 2º Etapa. Período de reacción del éster dentro de la zona cerrada a ensayar del reservorio (adaptado de Chemical Tracers, Inc. (CTI)).

La reacción de hidrólisis de los ésteres líquidos de bajo peso molecular, como FE y AcEt, es reversible, por lo tanto la ecuación de velocidad global se obtiene por combinación de las velocidades de las reacciones elementales propuestas. Por lo tanto, la reacción de hidrólisis será la diferencia entre las velocidades de las reacciones directa e inversa, cada una de las cuales sigue una ley de velocidad simple, dada por la ecuación 5.2:

$$\text{Velocidad neta de hidrólisis} - \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_{\text{agua}} - k_2 C_B C_C \quad (5.2)$$

donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad para la reacción directa e inversa, y C_A , C_{agua} , C_B y C_C representan las concentraciones del éster, del agua, del alcohol y del ácido respectivamente.

En general, la dependencia de las constantes de velocidad de reacción con la temperatura se representa por la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (5.3)$$

donde los parámetros A (factor preexponencial) y E_a (energía de activación) son característicos para cada reacción y se pueden determinar experimentalmente.

En el equilibrio las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales. Por lo tanto, la constante de equilibrio K_h es igual a la relación de las constantes de velocidad para las reacciones elementales:

$$\text{Constante de equilibrio} \quad K_h = \frac{C_B C_C}{C_A C_{\text{agua}}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (5.4)$$

En la práctica, el agua está presente en exceso y por lo tanto su concentración puede ser considerada una constante, mientras que la del éster cambia considerablemente. Debido a esto, la reacción directa se comporta como si fuera de primer orden con $k_h = k_1 C_{\text{agua}}$. Por otra parte, al principio la concentración del éster es relativamente alta y si $k_2 < k_h$ se puede despreciar el efecto de la reacción inversa. Bajo estas condiciones, la ecuación 5.2 se reduce a una cinética de pseudo primer orden.

$$\text{Velocidad neta de hidrólisis} \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_h C_A \quad (5.5)$$

Esta ecuación puede ser integrada entre una concentración inicial C_{A0} y una concentración C_{At} al tiempo t para obtener:

$$\ln C_{At} = \ln C_{A0} - k_h t \quad \text{o} \quad C_{At} = C_{A0} \exp [-k_h t] \quad (5.6)$$

A partir de esta ecuación se puede calcular el tiempo de remojo t_r necesario para obtener un determinado porcentaje de hidrólisis

$$t_r = -\frac{\ln(C_{Ar}/C_{A0})}{k_h} \quad (5.7)$$

La reacción de hidrólisis de los esteres es una reacción endotérmica ($\Delta H_R^0 = +13,7 \text{ kJ/mol}$) y su energía de activación es más grande en la dirección directa. Por lo tanto, la velocidad de la reacción directa es más sensible a la temperatura y el equilibrio se inclina hacia los productos si la temperatura del reservorio es elevada. Bajo esas condiciones, se puede determinar la constante de velocidad de la reacción a partir de mediciones directas de la disminución de la concentración del éster en función del tiempo.

La velocidad de reacción de la hidrólisis varía a diferentes condiciones del yacimiento. Por lo tanto, una alta temperatura, salinidad y el pH aumentará la velocidad de reacción. El primer trazador utilizado en los ensayos SWCTT fue el AcEt ya que se lo considera como el trazador químico que reúne todos los requerimientos necesarios e indispensables para obtener buenos resultados. El trazador secundario formado, etanol, normalmente no está en los fluidos de los reservorios, es estable y tiene un valor de K menor a 0,1. Ni el AcEt, ni el etanol tiene un efecto significativo sobre el sistema roca/salmuera/petróleo a los niveles de concentración usados. Cuando la temperatura del reservorio es baja, alrededor de 50°C o por debajo, la velocidad de hidrólisis del AcEt es realmente baja, por lo que requiere un mayor tiempo de remojo para producir una concentración razonable del trazador secundario. En estos casos es aconsejable utilizar un trazador con una reactividad mayor, por ejemplo los formiatos que son entre 50 a 80 veces más reactivos que sus correspondientes acetatos. Los dos trazadores más comúnmente usados en reservorios con temperaturas bajas son el formiato de propilo y el formiato de etilo, siendo los trazadores secundarios productos de la reacción el n-propanol y el etanol respectivamente. Otros compuestos químicos usados como trazadores primarios son el acetato de metilo y el acetato de isopropilo, que hidrolizan a metanol y isopropanol, respectivamente (Begum, 2001; Jogunola et al., 2011).

Otro factor importante a tener en cuenta es que la hidrólisis comienza durante la inyección y continúa durante la producción. Si estos períodos son relativamente cortos comparados con el tiempo de remojo y la velocidad de reacción es relativamente lenta durante estos tiempos, se puede ignorar el efecto de estas etapas. Otra de las limitaciones es la dependencia de la constante de velocidad con el pH, ya que la velocidad varía aproximadamente en un factor de 10 cambiando una unidad en pH. Debido al ácido producido por la reacción de hidrólisis durante el tiempo de remojo, el pH cae y provoca una disminución de la constante de velocidad, lo que implica un mayor tiempo de remojo para generar la cantidad requerida del segundo trazador. Pero considerar un tiempo de remojo alto para resolver el problema de la dependencia con el pH puede agravar otro problema como la deriva del flujo propio del yacimiento. La cantidad de deriva depende de las propiedades de formación petrofísicas y es de aproximadamente 0,3 m/día. Por lo tanto, el tiempo óptimo debe ser considerado teniendo en cuenta la cinética de la hidrólisis en las condiciones de reservorio, los problemas de deriva y la dependencia de la constante de velocidad con el pH. La práctica indica que estos cambios de pH no son bruscos ni significativos, siempre y cuando se controle que la reacción de hidrólisis no supere el 50% de avance. Esto permite que las pequeñas cantidades de ácido producto de la hidrólisis sean consumidas por los

componentes naturales del reservorio y por lo tanto no afectan al resultado (Chemical Tracers, Inc.; Deans y Ghosh, 1994).

3º Etapa: Producción, muestreo y análisis del éster

Finalmente se pone a producir el pozo con un caudal de producción similar al caudal de inyección (Figura 5.6). Se toman muestras de agua con una frecuencia de 4 a 20 min, registrando a su vez el volumen del líquido producido por el pozo.

Se requiere un buen muestreo y un buen procedimiento analítico para obtener mediciones de las concentraciones confiables. El punto de muestreo debe estar tan cerca como sea posible de la boca del pozo. Las muestras deben ser tomadas desde la corriente de flujo (evitando volúmenes muertos entre el flujo y el punto de muestreo) y se deben purgar cuidadosamente las líneas antes de tomar la muestra.

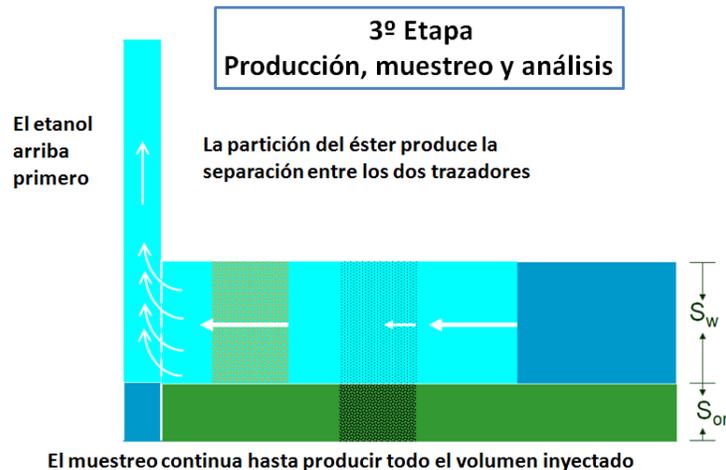


Figura 5.6: Representación de la 3ª Etapa de producción del pozo (adaptado de Chemical Tracers, Inc. (CTI)).

Se debe minimizar la volatilización de los trazadores durante la transferencia directa del fluido de muestra dentro de un vial adecuado, por ejemplo: mediante el paso de la línea de muestreo a través de un baño de hielo para reducir la volatilidad. De la misma forma, las muestras deben ser almacenadas en un refrigerador adecuado o hielera para reducir las pérdidas por evaporación e hidrólisis adicional del éster. Se recomienda que las muestras sean analizadas rápidamente mediante CG para medir las concentraciones de los trazadores inyectados, si es posible en el yacimiento, ya que la hidrólisis no cesa. Durante la producción se tendrán dos trazadores viajando a través de la roca hacia el pozo con distintas velocidades debido a que uno de ellos particionará en el petróleo residual y el otro no. El alcohol

formado durante la reacción no es soluble en petróleo ($K_b \approx 0$), por lo tanto va a permanecer en la fase acuosa y regresará más rápidamente a la superficie durante la producción.

El muestreo continúa hasta que las curvas de los trazadores se hayan desarrollado lo suficiente, esperando el momento de un máximo de concentración (pico). Como se puede observar en la Figura 5.2 el primer trazador que se registra en la salmuera es el alcohol seguido del éster que no hidrolizó y particionó en el petróleo. De no producirse este retardo del éster, se podría suponer que no hay petróleo residual inmóvil en la zona elegida para su estudio. Cuanto mayor es la separación de estos dos trazadores (éster y alcohol) mayor es el petróleo residual y por lo tanto la Sor.

Hasta la fecha se han llevado a cabo cientos de ensayos SWCTT, por lo que se puede encontrar en la literatura una gran cantidad de publicaciones sobre el tema. La mayoría están enfocadas en la preparación, operación, interpretación de los resultados, y simulación del ensayo SWCTT, ya sea para determinar agua irreductible o petróleo residual (Jerauld et al. 2010; Pathak et al. 2011; Tomich et al. 1973; Deans and Calisle, 2007; Moon, 2010, entre otros). Se pudo observar que, una adecuada selección del trazador reactivo, el tiempo que este necesita permanecer en el pozo cerrado para que ocurra la hidrólisis y un conocimiento de la constante de partición en las condiciones de reservorio, son los parámetros claves para obtener un exitoso ensayo SWCTT.

5.2 Importancia de la salmuera durante la inyección de trazadores.

Un ensayo con trazadores comienza con la inyección de agua que contiene trazadores. La condición ideal significaría usar el agua proveniente del pozo donde se va a realizar el ensayo. Esto asegura compatibilidad con el medio poroso. Debido a que el K del éster depende de la salinidad y de la temperatura entre otros factores, si el agua de inyección tiene diferente salinidad que el agua entorno al pozo, podría resultar en una mezcla y el valor de K para el trazador en esta zona va a variar, lo cual complicaría la interpretación de los resultados (Serres-Piole et al., 2012).

En muchos casos, se requiere evaluar la capacidad de barrido de un agua específica, la cual puede contener aditivos (polímeros, surfactantes, alcaloides). En estos casos la zona a ensayar debe ser pre-barrida con el agua eventualmente aditivada antes de añadir trazadores (Stoll et al., 2011). Sin embargo, hay que tener en cuenta que:

1) Inyectar salmuera con trazador ya actúa como un pre-barrido, además el éster al particionar en el petróleo residual se verá retrasado y va a avanzar por detrás a la zona de mezcla de la salmuera.

2) El pre-barrido le puede retirar al petróleo residual las fracciones ligeras (metano, CO₂, etano, etc) por ser estas más solubles en agua (lixiviación de componentes livianos). Esto puede reducir el valor de la Sor y también cambiar la composición del petróleo, como se mencionó en el capítulo 4, el cual puede afectar la partición del trazador, ya que el K también depende de la composición del petróleo.

3) A no ser que el agua inyectada esté a la temperatura del reservorio, el pre-barrido generará una zona con diferente temperatura, generando incertidumbre. En ausencia del pre-barrido el volumen inyectado de trazador circulara normalmente por delante del frente de temperatura, por lo tanto el trazador contactará el petróleo a la temperatura del reservorio.

El agua que se inyecta en los pozos es extraída de los yacimientos y almacenada a presión y temperatura atmosférica en las instalaciones de superficie antes de su inyección. Cuando ésta agua previamente tratada y analizada es inyectada dentro del pozo que contiene petróleo residual, solutos ligeros se lixivian fuera de la fase de petróleo residual para saturar el agua. El volumen de la fase oleosa se encogerá y su composición cambiará como también serán removidos el metano, etano, etc. Además, la formación será enfriada por el agua inyectada a una cierta distancia dentro del reservorio. Todos estos efectos pueden producir errores en el resultado del ensayo SWCTT, porque dentro del reservorio ocurre un equilibrio local entre la salmuera y los componentes solubles del petróleo (metano, CO₂, etano, etc).

Si se conoce la velocidad media a la cual viaja el agua, la Sor y el contenido de componentes solubles en el petróleo y en la salmuera a las condiciones del reservorio, se puede calcular la velocidad media a la cual se va a mover el frente de lixiviación de estos componentes solubles (Deans et al., 1980). De esta manera queda por delante de este frente, la salmuera saturada de estos componentes y detrás del frente, la fase de petróleo residual empobrecida de estos componentes. El trazador se moverá dentro del reservorio más rápido que el frente de lixiviación, por lo tanto el trazador podrá ver el petróleo que no ha sido empobrecido. Además, la salmuera inyectada en frío enfría la roca así como también la fase residual.

