

LA ADSORCIÓN DE GASES COMO HERRAMIENTA PARA CARACTERIZAR ROCAS DE ESQUISTO

Vallone, Andrea; Barrera, Deicy; Sapag, Karim,
Universidad Nacional de San Luis-INFAP-Conicet
anfavallone@gmail.com

▪ **Sinopsis**

Las rocas de esquisto tienen una estructura porosa compleja en donde se almacena el hidrocarburo que se desea extraer. Poros de tamaños nanométricos almacenan gran cantidad de gas en estado adsorbido en la superficie interna de los poros y dentro de la materia orgánica. Por ello cuantificar el tamaño y volumen de los poros, y relacionarlo con la capacidad de almacenamiento de la roca es de suma importancia para poder definir la calidad de un yacimiento.

Técnicas experimentales como adsorción de gases y porosimetría de mercurio son ampliamente utilizadas para la caracterización textural de una amplia variedad de materiales porosos, aunque recientemente han comenzado a ser utilizadas como herramientas para el estudio de rocas de esquisto. La combinación de estas dos técnicas permite determinar la distribución de tamaños de poros, cubriendo el rango completo de la porosidad de un material desde los microporos hasta los macroporos. Mediante la adsorción de metano a presiones elevadas (hasta 100 bar) es posible estimar la capacidad de almacenamiento de estas rocas.

En este trabajo se presenta una descripción detallada de cada una de ellas y su aplicación a rocas provenientes de yacimientos tipo shale que han sido analizadas en nuestro laboratorio.

▪ **Introducción**

Las lutitas, conocidas también como rocas de esquisto o shale son rocas sedimentarias que gracias a una correcta combinación de procesos geológicos almacenan una gran cantidad de hidrocarburos en su interior. Actualmente la exploración de este tipo de yacimientos es de gran interés ya que se ha desarrollado la tecnología necesaria para que su explotación sea rentable. Las lutitas poseen una estructura interna compleja, caracterizada principalmente por poca porosidad y muy baja permeabilidad. La correcta determinación de estos parámetros es de suma importancia para determinar la potencialidad de un yacimiento. En particular, la estimación del denominado gas in place, que es una medida de la cantidad de gas que se encuentra almacenado dentro de la estructura porosa de la roca es fundamental para definir la calidad de un yacimiento.

En estas formaciones el espacio poral está formado por cavidades (poros) que pueden o no estar conectadas entre sí por pequeños conductos denominados gargantas porales. El tamaño de estos poros varía desde los nanómetros hasta los micrómetros. La porosidad en estas rocas se origina como consecuencia de fracturas naturales, espacios interparticulares de materia inorgánica y porosidad intrínseca de materia inorgánica. Analizar con precisión la porosidad de estas rocas es una tarea compleja ya que por su proceso natural de formación el tamaño de sus poros no es uniforme sino que se encuentra distribuido dentro de un rango amplio lo que implica la utilización de más de una técnica de medición para su correcta determinación.

Otro parámetro de gran importancia es la permeabilidad que es una medida de la capacidad de flujo del hidrocarburo a través de la red interconectada de poros hacia la superficie o hacia el sistema de recolección. Ambos parámetros son de suma importancia para poder determinar la potencialidad de un yacimiento ya que de ellos depende no solo la capacidad de almacenamiento sino también la posibilidad de liberarlos.

Para una correcta y más precisa determinación de la estructura porosa, los mecanismos de almacenamiento de gas dentro de los poros y la relación entre porosidad y capacidad de almacenamiento se ensaya la utilización de técnicas más específicas y precisas como adsorción de gases y porosimetría de mercurio. Estas técnicas han sido ampliamente utilizadas como

herramientas para la caracterización textural de una gran variedad de materiales porosos y recientemente han comenzado a ser aplicadas en rocas de esquisto o shale, obteniendo resultados muy promisorios [1].

A continuación se realizará una breve descripción de cada una de estas técnicas y los resultados obtenidos al aplicarlas a rocas tipo shale que fueron analizadas en nuestro laboratorio.

▪ Desarrollo

Con base en diversos estudios es ampliamente aceptado que la porosidad de las rocas de esquisto es del orden de los nanoporos ($1 \times 10^{-9} \text{m}$) [2,3]. Sin embargo, es posible establecer una clasificación más precisa de la porosidad basada en la clasificación propuesta por Rouquerol y aceptada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [4]. De acuerdo a su diámetro d los poros pueden separarse en tres grandes grupos: microporos, mesoporos y macroporos.

Microporos $d < 2\text{nm}$

Mesoporos $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$

Macroporos $d > 50\text{nm}$

Generalmente los materiales no poseen un único y bien definido tamaño de poros, sino que éste comprende uno o más rangos de porosidad. Para la cuantificación de cada región existen diferentes métodos, algunos de los cuales se aplican a más de una de ellas cubriéndolas total o parcialmente.

La adsorción de gases ha sido ampliamente usada como técnica para la caracterización de la estructura porosa de materiales que poseen una gran variedad de tamaños de poros. En particular la utilización de nitrógeno como gas estándar se debe a su pequeño tamaño y a que es una molécula inerte que no se ligará de manera permanente a la estructura del material bajo análisis. Además su temperatura crítica es tal que permite detectar poros desde el rango de microporos hasta mesoporos, dando también alguna evidencia de la presencia de los macroporos mediante las isotermas de adsorción, información que se debe corroborar con mayor exactitud mediante porosimetría de mercurio.

El fenómeno de adsorción heterogénea en donde un gas es puesto en contacto con un sólido, se define como el incremento de la densidad del gas en las proximidades de la superficie sólida. Esto ocurre como consecuencia de fuerzas intermoleculares débiles (tipo Van der Waals) que posibilitan la atracción del gas hacia la superficie sólida. En el interior de un poro, la cercanía de las paredes hace que este efecto se incremente, logrando así almacenar una gran cantidad de gas en su interior.

