

Evaluación del volumen de gas original *in situ* en yacimientos no convencionales tipo *gas-shale* mediante múltiples modelos a nivel mundial y su analogía a una formación colombiana

Angee Moreno-Enriquez¹ ; Diego Vargas-Silva^{1*} ; Maika Gambús-Ordaz¹ ;
Zuly Calderón-Carrillo¹ ; Emmanuel Robles-Albarracín² 

¹Grupo de Investigación en Estabilidad de Pozo, Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. anmorhen@hotmail.com; (*) diego.vargas4@correo.uis.edu.co; mkgambus@uis.edu.co; calderon@uis.edu.co

²Grupo de Investigación de Modelamiento de Procesos de Hidrocarburos, Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. emmanuel.robles@correo.uis.edu.co

Resumen

El gas puede estar presente en la roca generadora, ya sea como gas libre en el medio poroso, gas libre en las fracturas naturales o gas que se encuentra adsorbido, el cual puede llegar a representar hasta el 85% del volumen total presente en el yacimiento. Diferentes cuestionamientos han sido generados por los profesionales de la industria de los hidrocarburos acerca de si todos los parámetros necesarios son considerados en la cuantificación del volumen de gas original *in situ*, con el fin de mitigar la incertidumbre en su estimación. El objetivo de esta investigación es estudiar los principales métodos y correlaciones empleados para cuantificar el gas adsorbido por la roca, para finalmente estimar el gas total. Para lo anterior, se estudiaron múltiples modelos de adsorción con información de la literatura, con el fin de determinar cuáles modelos presentaban menor desviación, con respecto a los datos de laboratorio. Así mismo, usando las características de la Formación La Luna en Colombia, se propone una analogía con el fin de estimar las posibles reservas de esta formación. Los resultados demostraron que los modelos con mayor número de parámetros involucrados presentan mejor ajuste con los datos de laboratorio, sin embargo, modelos como el de Langmuir de tres parámetros o el de Jovanović se acercaron en gran medida a los valores reales. Lo anterior garantiza un menor error en el cálculo del gas total.

Palabras clave: Isotermas; Yacimientos de roca generadora; Geoquímica.

Forma de citar: Moreno-Enriquez, A.; Vargas-Silva, D.; Gambús-Ordaz, M.; Calderón-Carrillo, Z.; Robles-Albarracín, E. (2022). Evaluación del volumen de gas original *in situ* en yacimientos no convencionales tipo *gas-shale* mediante múltiples modelos a nivel mundial y su analogía a una formación colombiana. *Boletín de Geología*, 44(2), 109-123. <https://doi.org/10.18273/revbol.v44n2-2022005>

Assessment of the original gas volume *in situ* in unconventional gas-shale reservoirs through multiple models worldwide and its analogy to a Colombian formation

Abstract

The gas can be present in the source rock, either as free gas in the porous medium, free gas in natural fractures or as gas adsorbed, which can represent up to 85% of the total volume present in the reservoir. Different inquiries have been pointed by professionals in the oil and gas industry about whether all the necessary parameters are considered in the quantification of the original gas in place volume, in order to mitigate the uncertainty in its estimation. The objective of this research is to study the main methods and correlations used to quantify the gas that is adsorbed by the rock, to finally estimate the total gas. With that said, multiple adsorption models were studied with information from the literature, in order to determine which models had the least deviation, comparing to the laboratory data. Likewise, using the characteristics of the La Luna Formation in Colombia, an analogy is proposed to estimate the possible reserves of this formation. The results showed that the models with a greater number of parameters involved presented a better fit with the laboratory data, however, models such as the three-parameter Langmuir model or the Jovanović model were very close to the real values. This guarantees a smaller error in the calculation of the total gas.

Keywords: Isotherms; Source rock reservoirs; Geochemistry.