Si el trazador elegido tiene un valor de K tal que β es menor que 2,5; el trazador avanzará hacia la parte delantera no refrigerada y contactará el petróleo a la temperatura del reservorio. Para lograr esto el

trazador debe tener un valor alto de K , igual a 7,5 para una $Sor \approx 0,25$. De esta manera el trazador particionará con la fase petróleo con gran facilidad a la temperatura del reservorio. Por el contrario, si el trazador elegido tiene un valor bajo de K , la separación cromatográfica representada mediante β se verá afectada. Los registros de producción de los trazadores no mostraran dos distribuciones normales o de Gauss bien separadas afectando de esta manera el valor estimado de Sor . Además el trazador avanzará lentamente contactando el petróleo a una temperatura inferior a la del reservorio afectando de esta manera su partición (Skrettingland et al., 2011).

Debido a esto hay que analizar bien si es conveniente pre-inyectar salmuera antes que el trazador sea introducido. En este caso, la lixiviación frontal y el frente térmico producirán una zona de condiciones alteradas por los trazadores para atravesar. Varios efectos fueron reportados por Gadgil (1979), para lixiviación de componentes livianos.

5.3 Modelado del proceso e importancia de la cinética de hidrólisis

Es importante mencionar que dado que el éster particiona a la fase petróleo, solo el éster remanente en la fase acuosa va a hidrolizar para formar alcohol y ácido orgánico. Es fundamental conocer la medida en que particiona el trazador reactivo entre la fase oleosa y acuosa ya que esta partición provoca un retraso en el desplazamiento del éster en comparación con el volumen total del fluido que los transporta. Este efecto es más notable si se usan trazadores con valores altos de K pero esto muchas veces causa limitaciones al querer estudiar reservorios muy extensos. Por otra parte, desde el punto de vista fluidodinámico se producen fenómenos de convección y dispersión durante el proceso, además de la hidrólisis y la partición.

Deans et al. (1980) propusieron un modelo para simular el proceso teniendo en cuenta todos los fenómenos que tienen lugar en el ensayo SWCTT. La siguiente ecuación representa el transporte del trazador considerando:

- 1- Retardo por partición (β)
- 2- Convección (\bar{V})
- 3- Dispersión hidrodinámica (D)
- 4- Reacción (R)

$$(1 + \beta_i) \frac{\partial c_i}{\partial t} + \bar{V}_r \frac{\partial c_i}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_r \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) - R_i = 0 \quad (5.8)$$

(1) (2) (3) (4)

donde c_i es la concentración del trazador, \bar{V}_r es la velocidad media intersticial y r es la dirección radial. Como se definió anteriormente, β_i es el factor de retardo del trazador, relacionado con la saturación inicial de petróleo S_o y el coeficiente de partición del trazador K_i a través de:

$$\beta_i = \frac{K_i S_o}{1 - S_o} \quad (5.9)$$

Se puede considerar que el flujo es incompresible y constante, que la velocidad intersticial del petróleo es nula ($\bar{V}_o = 0$, lo que implica $S_{or} = S_o$) lo y que la dispersión es despreciable. Con estas consideraciones, discretizando en celdas (i) y adimensionalizando se puede representar el balance de materia para cada trazador mediante las siguientes ecuaciones:

$$(1 + \beta_A) \frac{dC_{A,i}}{d\tau} + (1 + \alpha) C_{A,i} = C_{A,i-1} \quad (5.10)$$

$$\frac{dC_{B,i}}{d\tau} + C_{B,i} = C_{B,i-1} + \alpha C_{A,i} \quad (5.11)$$

donde $C_{A,i}$ y $C_{B,i}$ representan las concentraciones de A y B en la salmuera en cualquier celda i, V_T es el volumen total de la celda, \bar{C}_A es la concentración del trazador A en el petróleo, Q es la velocidad de flujo y k_h es la constante de velocidad de hidrólisis. La velocidad de hidrólisis y el tiempo adimensionalizados están definidos como:

$$\text{Reacción de hidrólisis} \quad \alpha = \frac{V_T k_h (1 - S_{or})}{Q} \quad (5.12)$$

$$\text{Parámetro de tiempo} \quad \tau = \frac{tQ}{V_T (1 - S_{or})} \quad (5.13)$$

Estas ecuaciones representan el balance de materia para el trazador en un modelo de celda lineal, que puede resolverse analíticamente para un número N de capas en una formación multicapas de longitud L. (Deans et al., 1980)

Como ya se mencionó, el ensayo SWCTT ocurre en tres etapas: 1) Inyección de los trazadores ($0 < \tau < \tau_1$), 2) Tiempo de remojo ($\tau_1 < \tau < \tau_2$) y 3) Producción de los trazadores ($\tau_2 < \tau < \tau_3$).

Las Ecuaciones 5.10 y 5.11 pueden ser resueltas analíticamente considerando un pulso unitario a $\tau = 0$ y que la reacción del trazador A ocurre solo durante el tiempo de remojo (Deans et al., 1980).

$$C_{A,i}(\tau_2) = C_{A,i}(\tau_1) e^{\frac{-\alpha(\tau_2-\tau_1)}{1+\beta_A}} \quad (5.14)$$

$$C_{B,i}(\tau_2) = (1 + \beta_A) \left(e^{\frac{-\alpha(\tau_2-\tau_1)t_i\theta}{1+\beta_A}} - 1 \right) C_{A,i}(\tau_2) \quad (5.15)$$

Finalmente, las soluciones obtenidas pueden ser integradas sobre todas las celdas y utilizadas para calcular los tiempos medios de residencia $\bar{\tau}_A$ y $\bar{\tau}_B$ para finalmente obtener:

$$\frac{\bar{\tau}_A}{\bar{\tau}_B} = \frac{\bar{Q}_A}{\bar{Q}_B} = 1 + \beta_A \quad (5.16)$$

Aquí \bar{Q} representa el volumen medio de residencia que está linealmente relacionado con el tiempo de residencia.

La ecuación 5.16 representa un modelo "ideal", donde el trazador A es inyectado como un pulso a la corriente de flujo reversible a una concentración determinada para un tiempo inicial $t_0 = 0$, el volumen producido del trazador A (Q_A) es igual al volumen de agua inyectada ($Q_A = Q_{inyección}$); la dispersión es despreciable, la reacción de hidrólisis sólo ocurre durante el tiempo de remojo y el volumen producido del trazador B (Q_B) es igual al volumen de agua inyectada dividido por un factor de retardo, β_A , que sufre el trazador A debido a su partición en ambas fases ($Q_B = Q_{inyección}/(1+\beta_A)$).

Todas estas condiciones juntas no se dan en un ensayo real y la diferencia entre los tiempos de residencia de los dos trazadores medido a partir del volumen producido es función de K_A y k_h de la reacción del trazador A. Para el caso en que la hidrólisis comienza durante la inyección del trazador y continua durante todo el ensayo, la Ecuación 5.16 resulta (Deans et al., 1980):

$$\frac{\bar{Q}_A}{\bar{Q}_B} = \frac{\bar{\tau}_A}{\bar{\tau}_B} = \left[1 - \frac{\frac{\beta}{k_h t_{iny}} \left(1 - e^{\frac{-k_h t_{iny}}{1+\beta}} \right) - \frac{\beta}{r k_h t_{iny}} e^{\frac{-k_h (t_{iny} + t_{remojo})}{1+\beta}} \left(1 - e^{\frac{-r k_h t_{iny}}{1+\beta}} \right)}{1 - e^{\frac{-k_h ((1+r)t_{iny} + t_{remojo})}{1+\beta}}} \right]^{-1} \quad (5.17)$$

donde r es la relación entre los tiempos de producción (t_{prod}) y de inyección (t_{iny}), es decir $r = \frac{t_{prod}}{t_{iny}}$.

De esta manera se puede analizar la discrepancia entre el modelo "real", representado por la ecuación 5.17, y el modelo "ideal" dado por la ecuación 5.16 (Figura 5.7). También se puede analizar de que manera, diferentes valores de k_h modifican el valor del cociente entre los volúmenes producidos, obteniendo una menor o mayor separación entre los trazadores A y B.

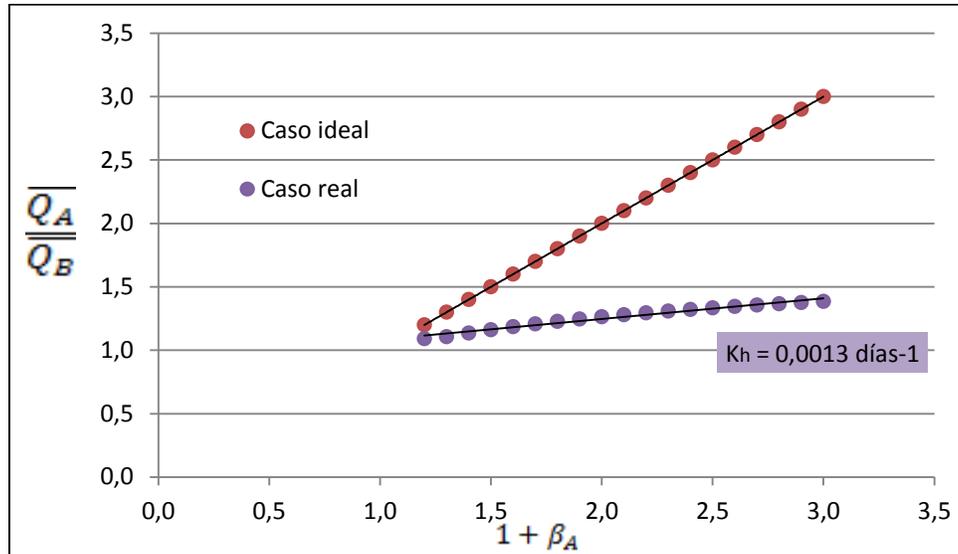


Figura 5.7. Relación entre los tiempos de retención de los trazadores A y B a partir de los volúmenes medios producidos $\overline{Q_A}$ y $\overline{Q_B}$ en función de $1 + \beta_A$.

En el modelo ideal, al no tener en cuenta la k_h la relación entre los tiempos de retención de los trazadores a partir de los volúmenes medios producidos con el factor de retardo, β , es directa. La recta obtenida para el modelo “real” donde el $t_{iny} = 0,5$ días y $t_{remojo} = 2,5$ días para un valor de $k_h = 0,0013$ días⁻¹, se alejan de la recta ideal, observando que la relación entre los tiempos de retención de los trazadores no aumenta de manera directamente proporcional con el factor de retardo. También hay que destacar la importancia de k_h y su relación con la duración del ensayo. Cuanto mayor sea la k_h , menor va a ser la duración total del ensayo. También el modelo “ideal” da una idea del avance de la reacción de manera directa, ya que a mayor cociente $\frac{\overline{Q_A}}{\overline{Q_B}}$, menor avance de la reacción y por lo tanto menos formación del trazador B, mayor diferencia entre los volúmenes producidos de A y B, mayor separación.

La separación o factor de retardo depende del valor de K del trazador particionable. Un valor alto de K no permitirá obtener valores de $\beta < 2,5$, pero a valores bajos de K se verá afectada la separación. Por este motivo se fijó un rango de valores óptimos para β : $0,5 < \beta_A < 2$, el cual le da una mejor sensibilidad al ensayo. De acuerdo con esto, la cantidad de formación del producto (alcohol, como trazador secundario in-situ) dará un pico mayor para una dada diferencia en la S_{or} si β_A está en el rango. Además la incertidumbre experimental en los registros producidos es inevitable, por lo tanto se recomienda mantener a β_A dentro de estos límites en la práctica (Deans et al. 1980).

El término que representa la fracción de trazador A (éster) convertida en trazador B (alcohol) durante todo el ensayo (inyección, remojo y producción) en la ecuación 5.17 es:

$$H = 1 - e^{\frac{-k_h((1+r)t_{iny}+t_{remojo})}{1+\beta}} \quad (5.18)$$

Como el tiempo de remojo siempre va a ser mayor a los tiempos de inyección y producción, teniendo en cuenta el valor de k_h podemos estimar un tiempo de remojo que permita que la reacción de hidrólisis del éster avance hasta un 50% aproximadamente para poder detectar el alcohol producido a concentraciones cuantificables.

Si se considera un tiempo de remojo que sea el doble del tiempo de inyección, se puede fijar como condición que el H sea menor a 0,50 para asegurar que el trazador A no reaccione en exceso. El 10% de la hidrólisis del éster inyectado es considerado un límite inferior normal. La sensibilidad del ensayo comienza a afectarse cuando más del 50% del éster es hidrolizado durante el ensayo: inyección, tiempo de remojo y producción. La sensibilidad es severamente afectada por el 80% de la conversión del éster y puede probablemente ser tomada como un límite superior.

Como ya se mencionó, k_h depende del éster y de las condiciones del reservorio. A partir de este análisis se puede utilizar la ecuación 5.18, reemplazando los tiempos de inyección y remojo por el tiempo total de duración del ensayo (t_{total}), se puede evaluar el k_h a partir del porcentaje de hidrólisis como:

$$k_h = \frac{1+\beta_A}{t_{total}} \ln\left(\frac{1}{1-H}\right) \quad (5.19)$$

Usando de límite $0,1 < H < 0,8$ se puede obtener un rango de valores para la constante de velocidad de la hidrólisis a partir del tiempo total del ensayo:

$$\frac{1+\beta_A}{t_{total}} 0,105 < k_h < \frac{1+\beta_A}{t_{total}} 1,609 \quad (5.20)$$

Se tuvo en cuenta este rango de valores de k_h para analizar su efecto sobre la variación del factor de retardo y de los tiempos de retención de los trazadores (Figura 5.8). El valor $k_h=2 \text{ días}^{-1}$ es el máximo valor para un rango de temperaturas de 27 a 100°C según la ecuación 5.18 y el valor $k_h=0,0013 \text{ días}^{-1}$ es el experimental obtenido para el trazador FE en agua del pozo LmS-30 a la temperatura del reservorio (55°C). Se puede observar que a medida que disminuye la constante k_h la el cociente $\frac{Q_A}{Q_B}$ es menos sensibles a variaciones de β .