Cuando un sólido poroso se coloca en un recipiente cerrado en contacto con un gas a una determinada presión, el sólido comienza a adsorber al gas. En los equipos volumétricos, como el que posee nuestro laboratorio, rápidamente se observa una disminución de la presión del gas dentro del recipiente hasta que se alcanza un valor estable. Mediante el uso de ecuaciones de estado esta variación de la presión se transforma en volumen de gas dentro del sólido poroso (volumen adsorbido) que es una medida del volumen de poros que se encuentran llenos a esa presión. Registrando la cantidad de gas adsorbida por una muestra para valores crecientes de presión, y a temperatura constante, es posible construir la denominada isoterma de adsorción. Mediante el proceso inverso se determina la cantidad de gas liberada para valores decrecientes de presión externa y corresponde a la rama de desorción en la gráfica de la isoterma.

A partir de la isoterma y mediante la aplicación de diferentes modelos es posible determinar el área superficial, el volumen de poros y también obtener información sobre el tamaño y distribución de tamaños de los poros en el material.

Aunque diferentes materiales dan origen a distintas isotermas de adsorción la mayoría posee características comunes que permiten agruparlas en 6 clases según la clasificación estandarizada recientemente en el Reporte Técnico de la IUPAC [5]. Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y se conoce como la clasificación BDDT [6,7]. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, una clase poco común pero

interesante desde el punto de vista teórico. En algunos materiales puede observarse que la rama de desorción no coincide con la de adsorción, es decir la isoterma no es reversible, se dice entonces que la isoterma presenta histéresis. Mencionaremos a continuación algunas de las características de cada tipo en particular.

La isoterma Tipo I, característica de sólidos microporosos, crece rápidamente a bajas presiones hasta que alcanza un plateau o meseta horizontal. La proximidad de las paredes en los sólidos microporosos hace que el gas entre rápidamente dentro de los poros llenándolos completamente hasta el valor de saturación para luego mantenerse constante.

La isoterma Tipo II, característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos, es cóncava respecto al eje de la presión a bajas presiones, luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Este comportamiento puede interpretarse como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor dentro del poro es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Una característica de este tipo de isoterma es la coincidencia de las ramas de adsorción-desorción.

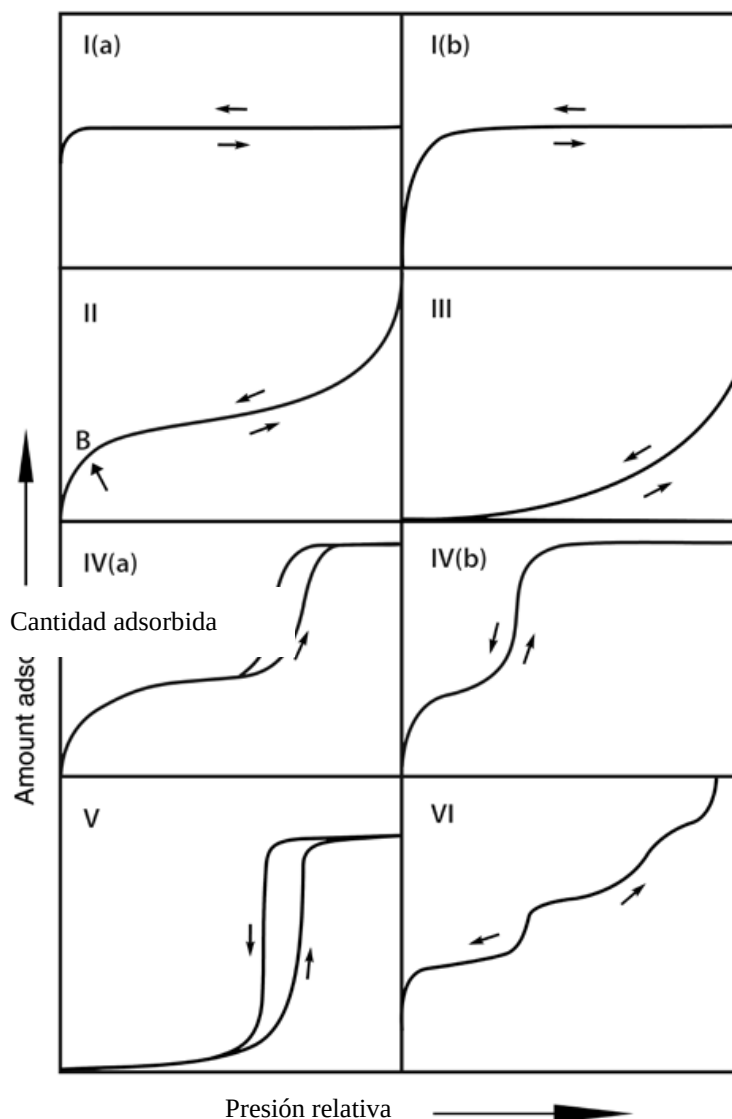


Figura 1: Clasificación de las Isotermas de adsorción [5]

La isoterma Tipo III es convexa respecto al eje de la presión en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isotermas.

La isoterma Tipo IV característica de los sólidos mesoporosos, se comporta como la Tipo II a bajas presiones, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. En estos materiales el llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y es el responsable de la histéresis en la isoterma.

La isoterma Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

La isoterma Tipo VI: o isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

Como se dijo anteriormente alguna de las isothermas pueden presentar histéresis. Este comportamiento ha sido asociado al mecanismo de llenado-vaciado de los poros y/o características de la estructura porosa. El análisis de la forma de estos lazos de histéresis ha permitido asociarlos a diferentes geometrías de poros [8].