Introducción

La industria de hidrocarburos en Colombia tiene como meta incrementar las reservas, ya que de acuerdo con el reporte *Statistical Review of World Energy*, publicado por British Petroleum (BP) (Dale, 2021), las reservas probadas en el país están alrededor de 2000 millones de barriles de petróleo y 3,0 trillones de pies cúbicos de gas, equivalentes a una vida media alrededor de 7,01 y 6,39 años, respectivamente. Esto representa la necesidad de buscar alternativas, siendo una de las opciones, los yacimientos no convencionales. En el caso de este artículo, se analizan los yacimientos tipo *shale* que consisten en rocas sedimentarias de grano fino, principalmente caracterizadas por la presencia de minerales arcillosos, fragmentos delgados de cuarzo y un contenido orgánico total (TOC) alrededor del 5% (McCarthy *et al.*, 2011). Estos yacimientos se comportan como roca fuente, roca almacén y roca sello al mismo tiempo, razón por la cual el hidrocarburo generado en un yacimiento tipo *shale*, puede ser líquido o gaseoso (*shale-oil* o *shale-gas*), y en su mayoría no migra, sino que permanece almacenado en microporos y/o fracturas naturales de la misma roca o mediante adsorción.

Con el fin de entender el comportamiento del gas adsorbido y poder hacer una estimación del potencial del yacimiento, es necesario analizar las isothermas de adsorción, curvas empleadas para describir el comportamiento de la adsorción-desorción del gas; dichas curvas expresan la variación en la cantidad de gas adsorbido por el adsorbente (la roca) con los cambios de presión a temperatura constante, y consiste

en la relación entre la cantidad de gas adsorbido y la presión de equilibrio (Glorioso y Rattia, 2012).

La forma de las isothermas de adsorción de los fluidos puros en superficies planas y materiales porosos depende de la interacción entre la fuerza de la pared del fluido y las interacciones fluido-fluido, así mismo, de los efectos del espacio poroso y la estabilidad termodinámica de los fluidos confinados en el mismo. Con el fin de analizar dichas isothermas, múltiples autores han hecho sus postulados; estos se clasifican según el número de parámetros que involucran (Ayawei *et al.*, 2017; Murillo-Martínez *et al.*, 2015). A continuación, se realiza la descripción y aplicación de las isothermas mencionadas en un campo de ejemplo a nivel mundial y se plantea la analogía con una formación colombiana, para finalmente hacer una estimación del potencial de almacenamiento de hidrocarburos en yacimientos tipo *shale gas*.

Marco teórico

Con el fin de conocer el potencial de generación de estos yacimientos de roca generadora, es necesario recurrir a la geoquímica y analizar variables como tipo de kerógeno, TOC y reflectancia de la vitrinita. El kerógeno se clasifica según el material fuente y el ambiente de depositación; el kerogeno tipo II es el más frecuente en las rocas generadoras del mundo (McCarthy *et al.*, 2011). El carbono orgánico total (TOC) representa la concentración de material orgánico en las rocas generadoras, preservado luego de que parte de esta sea descompuesta por bacterias; esta materia orgánica posteriormente es sometida a altas presiones

y temperaturas por lo que sufre una degradación termogénica y entra a la ventana de generación de hidrocarburos. Un valor de TOC superior a 2% indica que la roca posee kerógeno y aumenta la probabilidad de generar hidrocarburos (Glorioso y Rattia, 2012). En el mismo sentido, el grado de madurez de dicha materia orgánica se determina mediante la reflectancia de la vitrinita, la cual es un indicador del nivel de maduración térmica a la que ha sido expuesta la materia orgánica y puede ser medida en laboratorio. La vitrinita se deriva de la alteración térmica del lignito y la celulosa de las plantas y se encuentra como partículas dispersas en las rocas fuente de hidrocarburos. Al aumentar la presión y la temperatura en la red de la vitrinita, se logran reacciones químicas irreversibles que incrementan la reflectancia (Mukhopadhyay, 1994); este parámetro indica en qué parte de la ventana de generación se encuentra el kerógeno.