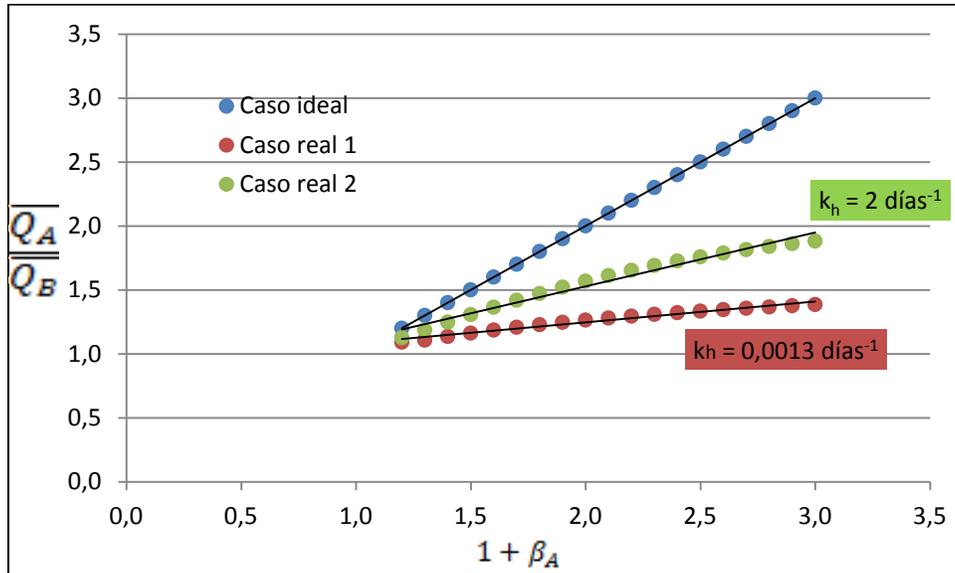


Figura 5.8. Relación entre los tiempos de retención de los trazadores A y B a partir de los volúmenes medios producidos $\overline{Q_A}$ y $\overline{Q_B}$ en función de $1 + \beta_A$ ante variaciones de k_h .

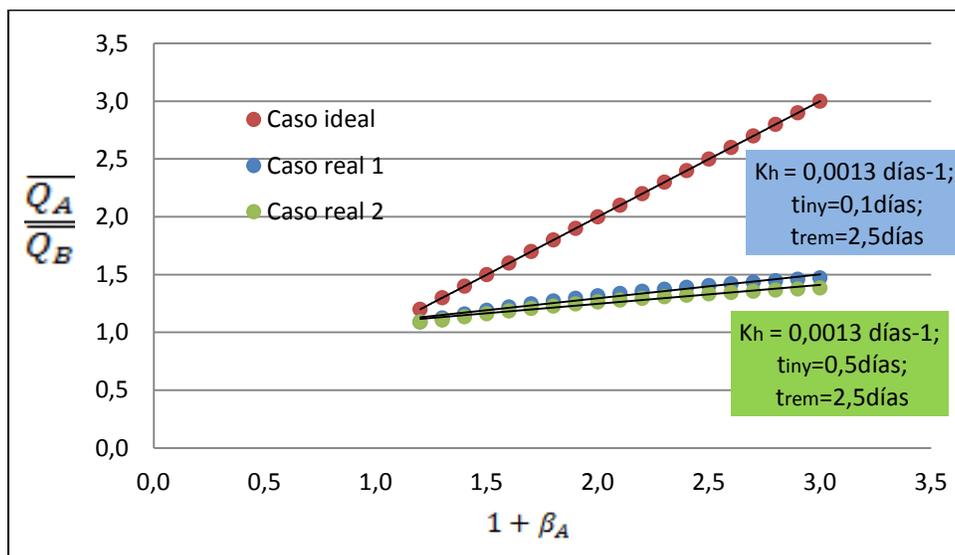


Figura 5.9. Relación entre los tiempos de retención de los trazadores A y B a partir de los volúmenes medios producidos $\overline{Q_A}$ y $\overline{Q_B}$ en función de $1 + \beta_A$ para distintos tiempos de inyección.

En el caso real se tiene en cuenta que la hidrólisis del trazador A comienza al inyectarlo a la fase acuosa. Si este trazador posee un valor bajo de k_h la reacción avanza lentamente, por lo tanto la relación entre los volúmenes producidos de los trazadores se ve afectada, porque no se formará una cantidad cuantificable de trazador B, no se observarán picos (ideales) de máxima concentración de los dos trazadores. Esto provoca una mala separación de las curvas. Si se aumenta el tiempo de inyección de 0,1

días a 0,5 días la recta se aleja más del caso ideal haciéndose cada vez más constante, aunque el efecto es relativamente bajo (Figura 5.9). Al aumentar el tiempo de inyección a 1 día o a 2,5 días no se observaron variaciones en el caso real.

Si se aumenta el tiempo de remojo, las rectas de los casos reales 1 y 2 se superponen indicando de esta manera que no se produce ningún efecto sobre la relación $\frac{\overline{Q_A}}{\overline{Q_B}}$ vs β (Figura 5.10a). Si la reacción tiene un valor alto de k_h , la recta del ensayo real se acerca a la ideal (Figura 5.10b). En este caso si se aumenta el tiempo de remojo (casos 2 y 3) las rectas reales se acercan a la recta ideal a mayor $\frac{\overline{Q_A}}{\overline{Q_B}}$. Esto es favorable, ya que indica que la reacción está avanzando, produciendo valores cuantificables de los trazadores y una buena separación entre ellos. Si se aumenta el tiempo de inyección a 1 día (modelo “real” 1) la recta no se modifica. Por lo tanto se puede concluir que a bajos valores de k_h la variación de los tiempos de inyección y remojo no afecta la relación entre $\frac{\overline{Q_A}}{\overline{Q_B}}$ vs β pero a valores altos de k_h el aumento del tiempo de remojo favorece la cuantificación y separación de los trazadores y se acerca más a la condición ideal.

Por otra parte, a partir de la ecuación 5.16 y teniendo en cuenta el rango óptimo para valores de β , se puede estimar el valor de K necesario a partir de la Sor que se espera encontrar en el reservorio a ensayar.

$$\frac{0,5(1-Sor)}{Sor} < K_A < \frac{2,0(1-Sor)}{Sor} \quad (5.21)$$

Con esta estimación se puede realizar una elección del trazador teniendo en cuenta su K y k_h bajo condiciones de reservorio dentro de un rango óptimo de valores de β y para una Sor esperada de acuerdo a las propiedades conocidas del yacimiento elegido. No se debe olvidar que se consideran yacimientos con un comportamiento de alguna manera ideal para considerar ciertos rangos óptimos.

Khaledialidusti y Kleppe (2014) propusieron una modificación al ensayo SWCTT proponiendo la inyección de un tercer trazador no reactivo junto con el trazador reactivo primario (éster). Este tercer trazador puede ser inyectado a bajas concentraciones y debe ser soluble en salmuera, no adsorbido por la roca del yacimiento y poseer un coeficiente de partición diferente al trazador secundario producido in-situ a partir de la hidrólisis del trazador reactivo. De esta manera se pueden analizar los fluidos producidos a partir de la presencia del segundo y tercer trazador para determinar Sor a partir de su separación cromatográfica (β). Esto permite superar el problema de la velocidad de reacción que es alta en

yacimiento con altas temperaturas, presión, salinidad y pH, ya que de esta manera no es necesario preocuparse por la presencia del primer trazador sin reaccionar porque no hay necesidad de medirlo. Debido a que el tercer trazador va a reemplazar al primero, es aconsejable que ambos tengan coeficientes de partición parecidos para que se muevan a través de la formación a la misma velocidad y así evitar imprecisiones causadas por la deriva de flujo que hay dentro del reservorio. De todas formas esta modificación solo ayuda a obtener mejores resultados de los registros de producción.

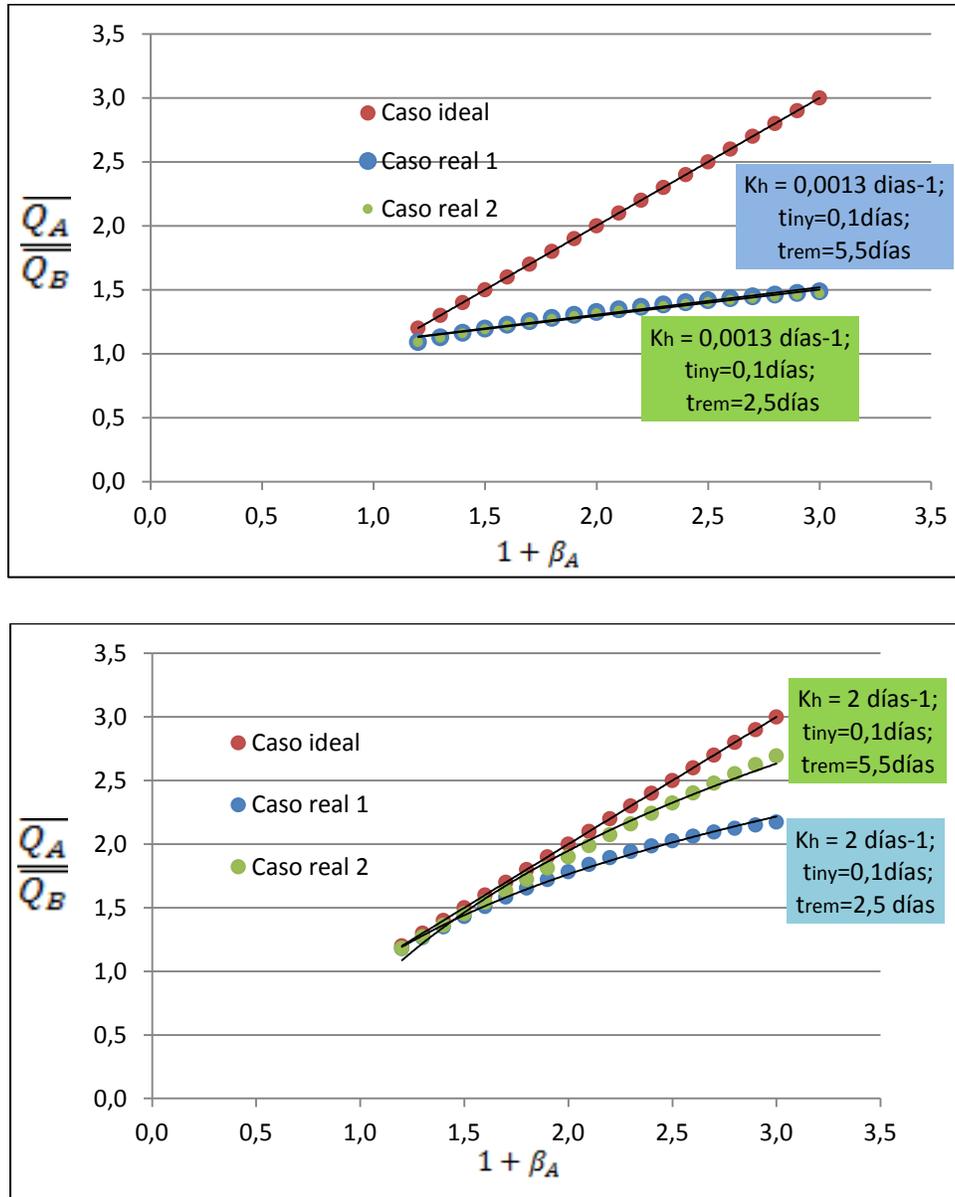


Figura 5.10. Relación entre los tiempos de retención de los trazadores A y B a partir de los volúmenes medios producidos $\overline{Q_A}$ y $\overline{Q_B}$ en función de $1 + \beta_A$ para distintos tiempos de remojo. a) $k_h = 0,0013 \text{ días}^{-1}$ y b) $k_h = 2 \text{ días}^{-1}$

5.4 Ensayo de campo SWCTT en la cuenca Neuquina.

El Grupo de Medios Porosos de la Universidad Nacional del Comahue ha participado en la ejecución de los primeros ensayos SWCTT que se realizaron en Argentina. En este caso el objetivo fue evaluar la Sor antes y después de un tratamiento EOR. El ensayo fue realizado para una empresa operadora que desea presentar los resultados debido a su impacto económico.

En la Tabla 5.1 se presentan las principales características del pozo seleccionado para el ensayo.

Tabla 5.1 Características del pozo utilizado en el ensayo SWCTT.