Según el reporte publicado recientemente por la IUPAC [5] se han identificado 6 tipos de histéresis los que se muestran en la Figura 2.

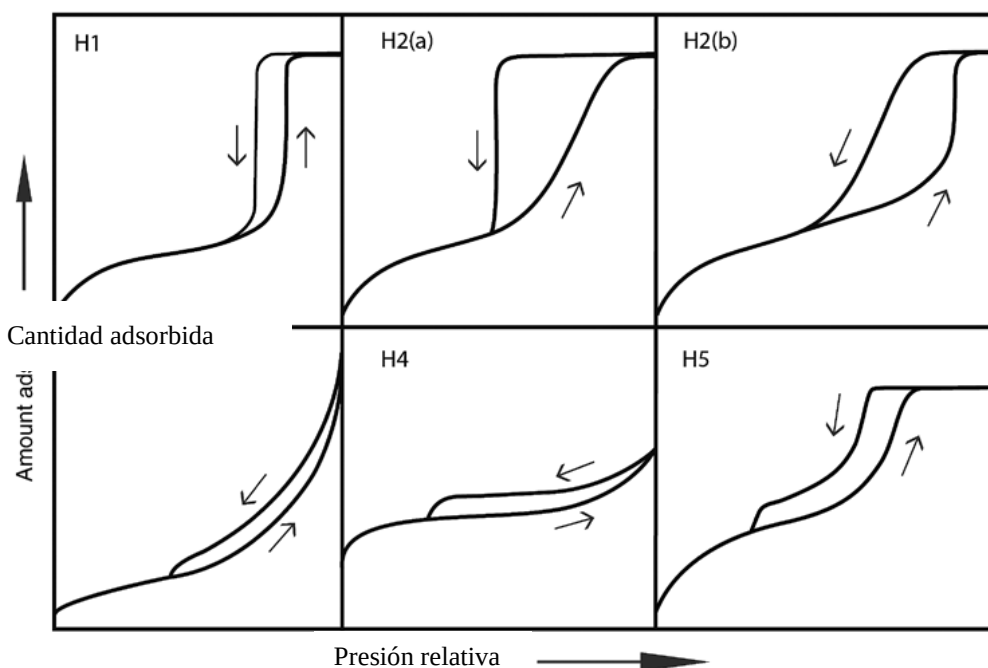


Figura 2: Clasificación de los lazos de histéresis [5].

El tipo H1 está caracterizado por un ciclo angosto en donde las ramas de adsorción-desorción son paralelas. Esta forma es característica de distribuciones estrechas de poros cilíndricos que pueden estar abiertos o cerrados.

En el tipo H2, el ciclo de histéresis es más ancho con una meseta más pronunciada y está asociado a poros tipo *bottle neck*. La diferencia entre los casos a y b radica en la relación entre el ancho del cuello respecto del poro siendo el caso a el que presenta el cuello más estrecho.

Los tipos H3 y H4 se asocian a poros tipo placas paralelas, el primero se observa generalmente en arcillas pilareadas mientras que el segundo en carbones activados en donde la porosidad se encuentra en el rango de los microporos.

El tipo H5 es bastante inusual y se ha observado en materiales que contienen mesoporos abiertos o parcialmente bloqueados como por ejemplo ciertas sílicas templadas.

Una vez obtenida la isoterma es posible determinar la distribución de tamaños de poros mediante la aplicación de algún modelo. En el rango de los mesoporos es ampliamente utilizado en método BJH [5,9]. Éste supone poros cilíndricos y utiliza la ecuación de Kelvin para determinar el radio de los poros. Sin embargo esta teoría falla cuando los materiales poseen microporos o mesoporos estrechos. A pesar de ser un método reconocido y muy utilizado, se ha encontrado que sobreestima la presión de condensación/evaporación capilar y por lo tanto subestima el tamaño de poros hasta en un 25 %. En cuanto a los métodos microscópicos, los basados en la Teoría del Funcional de la Densidad que describen la configuración de la fase adsorbida a nivel molecular son muy aceptados, aunque hay que aceptar una geometría definida para todo el rango de poros. Para materiales de Si, con poros cilíndricos, se ha desarrollado el denominado método “no localizado”, (NLDFT) [14, 15]. El uso del método NLDFT permite obtener la PSD utilizando un *kernel* adecuado (isotermas simuladas de diferentes tamaños de poros con geometrías específicas correspondientes a una interacción adsorbato-adsorbente determinada) [5,10]. Sin embargo, si el kernel no se encuentra disponible no resulta fácil la aplicación de este método microscópico.

Recientemente, un método macroscópico (VBS) desarrollado en el Laboratorio de Sólidos Porosos muestra una mejora que modifica la ecuación de Kelvin utilizada en el método BJH, y considera los mecanismos de condensación y evaporación capilar más aceptados para materiales mesoporosos. En este método se adiciona un término de corrección (*fc*) a la ecuación de Kelvin original y adicionalmente toma en cuenta el volumen de microporos, en caso de existir. A diferencia de los métodos macroscópicos tradicionales, el método VBS es autoconsistente con los datos experimentales.

POROSIMETRÍA DE MERCURIO

La porosimetría de mercurio permite caracterizar la porosidad de un material en el rango de los meso-macroporos [11]. Esta técnica se basa en la intrusión-extrusión de mercurio dentro de la estructura porosa de una muestra a presiones controladas. Mediante este análisis es posible determinar el volumen total de poros, la distribución de tamaños de poros, la densidad de la muestra (bulk y esquelético) y diámetro de poros.

La utilización de mercurio se fundamenta en su comportamiento como líquido no-mojante para la mayoría de las superficies. Esto es consecuencia de la tensión superficial, que hace que el ingreso del mismo dentro de una cavidad deba ser forzada. Washburn derivó una ecuación (1) que establece la presión requerida para forzar la entrada de un líquido no mojante en un capilar de sección circular en función del radio del capilar, la tensión superficial del líquido y el ángulo de contacto [12].

$$D = \frac{-4\gamma\cos\theta}{P} \quad (1)$$

A partir de (1) puede verse que el tamaño del poro en el cual el Hg entra es inversamente proporcional a la presión aplicada. En otras palabras, el mercurio sometido a una presión externa *P* no entrará en poros menores que *D* pero si en los mayores. De modo que para cualquier valor de presión se puede determinar que poros se han llenado y cuáles no.

El equipo de medición está formado por un portamuestras denominado penetrómetro, que es una pieza de vidrio con forma de copa en donde se coloca la muestra. Unido a esta copa se encuentra un vástago capilar también de vidrio cuyo exterior está plateado. Cuando el capilar se llena de mercurio, la combinación de dos conductores concéntricos (mercurio y plata) separados por un aislante (vidrio) forman un capacitor coaxial. En general, el valor de la capacitancia es función del área de los conductores, la constante dieléctrica del aislante y otros parámetros físicos. Para este sistema en particular la única variable es el área del conductor que cambia cuando el mercurio abandona el capilar para ingresar en los poros de la muestra o lo vuelve a llenar cuando se produce la extrusión.

Para alcanzar presiones de hasta 60000 psi, el penetrómetro se coloca en una cámara que se llena con un fluido hidráulico, que empuja el mercurio por el extremo del capilar mientras mantiene externamente la misma presión evitando así la rotura del portamuestras.

Para realizar un análisis, se coloca la muestra en el portamuestras y se aplica vacío sin temperatura para remover contaminantes como gases y vapores. Con el sistema en vacío el mercurio llena la copa y el vástago capilar. La presión se comienza a incrementar, ocasionando que el mercurio ingrese en los poros de la muestra, comenzando con los de mayor diámetro. En una primera etapa, la presión llega hasta aproximadamente 30 psi (puerto de baja presión), luego se cambia el portamuestras al puerto de alta presión donde se alcanzan presiones de hasta 60000 psi.

Finalmente los valores de la presión de intrusión se transforman en diámetro de poros usando la ecuación de Washburn. Cabe aclarar que con esta técnica se está midiendo el tamaño de la entrada al poro, comúnmente llamada garganta poral y no el tamaño interior del poro.

ISOTERMAS DE ALTA PRESIÓN

A fin de cuantificar la cantidad de gas (metano) almacenada dentro de la estructura porosa de una roca hay que tener en cuenta dos fuentes, el gas adsorbido en la estructura y en la materia orgánica y el gas libre que se encuentra en los poros y fracturas de la misma, ambos en equilibrio [13,14]. Dentro del gas adsorbido se incluye el gas disuelto en los hidrocarburos líquidos y en el agua que se encuentra dentro del espacio poroso. Aunque características como distribución de tamaño de poros, cantidad de materia orgánica y composición mineralógica son universalmente aceptadas como parámetros que influyen en la capacidad de almacenamiento, cada yacimiento posee características propias de formación que hacen que la influencia de cada uno de ellos deba ser analizada para cada caso en particular [15].

Como se explicó anteriormente la determinación del volumen de poros así como sus características se realizan mediante isotermas de adsorción de nitrógeno a baja presión y porosimetría de mercurio. A partir de esa información y una vez conocida la presión del poro en la formación es posible estimar el volumen de gas libre almacenado en la roca.

Para estimar la cantidad de gas presente como gas adsorbido, se utiliza la información obtenida a partir de la isoterma de adsorción de metano en condiciones de presión y temperatura similares a la del reservorio [15,16].

La metodología de realización de la isoterma es idéntica a la descrita anteriormente para el caso de nitrógeno a baja presión. Sin embargo las presiones a las que ahora se trabaja (del orden de 100bar) hace necesario hacer algunas consideraciones respecto a la metodología de cálculo.

Para cuantificar la cantidad adsorbida, es necesario comparar el comportamiento de la muestra con una referencia de idénticas características para la que no existe adsorción. De este modo la cantidad de gas adsorbido, se define como la diferencia entre la cantidad total de gas dentro del volumen accesible, menos la que habría solo por efecto de la presión:

$$n_{ads} = n_{total} - \rho V_{ads} \quad (2)$$

En donde n_{total} es la cantidad total de gas presente en el volumen accesible al gas V_{ads} , y ρ es la densidad del gas a la presión y temperatura de trabajo. A bajas presiones, el término ρV_{ads} es despreciable frente a la cantidad total adsorbida, sin embargo cuando la presión supera los 10 bares, este término cobra cada vez mayor importancia. En esta situación las cantidades en la ecuación (2) adquieren denominaciones particulares, así n_{ads} se convierte en llamada cantidad adsorbida en exceso n_{exc} que es la que se determina experimentalmente, mientras que n_{total} se denomina cantidad adsorbida absoluta n_{abs} .

$$n_{exc} = n_{abs} - \rho V_{ads} \quad (3)$$

Para la determinación de la cantidad de gas dentro del volumen poroso debido a la presión se utiliza helio, un gas inerte que no interacciona con la estructura. Previo al análisis se realiza una isoterma de helio bajo las mismas condiciones de presión y temperatura para así poder determinar la cantidad de gas que se encuentra dentro de la estructura porosa debido solo a la presión.