Localización	Cuenca Neuquina, Argentina
Litología	arenisca
Bombeo	ESP (bomba electro sumergible)
Casing	5,5" # 14* (*ficticio; 5,012"ID)
Tubería	2,375" #4* (*ficticio; 2,041"ID)
Profundidad empacada	0 pies
Final de la tubería	3,597 pies (packer)
Distancia a la entrada de la perforación	3,555 pies
PBDT	3,871 pies (cemento)
WBV/volumen del espacio poral muerto	12 barriles
Tasa de producción bruta	100 – 150 m ³ de líquido total
corte de Petróleo	1%
Salinidad del agua connata	N/A
Salinidad del agua de inyección	130000 ppm
temperatura	55°C = 133°F
Presión del reservorio	850 psi
Nivel del fluido	1765 pies (sobre los 130000 ppm de agua)
Presión de cierre en la boca del pozo	Vacio
Tamaño del intervalo seleccionado	37,7 pies (11,5 m)(perforación: 1083,5 m – 1095 m)
Porosidad	0,22
Presión máxima de la boca del pozo	500 psi
Volumen poral (20 pies de radio)	80 barriles
Volumen de agua para desplazamiento Pre-SWCTT	320 barriles
Volumen SWCTT	412 barriles (80 ester + 320 empujar + 12 WBV)

5.4.1 Procedimiento observado para la realización del SWCTT.

Una vez que el equipamiento necesario para el ensayo estuvo en el pozo (tráiler con laboratorio, bombas, trazadores, generador de energía para conectar el equipo, tanques portátiles de 500 barriles

para el agua de inyección y tanques mezcladores (*tanques frac: para almacenamiento de agua)), se conectaron en las cercanías del pozo un tanque frac* como puente de inyección para ingresar el agua, con válvulas para regular el flujo hacia el tanque. También se dispuso el equipamiento para la producción del pozo de acuerdo a la cantidad de agua inyectada. El pozo tiene la capacidad de producir entre 100-150 m³/día con un corte de petróleo del 1%.

Para el ensayo SWCTT se inyectaron 80 barriles (12720 L) de agua producida y filtrada a un caudal de 64 a 128 m³/día (400 a 800 barriles/día) conteniendo 10000 mg/L de FE, 5000 mg/L n-propanol y 2500 mg/L metanol. Se empujó este volumen con 320 barriles (50880 L) de agua producida y filtrada conteniendo 2500 mg/L de metanol. Luego se inyectaron 12 barriles (1908 L) más de agua producida y filtrada conteniendo 2500 mg/L de metanol para llenar el pozo hasta que el fluido llegue a nivel y desplace los 400 barriles (63600 L) inyectados anteriormente hacia la zona de interés. Se controló que la presión de inyección estuviera por debajo de la presión de fractura. El tiempo de inyección fue de 12:48 h. Luego se cerró el pozo por 2 días (periodo de remojo). El pozo se puso a producir con una bomba ESP a través de una turbina métrica (que registró aproximadamente 400 barriles/día = 64 m³/día) y se muestreó el fluido producido cada 10 a 20 minutos. Se midió el fluido total producido acumulado al momento de cada muestra. Se analizó cada muestra tan pronto como fue posible por HS/CG/FID para medir el contenido de FE, metanol, etanol y n-propanol. Se continuó produciendo el pozo y muestreando hasta que los registros estuvieron bien desarrollados (aproximadamente 800 barriles). El SWCTT duró 4 días, donde se recuperó aproximadamente el 85,5% del total del trazador inyectado. Las muestras fueron refrigeradas inmediatamente después de haber sido recolectadas y luego fueron trasladadas al Laboratorio de Trazadores de la UNCo para su medición a modo de segundo control.

5.4.2 Determinación de K y k_r bajo condiciones de reservorio.

Se determinó el coeficiente de partición K del FE en el laboratorio, utilizando la metodología en flujo continuo desarrollada en el Capítulo III y en las condiciones del reservorio (55°C, 57,8 atm y agua de pozo con una salinidad de 105750 ppm). La determinación se realizó por duplicado, utilizando una concentración de 10000 mg/l de trazador, y los valores obtenidos fueron 3,29 y 3,17 (Capítulo IV), lo que da un valor promedio K = 3,23 con una desviación estándar igual a 0,08.

Por otra parte, se estudió la cinética de reacción de hidrólisis del FE con el objetivo de determinar el tiempo de reacción apropiado para el ensayo SWCTT. Las condiciones de estudio fueron: salmuera de

inyección como matriz de la solución de los trazadores FE, metanol y n-propanol, 55°C, presión atmosférica y medio neutro ya que el pH de la salmuera fue de 6,89.

Tabla 5.2. Concentración de los trazadores durante la reacción de hidrólisis del FE en agua de inyección a 55°C y presión atmosférica.

Tiempo (h)	C_{FE} / C_0	C_{MeOH} / C_0	C_{EtOH} / C_0	C_{nPrOH} / C_0
Madre	1,000	1,071	0,000	1,013
0:00	0,965	0,995	0,023	0,951
7:22	0,861	0,982	0,036	0,920
10:34	0,870	0,959	0,048	0,920
13:54	0,823	1,026	0,075	0,967
17:31	0,652	0,998	0,130	0,957
24:34	0,659	1,023	0,201	0,950
24:59	0,663	1,011	0,215	0,945
25:24	0,644	0,977	0,250	0,984
25:49	0,657	1,014	0,266	0,969
26:14	0,610	1,062	0,245	0,971
26:39	0,585	1,032	0,273	0,931
27:04	0,624	1,019	0,279	0,957
27:29	0,582	1,006	0,249	0,952
28:09	0,547	0,920	0,284	1,012
28:34	0,570	0,996	0,299	0,990
28:59	0,523	0,978	0,303	0,996
29:24	0,543	1,055	0,305	0,956
29:49	0,567	0,946	0,393	0,973
30:14	0,477	0,969	0,341	0,979
31:15	0,478	1,051	0,359	0,943
31:40	0,468	0,987	0,349	0,993
32:30	0,453	0,974	0,352	0,991
32:55	0,434	1,066	0,352	0,952
33:20	0,442	0,968	0,411	0,999
33:45	0,180	1,068	0,393	0,963
48:48	0,181	0,946	0,663	1,013
49:13	0,170	0,994	0,596	0,979
49:38	0,179	1,051	0,625	0,962
50:03	0,074	0,974	0,702	0,997

Para emular las condiciones del ensayo SWCTT se preparó una solución con los tres trazadores, 2000 mg/L de FE como trazador reactivo primario particionable, 2000 mg/L de metanol y n-propanol como trazadores no reactivos no particionables utilizados para el balance de masa, en un matraz de 250 ml en

salmuera de inyección filtrada. Luego se colocaron 2 ml de la solución patrón en 28 viales headspace de 20 ml para seguir el curso de la reacción. Los viales fueron llevados a una estufa a 55°C y fueron retirados en distintos tiempos y analizadas por HS/GC/FID, utilizando las correspondientes curvas de calibración.

Los resultados se presentan en la Tabla 5.2, donde se puede ver el aumento de la concentración del etanol y la disminución de la concentración de FE en función del tiempo. También se puede observar que los dos trazadores no reactivos, metanol y n-propanol no intervienen en la reacción, manteniendo su concentración constante durante la hidrólisis del trazador reactivo FE. Se puede observar una diferencia entre la concentración de FE en la solución madre y el punto inicial de la experiencia. Esto puede deberse al tiempo transcurrido entre la preparación de la solución madre y el momento de la inyección en el cromatógrafo de la primera muestra (7 ½ horas), debido a que previamente se ingresaron los puntos de la curva de calibración para su cuantificación y se esperó a tener el primer dato. Aparentemente durante este tiempo dio comienzo muy lentamente la reacción de hidrólisis, arrojando en el momento de su medición un grado de avance del orden del 3.5%.

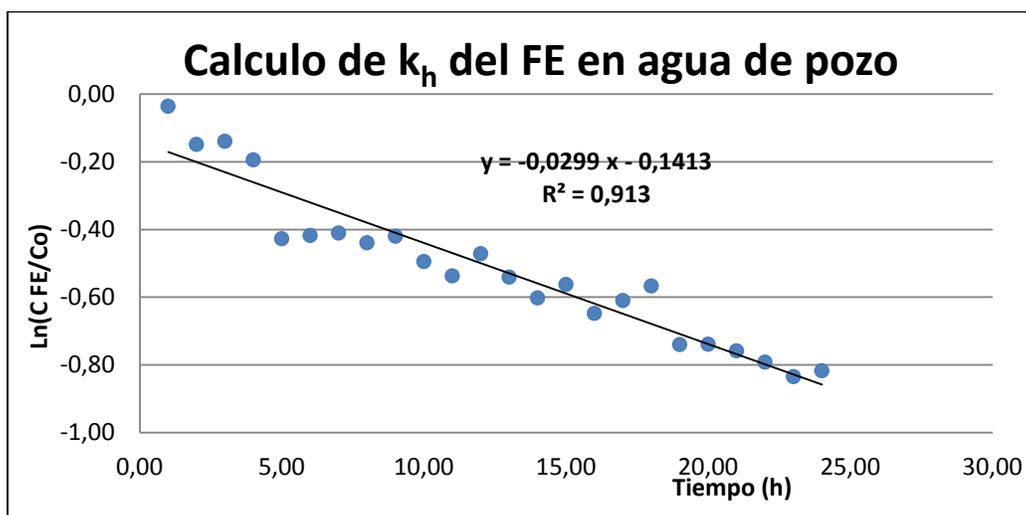


Figura 5.11: Concentración de FE en función del tiempo para el cálculo de k_h

En la Figura 5.11 se puede observar que la reacción de hidrólisis sigue una cinética de pseudo primer orden. Eso se debe a que al aumentar la temperatura a 55°C y con un exceso de salmuera la reacción de hidrólisis se ve favorecida hacia la formación de los productos volviéndose prácticamente irreversible (Jogunola et al. 2011). A partir de lo desarrollado en la sección 5.1 (Ecuación 5.4) se puede calcular la

constante de velocidad de la reacción a partir de la pendiente de la recta de la Figura 5.11 de donde se obtiene el valor de $k_h = 0,0299 \text{ h}^{-1} = 0,0013 \text{ días}^{-1}$. En la Figura 5.12 se comparan las predicciones del modelo con los resultados experimentales de concentración de FE y Etanol, observándose una buena concordancia si se tiene en cuenta la dispersión de los datos.

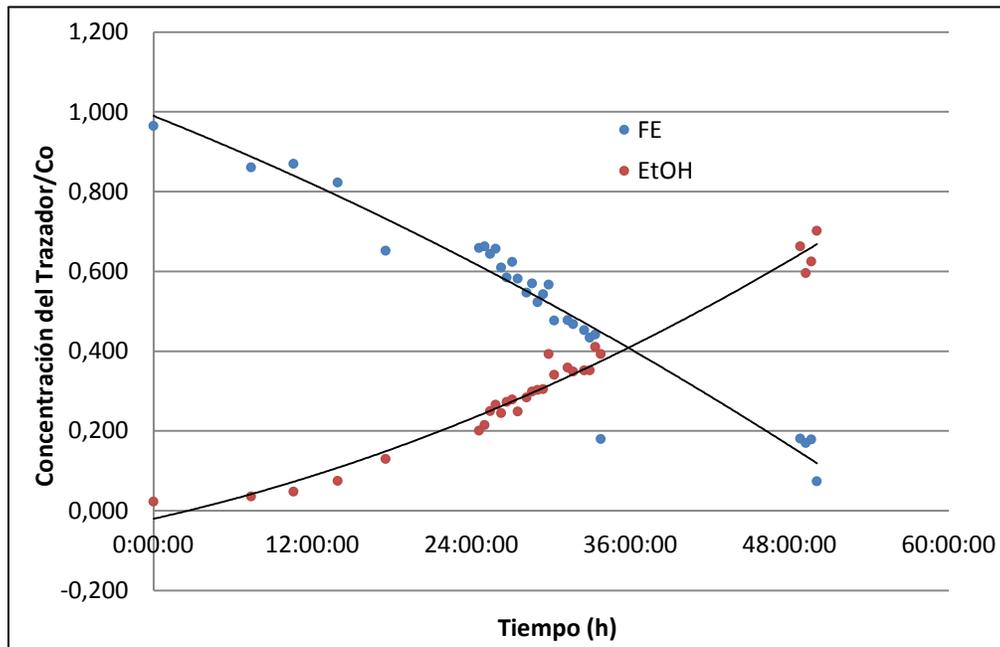


Figura 5.12: Cinética de la hidrólisis del FE a 55°C y 1 atm (pseudo primer orden con $k_h = 0,0299 \text{ h}^{-1}$)

De acuerdo a los resultados obtenidos de la hidrólisis (Figura 5.12) y utilizando la ecuación 5.7 se puede estimar el tiempo de remojo para el FE en función del grado de avance e la hidrólisis. En la Tabla 5.3 se presentan los resultados, donde se puede observar que para una constante $k_h = 0,0299 \text{ h}^{-1}$ y una $C_{FE} / C_0 = 0,4$ el tiempo estimado de remojo es de $30,65 \text{ h} = 1 \text{ día y medio}$ aproximadamente. Si se compara este valor con el obtenido de la Figura 5.12, para la intersección de las dos curvas a una $C_T / C_0 = 0,4$ el $t_r = 30,64 \text{ h} = 1 \text{ día y medio}$. Éste valor experimental coincide con el valor teórico obtenido a partir de la ecuación 5.7. Al observar la figura 5.12 se puede inferir que la hidrólisis del éster avanzó un 50% a las 31h aproximadamente.

Si se analiza el procedimiento que se llevó a cabo durante la realización del ensayo SWCTT, se puede señalar que al dejar el pozo cerrado durante dos días (tiempo de remojo) y el hecho de producir el pozo durante un día y medio provocaron un avance de la reacción de hidrólisis de casi un 100%, afectando los

registros de concentración de los trazadores y por lo tanto la separación, obteniendo valores de β muy bajos.

Tabla 5.3. Valores estimados para el tiempo de remojo a partir del valor de kh experimental obtenido bajo condiciones de reservorio.