La isoterma en exceso se corresponde generalmente con la Tipo I, y se ajusta en la mayoría de los casos con el modelo de Langmuir [17]:

$$V_{ads} = \frac{V_L P}{P + P_L} \quad (4)$$

de donde es posible extraer información como el volumen y la presión de Langmuir V_L y P_L respectivamente, siendo P la presión de la formación. La cantidad V_L representa la máxima capacidad de adsorción de la roca, mientras que P_L es la presión a la cual se alcanza la mitad del valor de la capacidad máxima de almacenamiento.

La capacidad total de almacenamiento de una roca será la suma de la cantidad adsorbida, mas el contenido de gas libre. Para formaciones con volúmenes elevados de poros se espera una gran contribución de gas libre, sin embargo éste último es generalmente bajo o nulo dependiendo del nivel de saturación de agua de la formación.

RESULTADOS

Se muestran a continuación los resultados obtenidos al aplicar las técnicas antes mencionadas a dos rocas que fueron analizadas en nuestro laboratorio.

Roca 1. Esta roca proviene de la provincia de Neuquén.

Isotermas de adsorción de nitrógeno

Previo a cualquier análisis las muestras son sometidas a un proceso de degasificado con temperatura para eliminar cualquier impureza y agua superficial. Las isotermas de adsorción de nitrógeno se realizaron en un equipo Autosorb 1MP de Quantachrome a 77 K. A fin de evaluar la influencia de la temperatura de degasificado el análisis se realizó para tres temperaturas diferentes. El resultado se muestra en la Figura 3.

Las isotermas se corresponden con la tipo II según la clasificación antes mencionada, en donde la parte inicial se asemeja al llenado de microporos mientras que el crecimiento a presiones relativas cercanas a 1 da cuenta de la existencia de macroporos.

En los tres casos se observa la presencia de un lazo de histéresis tipo B, indicando la existencia de mesoporos y de acuerdo a la forma los poros pueden ser interpretados como formados por placas paralelas.

Las gráficas muestran que el volumen adsorbido aumenta para valores crecientes de la temperatura de degasado, y además se produce un ensanchamiento del ciclo de histéresis. Este resultado es esperable ya que a mayores valores de la temperatura de degasado se produce la descomposición y volatilización de posibles hidrocarburos presentes en la muestra que pueden estar bloqueando el acceso a los poros.

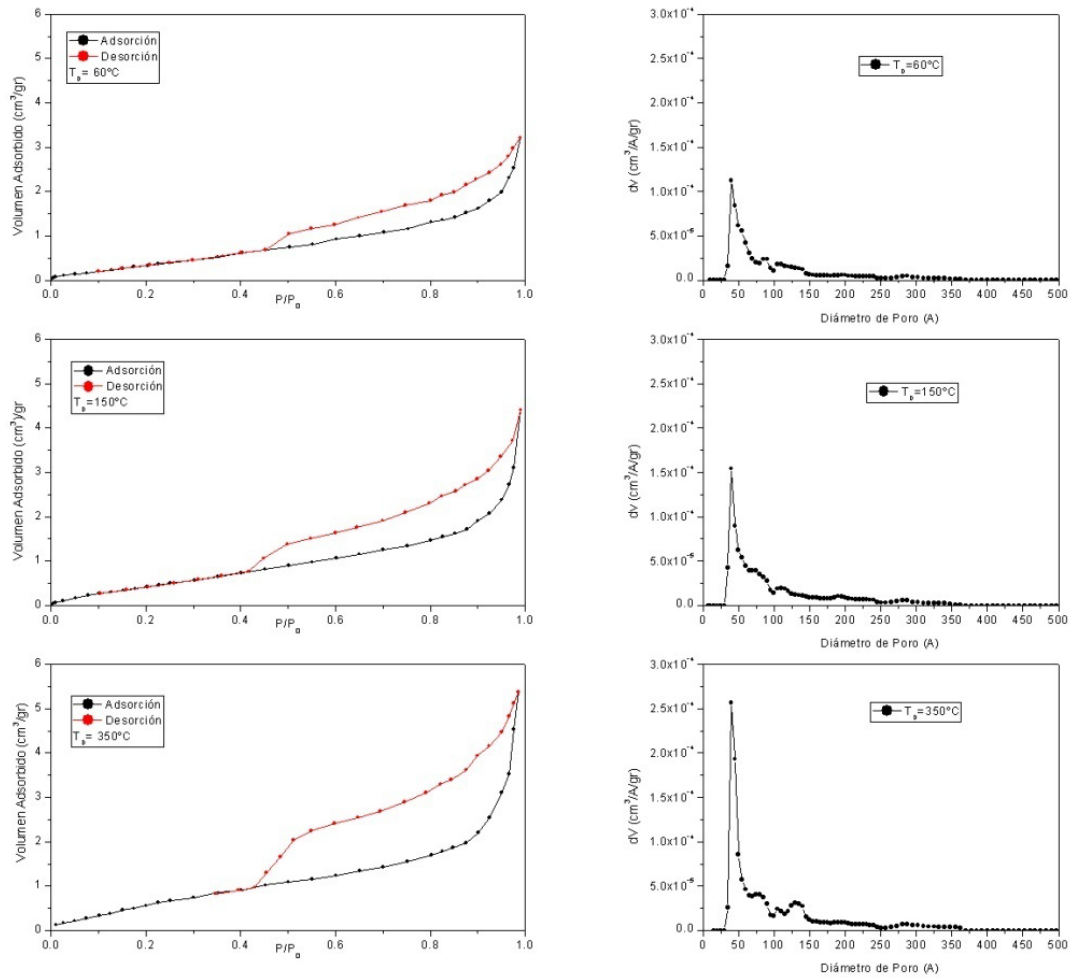


Figura 3: Isotermas de adsorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poros.