C_{FE}/C_0	$t_r(h)$	$t_r(días)$
0,95	1,72	0,07
0,90	3,52	0,15
0,85	5,44	0,23
0,80	7,46	0,31
0,75	9,62	0,40
0,70	11,93	0,50
0,65	14,41	0,60
0,60	17,08	0,71
0,55	19,99	0,83
0,50	23,18	0,97
0,45	26,71	1,11
0,40	30,65	1,28
0,35	35,11	1,46
0,30	40,27	1,68
0,25	46,36	1,93
0,20	53,83	2,24
0,15	63,45	2,64
0,10	77,01	3,21
0,05	100,19	4,17

5.4.3 Análisis de errores

La importancia de este ensayo es que permite obtener valores de Sor en el mismo reservorio y condiciones de producción. La Sor incide sobre el factor de recobro (FR, siglas de Recovery Factor) el cual relaciona la producción acumulada (Np) con el petróleo original in situ (N o OOIP, siglas de Oil Original In Place) mediante la siguiente ecuación (Ahmed, 2000):

$$RF = \frac{Np}{N} \quad (5.22)$$

donde $Np = N(1 - Sor)$ (5.23)

Como ya se señaló en el capítulo I, para conocer cuánto petróleo y/o gas contiene el yacimiento se estima el OOIP de donde se obtienen las reservas del yacimiento. Por lo tanto, cuanto menor sea el

valor de S_{or} , más petróleo se podrá extraer del yacimiento (N_p) y mayor será el factor de recobro. De esta manera se mide el valor económico residual del yacimiento. A partir de la ecuación 5.22 se puede evaluar de qué manera impacta un error en la estimación de la S_{or} .

$$\Delta N_p = -N \Delta S_{or} \quad (5.24)$$

Para dar una idea de los montos involucrados, si un yacimiento contiene $N = 100.000.000$ barriles de petróleo y el valor del petróleo actual es de U\$S 50 por barril, un 1% de diferencia en el valor de la S_{or} equivale a 1.000.000 barriles de petróleo (o U\$S 50.000.000) sobre la cantidad de petróleo que se estima recuperar a partir de un ensayo SWCTT.

Por otra parte, se puede analizar de qué manera varía la S_{or} frente a pequeños cambios o errores en el valor de K . A partir de la derivación de la ecuación 1.6 se obtiene:

$$\Delta S_{or} = \left. \frac{dS_{or}}{dK} \right|_{\beta=cte} \Delta K = \left| -\frac{\beta}{(\beta+K)^2} \right| \Delta K \quad (5.25)$$

O en términos de errores relativos:

$$\frac{\Delta S_{or}}{S_{or}} = \left| -\frac{K}{(\beta+K)} \right| \frac{\Delta K}{K} \quad (5.26)$$

Las ecuaciones 5.24 y 5.25 indican que el efecto es negativo, es decir: una subestimación en el valor de K produce una sobreestimación del valor de la S_{or} . En la Figura 5.13 se muestra el efecto de un error en el valor K sobre la estimación de la S_{or} para distintos valores de β . Se puede observar que la diferencia aumenta a medida que K disminuye, a β constante, y aumenta con el valor de β , para la misma variación de K . Cuanto mayor es el error en la determinación del valor K más impacto tiene sobre el valor de S_{or} ya que el error en la estimación de la S_{or} aumenta significativamente. Se puede observar que un error de 0,05 y de 0,20 en el valor de $K = 1$ para $\beta = 0,5$ representa un error del 1% y 4,4% respectivamente en la estimación de la S_{or} . Para $\beta = 1,0$ y $K = 1$, un error de 0,20 afecta en un 5% al valor de la S_{or} .

Debido a que el valor de β se obtiene una vez finalizado el ensayo la manera de minimizar el error en la estimación de S_{or} es a partir de la elección de un trazador con valor de K entre 3 y 4, obtenido bajo condiciones de reservorio con un error bajo en su determinación. También se debe recordar que valores bajos de K afectan la separación cromatográfica (β), por lo tanto el valor de K también es importante para prever un valor óptimo de β .

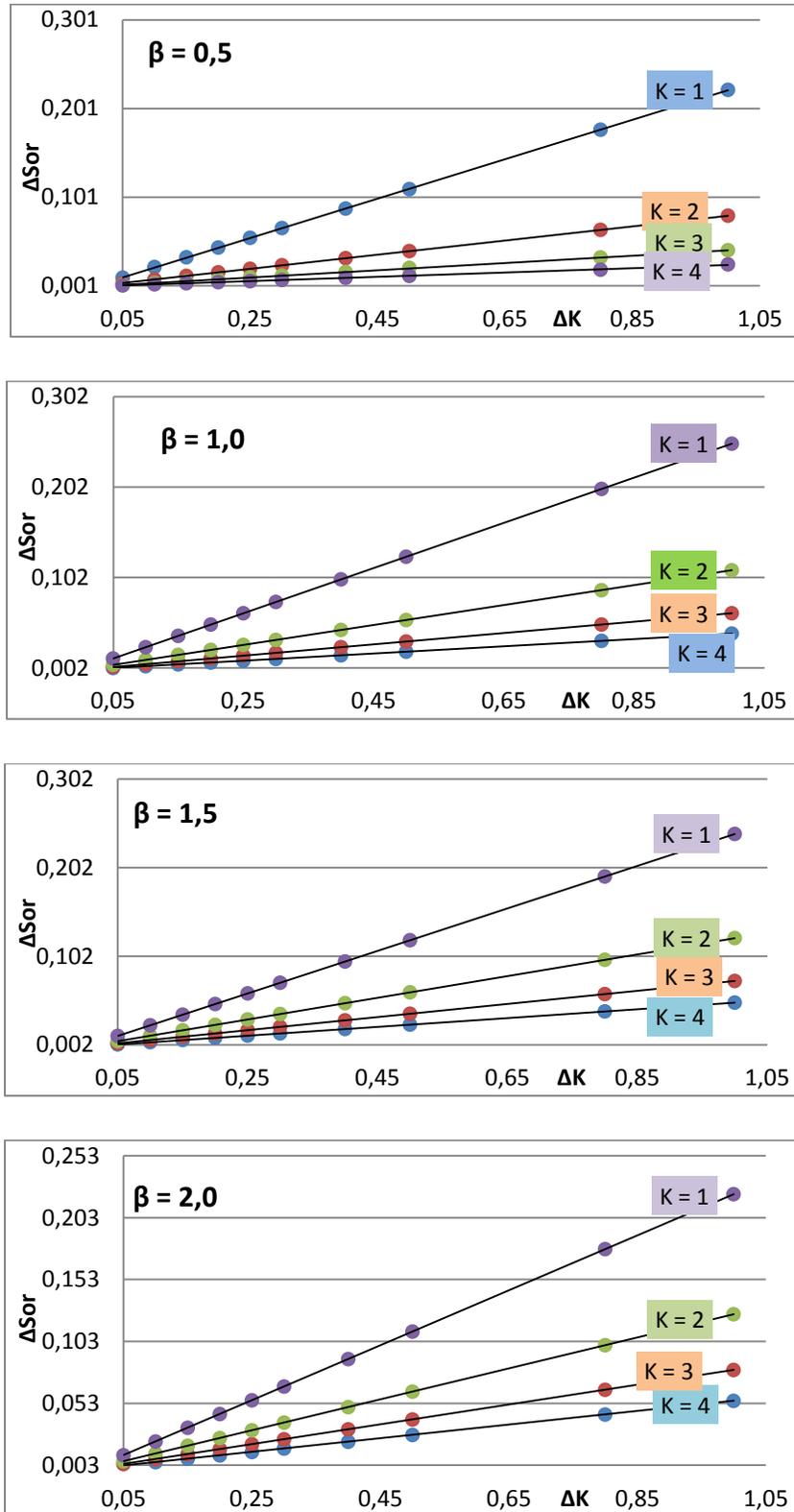


Figura 5.13: Efecto de los Errores en el valor de K sobre la estimación de la Sor para distintos valores de β dentro del rango óptimo.

El trazador FE, elegido para el ensayo SWCTT por ser más reactivo que el AcEt y tener un valor óptimo de $K \approx 2$ bajo condiciones ambientales, posee valores de K más bajos que los del AcEt por lo tanto el error que se cometa en su determinación impactara más sobre el valor de S_{or} . Si analizamos lo que ocurre para el AcEt bajo condiciones de reservorio (55°C , sistema gasoil/agua salina) y comparamos los valores de K a 51 atm y a 1 atm obtenemos un error (ΔK) de 0,55 lo que se traduce para un $\beta = 0,5$ en un error del 2% y para un $\beta = 1,0$ en un error mayor del 3% sobre el valor de S_{or} de acuerdo a figura 5.13. El error en los valores de K a 55°C en agua destilada y salina es de $\Delta K = 1,56$ impactando sobre el valor de la S_{or} en un error del 12,5%.

A diferente temperatura (23 y 55°C) pero a la presión del reservorio el error ΔK es de 0,09 impactando de la misma manera. Bajo condiciones de reservorio el valor de K aumenta a valores de $K \approx 3$ disminuyendo el impacto sobre la S_{or} . La diferencia en la concentración a 55°C y 57,8 atm es de $\Delta K = 0,17$ con un error de 0,7% sobre el valor de S_{or} .

Pero las otras variables también influyen en la variación de K con errores mayores sobre la S_{or} . En un medio altamente salino la presión produce errores en K de 0,42 y la temperatura de 0,81 impactando en un 2,5% y 4,9% respectivamente sobre el valor de S_{or} . Por supuesto que si estos errores los traducimos en dólares el impacto para las empresas petroleras es mayor.

5.4.4 Interpretación de los resultados para el SWCTT

Para la interpretación de los resultados obtenidos al efectuarse un SWCTT se suelen aplicar métodos analíticos para la cuantificación de la separación cromatográfica obtenida a partir de la concentración de los trazadores en función del tiempo o en función del volumen de fluido producido acumulado, como ya se mencionó en el capítulo I. Estos métodos se aplican en ensayos cuyas curvas de trazadores se asemejan al caso ideal (curvas gaussianas). En caso contrario, se recurre a la simulación numérica, siendo éste un método muy usado en la industria petrolera (Tang, 1992).

5.4.4.1 Método de los tiempos de residencia.

Este método es utilizado para calcular el factor de retardo de manera sencilla y rápida, sobre todo cuando se trata con casos de SWCTT casi ideales, es decir, cuando cada curva de concentración en función del tiempo de residencia del trazador obtenida tiene un único pico bien definido. El método consiste en determinar los tiempos de residencia de los dos trazadores A y B a partir de los volúmenes

producidos correspondientes a los picos máximos de concentración de las dos curvas de trazador, y en base a esto calcular el factor de retardo del éster β_A (Figura 5.2) mediante la siguiente ecuación:

$$\beta_A = \frac{Q_A}{Q_B} - 1 \quad (5.27)$$

Se denomina Q_A al volumen de agua producida a un determinado tiempo cuando la curva del trazador A alcanza su pico máximo de concentración, de la misma manera, Q_B es el volumen de agua producida a un tiempo mayor que el trazador A cuando la curva del trazador B alcanza su valor máximo de concentración. Q_A y Q_B se determinan gráficamente para luego ser usados en la ecuación 5.27 para calcular β_A y finalmente calcular la S_{or} mediante la ecuación 1.6 del capítulo I.

En la Figura 5.14 se pueden apreciar las curvas pertenecientes a cada trazador, n-propanol y Etanol, de los registros de producción del ensayo SWCTT. A partir de este gráfico se puede medir la distancia de los picos de las curvas de los trazadores Etanol y FE o n-propanol (NPA).

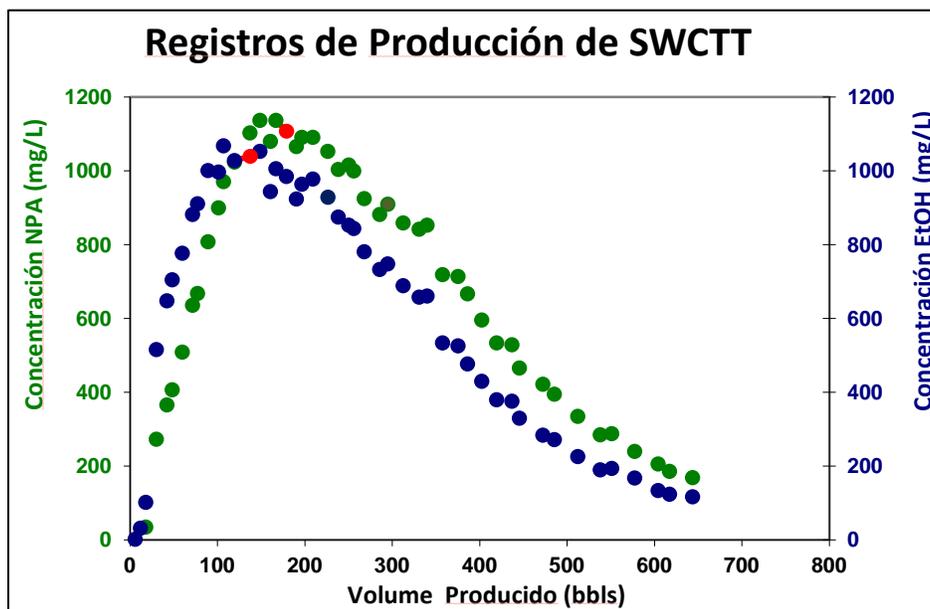


Figura 5.14: Registro de producción del trazador secundario Etanol y el trazador n-propanol.