Un parámetro que se usa habitualmente para caracterizar la porosidad de los materiales es la superficie específica BET, que es una medida del área superficial interna de los poros [19]. En este caso se encontraron los siguientes valores para orden creciente de la temperatura de desgasificado, $1.9\text{m}^2/\text{gr}$; $2.1\text{m}^2/\text{gr}$; $3.1\text{m}^2/\text{gr}$. Aunque estos valores son bajos comparados con otros tipos de materiales, por ejemplo en los carbones activados se encuentran valores del orden de $1000\text{m}^2/\text{gr}$ o mayores, éstos son característicos de este tipo de formaciones [1].

En la gráfica también se muestra la distribución de tamaño de poros obtenida mediante el método del funcional de la densidad. El incremento del área superficial se refleja en un aumento del volumen de poros principalmente en la región de microporos y mesoporos. Estos resultados coinciden con lo reportado en la bibliografía en donde se observa que para temperaturas del orden de 200°C se libera el agua adsorbida y la que se encuentra en el espacio interlamilar de los materiales arcillosos y a temperaturas mayores se descomponen los hidrocarburos presentes en la muestra. Esto libera el espacio poroso permitiendo el acceso de una mayor cantidad de gas al interior del poro.

Para una caracterización en todo el rango de porosidad se realizó una porosimetría de mercurio, que permite estudiar la región meso-macroporosa del material. El resultado se muestra en la Figura 4 donde se observa una gran contribución de poros en la región mesoporosa con valores próximos a los 100Å y en bastante menos escala poros mayores a 400Å . A partir de este análisis fue posible estimar la densidad del material encontrando los siguientes valores, $\rho_{\text{bulk}} = 2.4\text{cm}^3/\text{gr}$, $\rho_{\text{ap}} = 2.6\text{cm}^3/\text{gr}$,

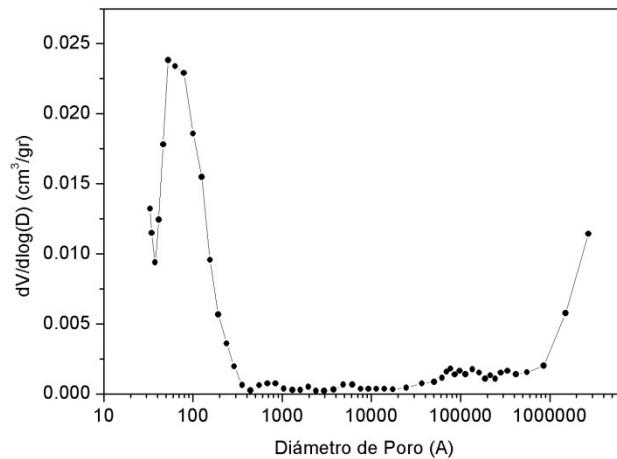


Figura 4: Distribución de tamaño de poros a partir de porosimetría de Hg.

La combinación de la adsorción de gases y la porosimetría de mercurio ha permitido analizar el rango completo de la porosidad del material.

Roca 2: Muestra proveniente de la zona de Cacheuta.

A fin de determinar la estabilidad de la muestra en función de la temperatura se realizó un análisis termogravimétrico TG en atmósfera de aire. El resultado se muestra en la Figura 5. Este análisis resulta de gran ayuda a la hora de seleccionar la temperatura de desgasado de la muestra a fin de no modificar la estructura del material que se desea analizar.

A partir de la gráfica puede observarse que para temperaturas menores a 300 °C existe una pequeña pérdida de masa debido principalmente a la evaporación de agua incluyendo la adsorbida y la interlaminares en los minerales arcillosos.

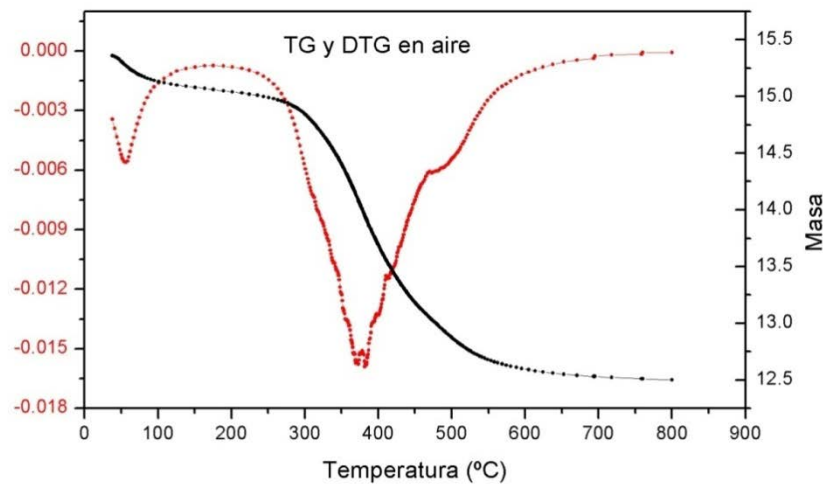


Figura 5: Análisis termogravimétrico en aire.

Entre 300 y 500 °C se observa la mayor pérdida de masa, esto se atribuye principalmente a la conversión de kerógeno en volátiles y a temperaturas más altas, del orden de 400 °C la descomposición de hidrocarburos más pesados, carbono fijo y otros componentes. Finalmente a temperaturas mayores que 600 °C se produce la descomposición de los carbonatos y los minerales arcillosos que componen la roca.

Isotermas de adsorción de nitrógeno.

Para esta muestra se decidió comparar las isotermas obtenidas a partir de varios trozos de un tamaño aproximado de 5 mm y de la misma muestra convertida en polvo, a fin de

verificar si el tamaño de las partículas influía en el resultado. Ambas muestras fueron desgasificadas durante 12 h a una temperatura de 150 °C.