Como ya se mencionó, el resultado de la hidrólisis del FE generó un trazador, etanol, no reactivo ni particionable soluble en el agua de inyección que viaja a una velocidad mayor que el FE, llegando al pozo en primer lugar. Como una de las limitaciones del ensayo es no obtener valores de concentración cuantificables del FE que no hidrolizó, se inyectó junto con el FE el trazador n-propanol por ser un

trazador no reactivo con un valor de K similar al FE. El n-propanol es no reactivo y al ser más soluble en agua que el FE su velocidad será mayor que la del FE llegando más lejos dentro del pozo. Así cuando el pozo es puesto a producir, éste logra llegar al pozo al mismo tiempo que el FE que no reaccionó.

En la Tabla 5.4 se presentan los resultados obtenidos a partir del gráfico de registros de concentración de los trazadores en función del volumen producido (Figura 5.14). Así, de la aplicación del método de los tiempos de residencia se obtiene un factor de retardo $\beta = 0,33$; resultando en una saturación residual estimada $S_{or} = 0,093 \pm 0,002$.

Tabla 5.4: Resultados del ensayo SWCTT

Pico del NPA	QA = 179,06 bbls
Pico del Etanol	QB = 137,38 bbls
WBV	12 bbls
QA - WBV	167,06 bbls
QB - WBV	125,38 bbls
(QA-WBV) / (QB-WBV)	1,33
β_A	0,33
K	$3,23 \pm 0,08$
Sor	$0,093 \pm 0,002$

Si se considera solo la desviación estándar en el valor de K, y no se tiene en cuenta el error en la determinación de β , la incertidumbre en la estimación de la saturación de petróleo residual es del orden de 0,2% sobre un valor de Sor igual a 9,3%. Por lo tanto, si el yacimiento contenía originalmente alrededor de 100 millones de barriles de petróleo, mediante un ensayo SWCTT se estima que se van a poder recuperar aproximadamente 93 millones de barriles de petróleo residual (equivalente a U\$S 4.650 millones). Siendo el error de la ΔS_{or} del 0,2%, solo estarían en duda la recuperación de 200.000 barriles de petróleo (equivalente a U\$S 10 millones).

CAPÍTULO 6



CONCLUSIONES

A continuación se resumen las principales conclusiones obtenidas a partir de este trabajo de investigación.

Desde el punto de vista experimental, el método analítico en flujo continuo implementado es adecuado para la determinación del coeficiente de partición K de los trazadores en sistemas modelos y reales bajo condiciones de reservorio. Este método permite obtener un gran número de valores de K en un periodo de tiempo relativamente corto, a elevadas temperaturas y presiones y con distintas concentraciones del trazador, en sistemas bifásicos complejos por la elevada salinidad de la fase acuosa y la compleja composición de la fase oleosa, como el constituido por la salmuera o agua de inyección y el petróleo propios del reservorio. Resultados obtenidos en condiciones normales de presión y temperatura comparan satisfactoriamente con aquellos determinados experimentalmente con un sistema batch, considerado como un método estándar, tanto para el sistema octanol/agua (sistema de referencia) como para sistemas gasoil/agua.

Desde el punto de vista teórico, el análisis termodinámico demuestra que se podrían calcular los coeficientes de partición a partir de los coeficientes de actividad del trazador en cada fase. Sin embargo, no hay suficiente información experimental disponible sobre los coeficientes de actividad debido a la complejidad de las fases involucradas, por lo que en la práctica los coeficientes de partición agua-petróleo se deben determinar experimentalmente. Así, a partir del análisis anterior se puede concluir:

- Para soluciones diluidas, una consideración razonable en el rango de aplicación de los trazadores, K resulta prácticamente independientes de la concentración de los mismos.
- A presiones bajas y moderadas la variación del K con la presión puede ser relativamente bajo.
- K puede aumentar o disminuir con la temperatura dependiendo del comportamiento de cada trazador.
- K aumenta exponencialmente con la concentración de electrolitos en la fase acuosa, efecto que aumenta con el tamaño molecular del trazador y depende fuertemente del tipo catión y en menor medida del tipo de anión.

Las conclusiones derivadas de los resultados experimentales obtenidos para el coeficiente de partición de los trazadores estudiados son las siguientes:

- Los valores de K del acetato de etilo (AcEt) y formiato de etilo FE) varían en el rango 1,84 a 3,80 y 1,60 a 3,34 respectivamente, dependiendo del sistema bifásico utilizado.

- Para ambos trazadores el efecto de la temperatura sobre el K, en el rango 25 a 55-65 °C, es nula o en algunos casos positiva, dependiendo de la complejidad del sistema en estudio.
- Bajo las condiciones de reservorio la presión produce un descenso en el K cuando se compara con el valor de referencia a presión atmosférica, tanto para el AcEt como para el FE
- En las concentraciones utilizadas (1000 y 10000 mg/L) y bajo las condiciones estudiadas no se observa un efecto significativo de la concentración del trazador particionable sobre el K; así como tampoco ninguna interferencia del agregado de los trazadores no particionables metanol y n-propanol.
- La salinidad de la fase acuosa provoca un marcado aumento en el valor de K, cuando se utilizan concentraciones salinas de 10.000 ppm de NaCl en el caso del AcEt y de 130.000 ppm de NaCl para el FE.
- No se encontraron diferencias significativas en los valores medios de K obtenidos con agua sintética de pozo y con agua de inyección de pozo, lo que permite concluir que el agua de inyección puede ser reproducida y utilizada en los ensayos de laboratorio.
- La composición de la fase oleosa influye de manera directa sobre el K del trazador, ya que al haber diferentes tipos de crudos, el número de átomos de carbono y su distribución en compuestos livianos y pesados proporciona a este crudo diferentes propiedades físicas y químicas.

Estos resultados muestran que si bien existe un rango de valores característicos de K para los esterres, en la práctica el K no puede ser estimado utilizando esa información sino que debe ser determinado en las condiciones de cada reservorio, ya que su valor puede depender fuertemente de las fases oleosas y acuosa, de la salinidad, la temperatura, la presión y de la interacción entre todas estas variables.

Utilizando un análisis de errores es posible dimensionar el impacto que tienen las diferencias en la determinación del K sobre la estimación de la Sor para distintos valores del factor de retardo β y, consecuentemente, sobre el valor económico residual del reservorio. Una subestimación en el valor de K produce una sobreestimación del valor de la Sor. El efecto aumenta a medida que K disminuye, a β constante, y aumenta con el valor de β , para la misma variación de K.

Por otra parte, a partir del estudio de la reacción de hidrólisis del FE en agua de inyección de pozo y en condiciones de reservorio (55 °C y 57,8 at), se obtuvo que la misma sigue una cinética de pseudo primer orden con una constante de reacción $k_h = 0,0299 \text{ h}^{-1} = 0,0013 \text{ días}^{-1}$. Esta información es necesaria para estimar el tiempo de remojo del trazador en el reservorio, una de las etapas más importante durante el

ensayo SWCTT, a fin de obtener un avance de reacción que posibilite tener cantidades cuantificables del trazador particionable y del trazador secundario producido in-situ, que en este caso resultó del orden de 1 día.

Utilizando la solución de la ecuación diferencial de balance de masa de los trazadores para el caso ideal y para el caso real, que considera los tiempos de inyección y producción además del de remojo, se puede analizar el efecto de k_h sobre la variación del factor de retardo β y de los tiempos de retención de los trazadores; lo cual contribuye a una adecuada selección del trazador. Si éste posee un valor bajo de k_h la reacción avanza lentamente, por lo tanto la relación entre los volúmenes producidos de los trazadores se ve afectada, porque no se formará una cantidad cuantificable de trazador secundario, y no se observarán picos ideales de máxima concentración de los dos trazadores, provocando una mala separación de las curvas. Si la reacción tiene un valor alto de k_h y se selecciona un tiempo de remojo adecuado, el ensayo real tendrá un comportamiento más cercano a lo que sería en un ensayo ideal.

En una aplicación específica, a partir de los registros de producción de un ensayo SWCTT en un pozo de la cuenca neuquina se obtuvo un $\beta = 0,33$ según el método de los tiempos de residencia utilizado. Con el coeficiente experimental determinado en esta tesis para el sistema y las condiciones de ese reservorio, $K = 3,23 \pm 0,08$, se pudo estimar una $Sor = 0,093 \pm 0,002$.

Trabajos futuros

A partir de este trabajo de investigación surgen diferentes temas por profundizar, entre ellos:

- Sistematizar el estudio del efecto de la temperatura, la presión y la salinidad de la fase acuosa sobre el coeficiente de partición de diferentes trazadores, en los rangos comúnmente encontrados en los distintos reservorios.
- A partir de los resultados encontrados aplicar los desarrollos termodinámicos para representar el comportamiento observado, a fin de desarrollar herramientas que permitan predecir el valor de K bajo distintas condiciones y validarlas con ensayos experimentales.
- En el mismo sentido, estudiar la cinética de la reacción hidrólisis en diferentes sistemas y bajo distintas condiciones de reservorio a fin de analizar el efecto de las principales variables sobre los valores de la constante de reacción.

- Estudiar en qué casos y bajo qué condiciones K varía con la concentración del trazador. Este hecho representa una complejidad más en los ensayos SWCTT, ya que debería conocerse previamente la concentración de equilibrio en la fase acuosa después de la hidrólisis y la partición para evaluar el coeficiente.

La habilidad para estimar K y k_h , junto con los esfuerzos de modelar, permitiría al investigador centrarse en la selección de trazadores que poseen características de separación más adecuada para un determinado lugar durante el diseño de ensayos con trazadores.

El ensayo SWCTT es de gran interés para la industria petrolera y su aplicación se encuentra en estudio y desarrollo en la Argentina. En este caso el Grupo de Medios Porosos de la Universidad Nacional del Comahue ha participado en la ejecución de los primeros ensayos SWCTT cuyo objetivo fue evaluar la Sor antes y después de un tratamiento EOR. En este punto es necesario un estudio en conjunto con ingenieros en reservorios, geólogos, físicos e ingenieros químicos, así como también empresas operadoras para lograr profundizar los múltiples temas que abarca este ensayo.

6.1 BIBLIOGRAFÍA

- Agilent (2016). 7697A Headspace Sampler. Agilent Technologies (www.agilent.com).
- Ahmed, T.H. (2000). Reservoir Engineering Handbook, 1^{ra} Edición. Ed. Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
- Atkins, P. y Jones, L. (2009). Principios de Química, 3^{ra} Edición. Ed. Panamericana, Buenos Aires, Argentina.
- Austine, J., Van Batenberg, D.W., y Southwick, J.G. (2015). Laboratory evaluation of inter-well partitioning tracers for the determination of remaining oil saturation after ASP flooding. Society of Petroleum Engineers, Malaysia, SPE 174610, pp 11-13.
- Begum, S. (2001). Alkyl formate esters hydrolysis in aqueous medium. A comparative study of acid-catalyzed hydrolysis. Journal Chemistry Social, Pakistan, 23 (3):139-143.
- Bennett, B., Aplin, A.C. y Larter, S.R. (2003). Measurement of partition coefficients of phenol and cresols in gas-charged crude oil/water systems. Organic Geochemistry, 34: 1581-1590.
- Bennett, B. y Larter, S.R. (1997). Partition behaviour of alkylphenols in crude oil/brine systems under subsurface conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (20): 4393-4402.
- Bennett, B., Bowler F.J.B. y Larter, S.R. (1996). Determination of Co-C3 alkylphenols in crude oils and waters. Analytical Chemistry, 68 (20): 3697-3702.
- Berthod, A. (2004). Determination of liquid-liquid partition coefficients by separation methods. Journal of Chromatography A, 1037: 3-14.
- Biasioli, G.A., Weitz, C.S. y Chandías, D.O.T. (1995). Química Orgánica. Ed. Kapelusz, Buenos Aires, Argentina.
- Bjørnstad, T. (2008). Interwell tracer technology - History, present and future. En: Tracer 5: 5th International Conference on Tracers and Tracing Methods. Tiradentes, Brasil.
- Bjørnstad, T. y Maggio, E. (2001). Radiotracer Technology as Applied to Interwell Communications in Oil Fields. IAEA Report. Vienna, Austria.
- Budavari, S. (1996). The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biological. 12th Edition. Merck & Co. Inc., Whitehouse Station, NJ. USA.
- Carlisle, C.T. y Kapoor, S. (1982). Development of rapid and accurate method for determining

- partition coefficients of chemical tracers between oils and brines (for single-well tracer tests). Report DE-AC19-79BC10100, U.S. DOE.
- Chavez-Majluf, N., Ben Siau, B.J., Harwell, J.H., Roberts, B.L. Lin, Z. y Yuill, S. (2012). Effect of neutral salts and temperature on the partitioning coefficient of ethyl formate used for enhanced oil recovery assessment. SPE 154336, pp 14-18.
- Crotti, M.A. (2012). Algunas consideraciones sobre la saturación residual del petróleo, mecanismos de desplazamiento y curvas de modelado. *Petrotecnia*. LIII (2): 62-64.
- Crotti, M.A. y Cobeñas, R.H. (2000). Puntos extremos de saturación. Medición en laboratorio y traslado de la información al reservorio. Congreso de Producción-IAPG. Cataratas del Iguazú.
- Deans H.A. y Ghosh, R. (1994). pH and reaction rate changes during single-well chemical tracer test. Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, SPE/DOE 27801, pp 17-20.
- Deans, H.A. y Carlisle, C.T. (1986). SWCT test in complex pore systems. 5th SPE/DOE Symposium, Tulsa, Oklahoma, U.S.A.
- Deans, H.A. y Carlisle, C.T. (2007). The single-well chemical tracer test - A method for measuring reservoir fluid saturations in situ. *Petroleum Engineering Handbook*, L.W. Lake (ed), SPE Reservoir Engineering and Petrophysics, (5): 615-649.
- Deans, H.A., Majoros, S. y Heemstra, R. (1980). The single-well chemical tracer method for measuring residual oil saturation. *Fossil Energy*, DOE/BC/20006-18.
- Deans, H.A. y Mut, A.D. (1997). Chemical tracer studies to determine Sw, Sadlerochit Reservoir, PBU. *SPE Reservoir Engineering*, pp 52-57.
- DeZabala, E., Parekh, B., Solis, H., Choudhary, M., Armetrout, L. y Carlisle, C.T. (2011). Application of single-well chemical tracer test to determine remaining oil saturation in deepwater turbidite reservoirs. Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA, SPE 147099.
- Díaz, N. y Fuentes, V. (2008). Explotación de recursos hidrocarburíferos: base de la economía neuquina. Terceras Jornadas de Historia de la Patagonia, Bariloche.
- Dwarakanath, V. y Pope, G.A. (1998). New approach for estimating alcohol partition coefficients between nonaqueous phase liquids and water. *Environmental Science and Technology* 32 (1): 1662-1666.