El resultado se muestra en la Figura 6 en donde puede verse que no existe diferencia apreciable entre las dos isothermas encontrando para la superficie BET un valor de 6 m²/g. Al igual que para la muestra proveniente de Neuquén, la isoterma se corresponde a la tipo II, con un lazo de histéresis tipo B.

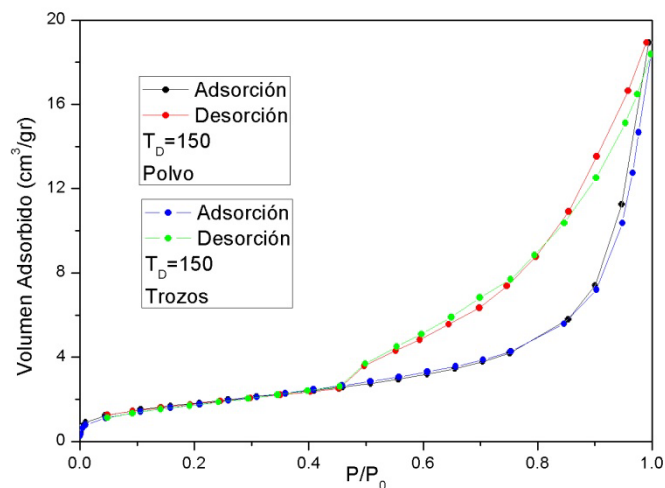


Figura 6: Isothermas de adsorción de nitrógeno

Se analizó también la influencia de la temperatura de desgasado. A continuación se muestra el resultado obtenido para la muestra en trozos, siendo similar los observado para el polvo.

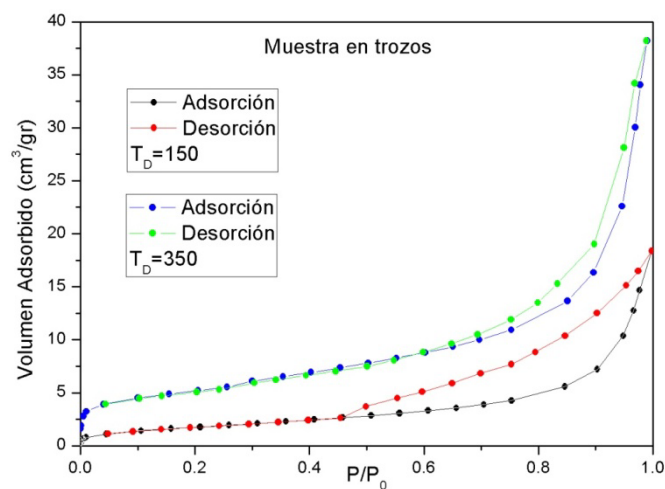


Figura 7: isothermas de adsorción de nitrógeno para dos temperaturas diferentes de desgasado

A partir de la gráfica puede observarse que el aumento en la temperatura de desasado produce un incremento de la cantidad adsorbida, obteniendo un valor de 18 m²/g para la superficie específica BET.

Porosimetría de mercurio

Se realizó también una porosimetría de mercurio para evaluar la porosidad en el rango de los meso-macroporos. El resultado se muestra en la Figura 8, en donde puede verse que la muestra presenta una gran proporción de mesoporos distribuidos en todo el rango y también presentes aunque en menor volumen macroporos. Si comparamos ambas muestras vemos que en la primera la distribución es más estrecha y el volumen mucho menor.

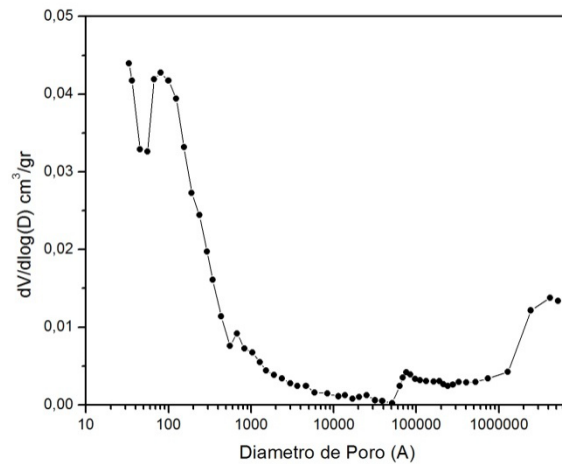


Figura 8: Porosimetría de mercurio

En la Roca 2, la distribución es mucho más ancha y se extiende hasta la zona de los macroporos grandes. Los valores encontrados para la densidad del material fueron $\rho_{bulk} = 1.9 \text{ cm}^3/\text{g}$, y $\rho_{ap} = 2.2 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$.

Isoterma de adsorción de metano

Para este análisis se utilizó un equipo volumétrico HPA 100 de la empresa VTI Corp. actualmente comercializado por Micromeritics. Previo al análisis la muestra fue desgasificada a 150 °C durante 12 h para eliminar humedad y cualquier contaminante que pueda influir en el proceso de adsorción. Para este análisis se utilizó la muestra en polvo debido a que el portamuestras posee una boca estrecha que dificulta el ingreso y la posterior extracción de la muestra.

La isoterma de adsorción de metano se realizó a 25 °C y se muestra en la Figura 9. En la gráfica también se muestra un ajuste mediante el modelo de Langmuir que permitió estimar los parámetros V_L y P_L .