- Edwards, J., Ramamoorthy, R., Harrigan, E., Singh, M., Soek, H., Van Wunnik, J., Al Yarabi, M. y Al Mjeni, R. (2011). Single-well In-situ measure of oil saturation remaining in carbonate after an EOR chemical flood. Middle East Oil and Gas Conference, Reino de Baréin, Manama, SPE 141091.
- Galdiga, C.U. y Greibrokk, T. (1998). Ultra-tracer determination of fluorinated aromatic carboxylic acids in aqueous reservoir fluids using solid-phase extractions in combination with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 793: 297-306.
- Galdiga, C.U. y Greibrokk, T. (2000). Ultra-trace detection of perfluorocarbon tracers in reservoir gases by adsorption/thermal desorption in combination with NICI-GC/MS. *Fresenius. J. Anal. Chem.* 367 (1): 43-50.
- Jimenez, E., de la Fuente, M., Carbajal, G. y Somaruga, C. (2005). Alcohols as tracers for oil sweep evaluation in waterflooding projects. En: *Enpromer 2005*. Rio de Janeiro, Brasil.
- Gmehling, J. y Onken, U. (1977). Vapor-liquid Equilibrium Data Collection: Aqueous-organic Solutions. *Chemistry Data Series. Volume 1*. Dechema.
- Gonzales, J., Dueñas, D., Alzate, D., Cabrera, F. y Somaruga, C. (2015). Uso de trazadores químicos interwell para diagnosticar la eficiencia del proceso de inyección de agua en un yacimiento colombiano. XVI Congreso Colombiano del Petróleo y Gas (ACIPET). Bogotá D.C., Colombia.
- Green, D.W. y Willhite, G.P. (1998). *Enhanced Oil Recovery. Textbook Series, SPE, Richardson, EUA*.
- Guadayol, J.M., Baquera, T. y Caixach, J. (1997). Aplicación de las técnicas de espacio de cabeza a la extracción de los compuestos orgánicos volátiles de la oleorresina de pimentón. *Grasas y Aceites*, 48 (1): 1-5.
- Hamer, W.J. y Wu, Y. (1972). Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(4):1047-1099.
- Huseby, O., Sagen, J. y Dugstad, Ø. (2012). Single well chemical tracer test – Fast and accurate simulations. Kjeller, Norway, SPE 155608.
- Instituto Argentino del Petróleo y del Gas (IAPG) (2010). *Las conclusiones del Workshop EOR: presente, pasado y futuro del EOR en la Argentina y el mundo*. Petrotecnia, Buenos Aires, Argentina. LI (6): 92-94.

- International Atomic Energy Agency (IAEA) (2008). Radiotracer Residence Time Distribution Method for Industrial and Environmental Applications. Viena. IAEA-TCS-31. ISSN 1018-5518.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS) (2010). Fichas internacionales de seguridad química. CE y INSHT, autor de la versión española.
- Jerauld, G.R., Mohammadi, H. y Webb, K.J. (2010). Interpreting single well chemical tracer tests. Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, SPE 129724, pp 24-28.
- Jin, M. (1995). A Study of Nonaqueous Phase Liquid Characterization and Surfactant Remediation. Ph.D. Dissertation, University of Texas at Austin, Austin, Texas.
- Jogunola, O., Salmi, T., Eränen, K., Wärna, J. y Mikkola, J.P. (2011). Rates and equilibria of hydrolysis: Combination of slow and rapid reactions. *Chemical Engineering and Processing*, 50: 665-674.
- Kapoor, S. (1979). Determination of Chemical Tracer Partition Coefficients. M.S. Thesis, Rice University.
- Käss, W. (1998). Tracing Technique in Geohydrology. A.A. Balkema. Rotterdam, Holanda, pp 584.
- Khaledialidusti, R. y Kleppe, J. (2014). Evaluation and Comparison of Available Tracer Methods for Determining Residual Oil Saturation and Developing an Innovative Single Well Tracer Technique: Dual Salinity Tracer. Norwegian University of Science and Technology. Saeid Enayatpour, the University of Texas at Austin.
- Kleven, R., Høbring, O., Opdal, S.T., Bjørnstad, T., Dugstad, O. y Hundere, I.A. (1996). Non-radioactive tracing of injection gas in reservoirs. SPE 35651.
- Knaeppen, W.A.I., Tijssen, R. y Van den Bergen E.A. (1990). Experimental aspects of partitioning tracer test for residual oil saturation determination with FIA-based laboratory equipment. *SPE Reservoir Engineering*, pp 239-244.
- Leo, A., Hansch, C. y Elkins, D. (1971). Partition Coefficients and Their Uses. *Chem. Rev.*, 71: 525.
- Lichtenberger, G.J. y Co, O.E. (1991). Field applications of interwell tracers for reservoir characterization of enhanced oil recovery pilot areas. *Proceedings SPE Prod. Oper. Symp.*, Oklahoma City, pp 209-225.
- Lide, D.R. (1994). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Edition, CRC Press Inc, FL.

- Long, F.A. y McDevit, W.F. (1952). Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions. *Chemical Reviews*, 51 (1): 119-169.
- López Anadón, E., Casalotti, V., Masarik, G. y Halperin, F. (2013). El abecé de los hidrocarburos en reservorios no convencionales. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas (IAPG) (www.iapg.org.ar), 2^{da} Edición, GuttenPress, Buenos Aires, Argentina.
- Mannhold, R., Poda, G.I., Ostermann, C. y Tetko, I.V (2009). Calculation of molecular lipophilicity: State-of-the-art and comparison of logP methods on more than 96,000 compounds. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 98(3): 861-893.
- Marine, N.A, Klein, S.A y Posner, J.D. (2009). Mechanical Engineering and Chemical Engineering. Arizona State University, Tempe, Arizona 85287-6106.
- Martínez de Vedía, R. (1989). Teoría de los Motores térmicos - Dinámica de los Gases, 2^{da} Edición, Capítulo III. Ed. Alsina, Buenos Aires, Argentina.
- Martinez, R., Sanz, M.T., Beltrán, S y Corcuera, E. (2012). Activity coefficients at infinite dilution o volatile compounds in water: Effect of temperature and salt concentration. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57: 1480-1485.
- Massart, D.L., Vandeginste, B.M.G., Buydens, L.M.C., De Jong Lewi, S., y Smevers-Verbeke, J. (1997). Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Part A. Ed. Elsevier, pp 112.
- Meyers, R. A. (2003). Handbook of Petroleum Refining Processes, 3rd Edition. McGraw-Hill Book Company Inc., U.S.A.
- Miller, N.J. y Miller, J.C. (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4^{ta} Edición. Prentice Hall - Pearson Educación S.A., Madrid.
- Moon, P. (2010). Simulation-Based Optimization & Economics for The Chemical Enhanced Oil Recovery, MSC Thesis, Mewbourne School of Petroleum & Geological Engineering, University of Oklahoma.
- OECD (1989). Guideline for Testing of Chemicals. Vol. 117 (<http://www.oecd.org>)
- Paris de Ferrer, M. (2001). Inyección de Agua y Gas en Yacimientos Petrolíferos. Ediciones Astro Data S.A., Maracaibo, Venezuela, pp 391.
- Pathak, P., Fitz, D.E. y Babcock, K.P. (2011). Residual oil saturation determination for EOR projects in a Mature West Texas carbonate field. SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia.
- Perry, R.H. (1995). Perry's Chemical Engineers' Handbook, 3rd Edition. McGraw-Hill Book

- Company Inc., U.S.A.
- Petrucci, R.H., Harwood, W. S. y Herring E.G. (2003). Química General, 8^{va} Edición. Prentice Hall - Pearson Educación S.A., Madrid.
- Pettijohn, F.P., Potter, P.E. y Siever, R. (1973). Sand and Sandstones. Springer-Verlag, New York-Heidelberg-Berlin, pp 618.
- Prausnitz, J.L., Lichtenthaler, R.N. y Gomes de Azevedo, E. (2000). Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases 3^{ra} Edición, Capítulo 6. Prentice Hall Iberia, Madrid.
- Procak, C., de la Fuente, M.V., Nuñez, Y. y Somaruga, C. (2013). Trazadores en la fracturación hidráulica múltiple: ¿Qué información pueden darnos?. *Petrotecnia*, LIV(4): 30-40.
- Pytkowicz, R.M. (1979). Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press, Boca Ratón, Florida.
- R Core Team (2015). R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing. Viena, Austria. URL (<https://www.R-project.org/>).
- Riddic, J.A. y Bunger, W.B. (1970). Esteres of saturated aliphatic monocarboxylic acids. Physical Properties: Tabulations. En *Organic Solvents*, 3rd Edition, Chapter III. Wiley-Interscience, New York.
- Ruzicka, J. y Hansen, E.H. (1975). Flow injection analysis. Part 1. A new concept of fast flow continuous analysis. *Analytica Chimica Acta*, (78): 145-157.
- Ruzicka, J. y Hansen, E.H. (1988). Flow Injection Analysis, 2nd Edition. J. Wiley, New York.
- Sangster, J. (1989). Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds. *Journal Physical Chemistry*, 18 (3): 1111-1120.
- Sangster, J. (1997). Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- Satter, A. y Thakur, G. (1994). Integrated Petroleum Reservoir Management. PenWell Publishing Company, Tulsa-Oklahoma, EUA. 352 pp.
- Secretaría de Energía de la Nación (SE) (2010). Contenidos Didácticos - Hidrocarburos. (<http://energia3.mecon.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=441>)
- Serres-Piole, C., Preud'homme, H., Moradi-Tehrani, N., Allanic, C., Jullia, H. y Lobinski, R. (2012). Water tracers in oilfield applications: Guidelines. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 98-99: 22-39.
- Sherman, S.R., Trampe, D.B., Bush, D.M., Schiller, M., Eckert, C.A., Dallas, A.J., Li, J. y Carr,

- P.W. (1996). Compilation and correlation of limiting activity coefficients of nonelectrolytes in water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35: 1044-1058.
- Shook, M.G., Ansley, S.L. y Wylie, A. (2004). Tracers and Tracer Testing: Design, Implementation, and Interpretation Methods. INEEL-IWRRRI-USDOE. Idaho Falls, EUA, pp 36.
- Sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos (SGA). Publicación de las Naciones Unidas. Nueva York y Ginebra (2003). ISBN 92-1-316006-2.
- Skoog, D.A. (2001). Principios de Análisis Instrumental. 5^{ta} Edición, McGraw-Hill Interamericana de España, S.A.U.
- Skrettingland, K., Holt, T., Tweheyo, MT y Skjevraak, I. (2011). Snorre low salinity water injection – core flooding and single well field pilot. *SPE* 129877, 14 (2): 182-192.
- Somaruga, C. (1999). Flujo de Trazadores en Reservorios de Petróleo Sometidos a Recuperación Secundaria. Tesis Magister en Ing. Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
- Somaruga, C. (2002). Trazadores. Una herramienta para diagnosticar sobre el estado de reservorios petroleros sujetos a proyectos de recuperación asistida. Instituto Mexicano del Petróleo, México DF.
- Somaruga, C., Fonseca, C.M. y Barros, N. (2005). Diagnostics about the effectiveness of water flooding through of the application of interwell tracer tests. 14th Europec Biennial Conference, Madrid, Spain. SPE/IADC 94529.
- Stoll, W.M., al Shureql, H. y Finol, J. (2011). Alkaline/surfactant/polymer flood: From the laboratory to the field. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, SPE 129164, pp 702-712.
- Subsecretaría de Minería e Hidrocarburos (SSMH) (2010). Una provincia esencialmente energética. Neuquén, Argentina.
- Syracuse Research Corporation. Physical/Chemical Property Database (PHYSPROP). SRC Environmental Science Center: Syracuse, NY.
- Tang, J. (1992), Interwell tracer test to determine residual oil saturation to waterflood at Judy Creed BHLA" pool. *The Journal of Canadian Petroleum Technology*, 31(8): 54.
- Thal, Jr. A.E., Knox, R.C. y Sabatini, D.A. (2007). Estimating partition coefficients of tracers. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 27(4): 135-142.
- Tomich, J.F., Dalton, R.L. Jr., Deans, H.A., Shallenberger, L.K. (1973). Single-well chemical

tracer to measure residual oil saturation. SPE 3792-PA, Journal of Petroleum Technology, 25(2) 211-218.

Valcárcel, M. y Cárdenas, M.S. (2000). Automatización y Miniaturización en Química Analítica.

Departamento de Química Analítica y Ecología, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Córdoba, Springer-Verlag Ibérica S.A., Barcelona.

Valcárcel, M. y Luque de Castro, M.D. (1984). Análisis por inyección en flujo. Depto Química Analítica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España.

Valcárcel, M. y Luque de Castro, M.D. (1988). Automatic Methods of Analysis. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands.

Washburn, E.W. (1928). International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. Volumen III, 1st Edition, National Research Council, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York and London.

Wellington, S.L. y Richardson, E.A. (1992). A study of the chemical assumptions underlying the ester-based single well tracer test. Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, SPE/DOE 24135.

Zemel, B. (1994). Tracers in the Oil Field. Elsevier Health Sciences, New York, USA, pp 571.

6.2 ANEXOS

ANEXO I

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS TRAZADORES

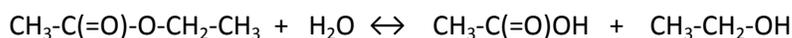
A.1.1 Acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$)

Masa molar: 88,11 g/mol

Momento dipolar: 1,88 D

Constante dieléctrica: 6,4

Reacción química en agua:



Ácido acético K_a (25°C): $1,8 \cdot 10^{-5}$; pKa: 4,75

Nomenclatura: Acetato de etilo = Etanoato de etilo = Ester Acético = Ester de etilo

Coefficiente de partición (octanol(o)/agua(a)): $\log K_{o/a} = 0,73$ (20°C)

Solubilidad en agua = 8,08 % (g/100g H_2O) (25°C); 8,7% (g/100g H_2O) (20°C)

Punto de ebullición (1atm) = 77,11°C

Punto de fusión (1atm) = -83,5°C

Presión de vapor (25°C) = 94,508 mmHg; 73 mmHg (20°C)

Densidad (20°C) = 0,90063 g/cm³; (25°C) = 0,89455 g/cm³

Forma azeótropo con el agua (70,38°C) = 91,53% (g/100g H_2O)

El sistema binario acetato de etilo-etanol es el típico azeótropo homogéneo de punto de ebullición mínimo que contiene 54 moles por ciento de acetato de etilo a presión atmosférica.

Calor estándar ΔH_v (25°C) = 8,513 kcal/mol = 35,62 kJ/mol.

ΔH_v (77,11°C) = 7,641 kcal/mol = 31,97 kJ/mol.

ΔH_f (25°C) = - 114,44 kcal/mol (líquido) = - 106,0 kcal/mol (sólido).

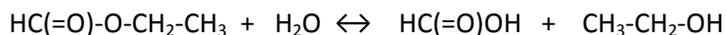
Disolvente apolares apróticos: Carecen de grupos funcionales capaces de ceder protones. No contiene hidrógenos ácidos.

A.1.2 Formiato de etilo (HC(=O)-O-CH₂-CH₃)

Masa molar: 74,1 g/mol

Momento dipolar: 1,9 D

Reacción química en agua:



Ácido fórmico K_a (25°C): $1,77 \cdot 10^{-4}$; pK_a : 3,7; pH : 2,2 (10g/L a 20°C)

Nomenclatura: Formiato de etilo = Ester de etilo = Ester fórmico = Metanoato de etilo.

Coefficiente de partición (octanol(o)/agua(a)): $\log K_{o/a} = 0,23$ (20°C)

Solubilidad en agua = 11,8 % (g/100g H₂O) a 25°C; 10,5 % (g/100g H₂O) a 20°C.

Punto de ebullición (1atm) = 54,31°C

Punto de fusión (1atm) = -79,6°C

Presión de vapor (25°C) = 242,8 mmHg; 200 mmHg (20°C)

Densidad (15°C) = 0,9289 g/cm³; (20°C) = 0,9220 g/cm³; (25°C) = 0,9153 g/cm³

Forma azeótropo con el agua (52,6°C) = 95% (g/100g H₂O)

Calor estándar ΔH_v (30,85°C) = 7,561 kcal/mol = 31,64 kJ/mol.

ΔH_v (54,31°C) = 7,156 kcal/mol = 29,94 kJ/mol.

Entalpía de formación, ΔH_f (25°C) = -394,2 kJ/mol (líquido).

Disolvente apolares apróticos (no polar): Carecen de grupos funcionales capaces de ceder protones. No contiene hidrógenos ácidos.

A.1.3 Etanol (CH₃-CH₂-OH)

Masa molar: 46 g/mol

Momento dipolar: 1,7 D

Constante dieléctrica: 24

Nomenclatura: Etanol = Alcohol etílico

Coefficiente de partición (octanol(o)/agua(a)): $\log K_{o/a} = -0,32$ (20°C)

Solubilidad (g/100g H₂O): completamente miscible en agua en todas proporciones, con una ligera contracción de volumen y desprendimiento de calor.

Punto de ebullición (1atm): 78,5 °C

Punto de fusión (1atm): -117,3 °C

Presión de vapor (20°C): 40 mmHg

Densidad (25°C): 0,789 g/ml

Forma azeotropo con el agua = 95% (g/100g H₂O)

Entalpía de formación, ΔH_f (25°C) = -277,69 kJ/mol (liquido) = -235,10 kJ/mol (gas)

Disolventes polares próticos: Poseen un grupo funcional capaz de ceder protones (OH, NH, SH).
Capacidad de formar puentes de hidrógeno.

A.1.4 n-Propanol (CH₃-CH₂-CH₂-OH)

Masa molar: 60,09 g/mol

Momento dipolar: 1,68 D

Constante dieléctrica: 20

Nomenclatura: n-Propanol = 1-Propanol = Hidroxipropano = alcohol propílico = Etíl carbinol = Ácido propílico.

Coefficiente de partición (octanol(o)/agua(a)): $\log K_{o/a} = 0,25$ (20°C)

Solubilidad en agua = completamente miscible

Punto de ebullición (1atm) = 97,8°C

Punto de fusión (1atm) = -127,0°C

Presión de vapor (25°C) = 20 mmHg

Densidad (25°C) = 0,804 g/cm³

Forma azeotropo con el agua (87,72°C y 1 atm) = 28,3% (g/100g H₂O)

Entalpía de formación, ΔH_f (25°C) = -255 kJ/mol

Disolventes polares próticos: Poseen un grupo funcional capaz de ceder protones (OH, NH, SH).
Capacidad de formar puentes de hidrógeno.

A.1.5 Metanol (CH₃OH)

Masa molar: 32,04 g/mol

Momento dipolar: 1,69 D

Constante dieléctrica: 32,7

Nomenclatura: Metanol; Alcohol metílico; Hidrato de metilo; Hidróxido de metilo, Carbinol; Alcohol de madera.

Coefficiente de partición (octanol(o)/agua(a)): $\log K_{o/a} = -0,82$ (20°C)

Solubilidad en agua = completamente miscible con agua, etanol, éter, benceno, cetonas y muchos otros disolventes orgánicos. Disuelve una gran variedad de sales inorgánicas por ejemplo 43 % de yoduro de sodio, 22 % de cloruro de calcio, 4 % de nitrato de plata, 3.2 % de cloruro de amonio y 1.4 % de cloruro de sodio.

Punto de ebullición (1atm) = 64,5°C

Punto de fusión (1atm) = -97,8°C

Presión de vapor (25°C) = 127,2 mmHg; 100 mmHg (20°C)

Densidad = 0.81 g/ml (0/4 °C), 0.7960 (15/4 °C), 0.7915 (20/4°C), 0.7866 (25/4°C)

Forma azeótropos con muchos compuestos=

En la tabla a continuación se presentan algunos valores de propiedades físicas para mezclas metanol-agua.

Entalpía de formación, ΔH_f (25VC) = -238,86 kJ/mol (líquido) = -200,66 kJ/mol (gas)

Disolventes polares próticos: Poseen un grupo funcional capaz de ceder protones (OH, NH, SH).
Capacidad de formar puentes de hidrógeno.

Mezcla (% en v. de MeOH)	Densidad (g/ml) a 25 °C	Punto de congelación (°C)	Punto de ebullición (°C)
10	0.9836	-5	92.8
20	0.9695	-12	87.8
30	0.9572	-21	84.0
40	0.9423	-33	80.9
50	0.9259	-47	78.3
60	0.9082	-57	75.9

ANEXO II

ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE LOS PETRÓLEOS CRUDOS

A.2.1 Tabla II.1. Clasificación de los crudos de acuerdo a su factor de caracterización ($F_{c_{uop}}$)

Compuesto Químico preponderante	Factor K_{uop}
A- Parafínicos normales e iso	13
B- Mixtos con ciclos y cadenas equivalentes	12
C- Nafténicos puros o aromáticos ligeramente sustituidos	11
D- Aromáticos puros	10

A.2.2 Tabla II.2. Algunos ejemplos de petróleos crudos en la Argentina y su $F_{c_{uop}}$.

1. Centenario	12,10
2. Medanito	11,93
3. Challacó	11,94
4. Tierra del Fuego	12,15
5. Campo Duran Pesado	12,70
6. Campo Duran Liviano	12,30
7. Escalante	12,10
8. Cañadón Seco	12,20
9. Mendoza Sur	11,70
10. Mendoza Norte	12,50
11. Cerro Redondo	12,20

A.2.3 Tabla II.3. Estimación del punto de congelación utilizando el método de Nelson (Meyers, 2003).

Punto de congelación (°C)	Porcentajes de parafinas en el aceite				
	K = 11,6	K = 11,8	K = 12	K = 12,2	K = 12,4
7	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
4	5,0	5,5	6,0	8,0	10,0
16	7,5	8,5	10,0	12,0	16,0
27	10,0	12,0	14,5	18,0	24,0
38	13,5	18,0	23,0	30,0	40,0
50	17,0	23,0	30,0	40,0	54,0

ANEXO III

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA TRAZADOR-AGUA

A.3.1 Tabla III.1. Coeficientes de Margules y constantes de Antoine (Gmehling y Onken, 1977)

Compuesto	M	Margules			Antoine		
		A1	A2	γ^∞	A	B	C
Agua	18				8,07131	1730,63	233,426
Metanol	32	0,7611	0,6207	2,14063	8,08097	1582,271	239,726
Etanol	46	1,6170	0,7761	5,03795	8,1122	1592,864	226,184
Acetato de metilo	74	3,1206	2,1103	22,65997	7,06524	1157,63	219,726
Acetato de etilo	88	3,7016	1,8656	40,51207	7,10179	1244,951	217,881

Margules $\ln \gamma^\infty = A_1$

Antoine $\log P^0 [mmHg] = A + B / (T [°C] + C)$

A.3.2 Tabla III.2. Efecto de la temperatura sobre el K_{eq} para el sistema líquido/vapor

Valores de K_{eq} a partir de la ecuación 3.4								
T(°C)	Pv Metanol	K_{eq} Metanol	Pv Etanol	K_{eq} Etanol	Pv AcMe	K_{eq} AcMe	Pv AcEt	K_{eq} AcEt
40	265,75	1907,30	134,32	1603,41	405,62	118,05	188,01	142,45
45	334,04	1541,59	173,17	1263,56	492,38	98,80	232,27	117,15
50	416,58	1255,57	221,21	1004,69	593,43	83,26	284,70	97,08
55	515,65	1030,06	280,13	805,66	710,36	70,64	346,37	81,03
60	633,74	850,89	351,82	651,25	844,88	60,29	418,44	68,09
65	773,63	707,50	438,43	530,45	998,78	51,77	502,13	57,60
70	938,33	591,95	542,31	435,19	1173,92	44,70	598,77	49,02
75	1131,13	498,20	666,08	359,49	1372,22	38,80	709,72	41,96
80	1355,61	421,68	812,63	298,89	1595,68	33,84	836,44	36,11

A.3.3 Tabla III.3. Área relativa en función de la temperatura del vial HS (para $r_v=9$)

Área Relativa del pico cromatográfico ($Ar = A_T/A_{40}$)								
T(°C)	K_{eq} Metanol	Ar Metanol	K_{eq} Etanol	Ar Etanol	K_{eq} AcMe	Ar AcMe	K_{eq} AcEt	Ar AcEt
40	1907,30	1,00	1603,41	1,00	118,05	1,00	142,45	1,00
45	1541,59	1,24	1263,56	1,27	98,80	1,18	117,15	1,20
50	1255,57	1,52	1004,69	1,59	83,26	1,38	97,08	1,43
55	1030,06	1,84	805,66	1,98	70,64	1,60	81,03	1,68
60	850,89	2,23	651,25	2,44	60,29	1,83	68,09	1,96
65	707,50	2,67	530,45	2,99	51,77	2,09	57,60	2,27
70	591,95	3,19	435,19	3,63	44,70	2,37	49,02	2,61
75	498,20	3,78	359,49	4,38	38,80	2,66	41,96	2,97
80	421,68	4,45	298,89	5,24	33,84	2,97	36,11	3,36

A.3.4 Tabla III.4. Área relativa en función del volumen de muestra en el vial HS (T=60°C, V = 20mL)

Área Relativa del pico cromatográfico ($Ar = A_T/A_{40}$)				
Volumen de muestra (mL)	Ar Metanol	Ar Etanol	Ar AcMe	Ar AcEt
2	1,000	1,000	1,000	1,000
4	1,000	1,000	1,002	1,002
6	1,000	1,000	1,005	1,005
8	1,001	1,001	1,009	1,008
10	1,001	1,001	1,015	1,013
12	1,002	1,002	1,023	1,020
14	1,003	1,003	1,037	1,033