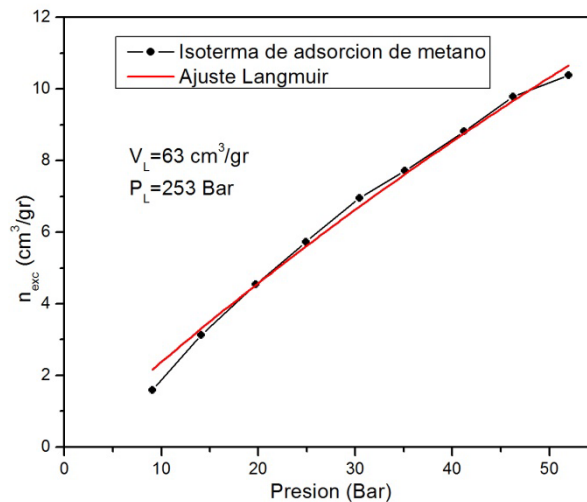


Figura 9: Isoterma de adsorción de metano

Si bien la cantidad de gas adsorbida en la roca es un parámetro importante para la estimación de la cantidad total de gas en el reservorio, es también de gran importancia el cálculo de la cantidad de gas libre. La estimación de éste último puede realizarse mediante una ecuación de estado (4) en donde P es la presión a la que se encuentra el gas en el reservorio, V es el volumen libre, cuyo valor se obtiene a partir de las isotermas de nitrógeno como equivalente al volumen de poros, z es el factor de compresibilidad del gas y RT el producto de

la temperatura del reservorio por la constante universal de los gases. Estos valores pueden también ser corregidos dependiendo del nivel de saturación de agua en la roca.

$$n = \frac{P V}{zRT} \quad (5)$$

Dado que no contamos con ningún tipo de información sobre las muestras recibidas no nos es posible realizar con precisión esta estimación.

▪ Conclusiones

Mediante la aplicación de técnicas de caracterización de materiales porosos como adsorción de gases y porosimetría de mercurio es posible determinar la porosidad de rocas de esquisto. Los análisis permitieron determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poros de ambas muestras.

Mediante la isoterma de adsorción de metano es posible determinar la cantidad de gas adsorbida y a partir de la determinación del volumen de poros la cantidad de gas libre. La suma de ambas es una estimación del gas total almacenado en la roca.

A partir de la porosimetría de mercurio es posible determinar la densidad bulk y aparente de las rocas.

▪ Bibliografía

- [1] Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia.
MM Labani, R Rezaee, A Saeedi, A Al Hinai - Journal of Petroleum Science and engineering 112, 2013. 7-16
- [2] Javadpour,F.,2009. Nanopores and apparent permeability of gas flow in mudrocks (Shales and Siltstone). J.Can.Pet.Technol.48,16–21.
- [3] Loucks, R.G.,Reed, R.M., Ruppel,S.C., Jarvie, D.M., 2009. Morphology,genesis, and distribution of nanometer-scale pore sinsiliceous mudstones of the Mississippian Barnettshale. J.Sediment.Res.79,848–861.
- [4] Rouquerol,J., Avnir,D., Fairbridge,C.W., Everett,D.H., Haynes,J.H., Pernicone,N., Ramsay,J.D.F., Sing,K.S.W., Unger,K., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. Int.Union Pure Appl. Chem. 68,1739–1758.
- [5] Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)
Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S. W. Sing
Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051–1069
- [6] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S., Teller, E., 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. J. Am. Chem. Soc. 62, 1723–1732.
- [7] Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1991. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London. (303 pp.)
- [8] De Boer, J.H., 1958. The structure and properties of porous materials. In: Proceedings of the Tenth Symposium of the Colston Research Society Held in the University of Bristol, Butterworths, London, pp. 68–94.
- [9] Barret, E.P.,Joyner,L.G.,Halenda,P.P.,1951.The determination of pore volume and area distribution in porous substances: computations from nitrogen isotherms. J. Am. Chem. Soc. 73,373–380.
- [10] Do, D.D., Do, H.D., 2003. Pore characterization of carbonaceous materials by DFT and GCMC simulations: a review. Adsorpt. Sci. Technol. 21, 389–423.

- [11] Giesche, H., 2006. Mercury porosimetry: a general (practical) overview. Part. Syst. Charact. 23, 9–19.
- [12] Washburn, E.W., 1921. Note on the method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 7, 115–116.
- [13] (Lu et al., 1995; Curtis, 2002; Ross, 2007):
Lu, X.C., Li, F.C., Watson, A.T., 1995. Adsorption measurements in Devonian shales. Fuel 74, 599–603.
- [14] Ross, D.J.K., 2007. Investigation into the importance of geochemical and pore structure heterogeneities for shale gas reservoir evaluation. PhD Thesis, University of British Columbia, Canada, 373pp.
- [15] Ross, D.J.K., Bustin, R.M., 2009. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. Marine and Petroleum Geology 26, 916–927.
- [16] Rexer, T.F., Benham, M.J., Aplin, A.C., Thomas, K.M., 2013. Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions. Energy & Fuels 27, 3099–3109.
- [17] Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40 (9), 1361–1403.
- [18] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309–319.

- **Breve Cv, según modelo:**

Andrea Fabiana Vallone

Título y lugar de estudio: Doctora en Física. Universidad de Navarra (España)

Diferentes empresas en las que hizo su carrera: Universidad Nacional de San Luis-
Universidad de Navarra (España).

Cargo actual en la empresa: Docente-Investigador UNSL

Deicy Barrera Diaz

Título y lugar de estudio: Doctora en Física. Universidad Nacional de San Luis

Diferentes empresas en las que hizo su carrera: Universidad Nacional de San Luis-
Universidad de los Andes (Colombia).

Cargo actual en la empresa: Investigador INFAP-CONICET

Karim Sapag

Título y lugar de estudio: Doctor en Química. Universidad Madrid (España)

Diferentes empresas en las que hizo su carrera: Universidad Nacional de San Luis-
Universidad de Madrid (España).

Cargo actual en la empresa: Docente-Investigador INFAP-CONICET-UNSL