El hidrocarburo generado puede ser almacenado en poros, fracturas y mediante adsorción; esta se define como el fenómeno de sorción en el que un material (adsorbato) viaja desde una fase gaseosa o líquida y forma una capa mono molecular superficial sobre una fase sólida (adsorbente). Tanto el proceso de adsorción como el de desorción son reversibles debido a las débiles fuerzas de atracción de Van Der Waals que se producen entre las moléculas de gas y la superficie de la roca. El fenómeno mencionado puede estar dado por una adsorción física (fisisorción), en la cual se ven involucradas las fuerzas de interacción de Van Der Waals y una adsorción química (quimisorción), en la cual las moléculas adsorbidas se encuentran atadas mediante enlaces químicos y, a su vez, son responsables de la formación de compuestos químicos (Zhang *et al.*, 2013).

El presente artículo establece una metodología de trabajo para evaluar el potencial de yacimientos de roca generadora (*shale gas*), para esto es necesario analizar los modelos de isothermas disponibles en la literatura, ya que, como se menciona en la introducción, gran parte del gas generado se adhiere a la superficie de la roca y una pequeña parte se almacena en los microporos. En las Tablas 1, 2 y 3 se evidencian las ecuaciones y parámetros de cada modelo de isothermas, iniciando por los de uno y dos parámetros. Para el caso de un parámetro, la propuesta más sencilla es la de Henry, en 1803, bajo el principio de que la cantidad de superficie adsorbida es proporcional a la presión parcial del gas adsorbato; esta se detalla en el trabajo aplicado por

Silva Da Rocha *et al.* (1998). Para dos parámetros se tienen los modelos de Freundlich en 1906 (Skopp, 2009), Langmuir clásica publicada en 1916 (Lewis *et al.*, 2004), Elovich en 1962 (Hamdaoui y Naffrechoux, 2007), isoterma de Temkin (Chun *et al.*, 2005), isoterma de Jovanović (Jovanović, 1969), isoterma de Flory-Huggins (Favre *et al.*, 1996), isoterma de Halsey (Halsey, 1948; Samarghandi *et al.*, 2009), isoterma de Harkins-Jura (Harkins y Jura, 1944) y finalmente la isoterma de Kiselev (Weber y Chakravorti, 1974).

En cuanto a propuestas de isothermas de tres parámetros, se tienen los modelos de Hill en 1946 (Farouq y Yousef, 2015), isoterma de Dubinin-Radushkevich (Vijayaraghavan *et al.*, 2006), isoterma de Langmuir (Gasparik *et al.*, 2012), isoterma de Redlich-Peterson (Wu *et al.*, 2010), isoterma de Sips (Loganathan *et al.*, 2015), isoterma de Toth (Keller y Staudt, 2005), isoterma de Khan (Amrhar *et al.*, 2015), isoterma de Radke-Prausnitz (Radke y Prausnitz, 1972) y la isoterma de Koble-Corrigan (Koble y Corrigan, 1952). Las isothermas de cuatro términos, aunque pueden ser más precisas, requieren de más iteraciones para encontrar sus parámetros, aun así fueron revisadas; se inicia con la isoterma de Fritz-Schluender (Fritz y Schluender, 1974), isoterma de Baudu (Vijayaraghavan, 2015), isoterma de Weber-van Vliet (van Vliet *et al.*, 1980), isoterma de Dubinin-Astakhov (Sartarelli *et al.*, 2012) y la isoterma de Marczewski-Jaroniec (Sivarajasekar y Baskar, 2014); finalmente se tiene una de cinco parámetros, la isoterma de Fritz y Schluender (Hamdaoui y Naffrechoux, 2007).

Debido a que las ecuaciones planteadas en las Tablas 1 a la 3, son no lineales y dependen de múltiples parámetros que deben ser ajustados con datos de laboratorio, es indispensable el uso de regresiones numéricas. Según Ho (2004), el uso de regresiones no lineales es la mejor forma para la obtención de la isoterma de adsorción que mejor ajuste tenga con datos de laboratorio, por lo tanto, a lo largo de la historia se han empleado diversas técnicas de regresión no lineal con el fin de determinar parámetros involucrados en los modelos de adsorción. Estas técnicas requieren la minimización del error entre la información experimental y los resultados previstos. El método de mínimos cuadrados, el cual es utilizado con el fin de calcular la recta de regresión que minimiza los residuos, es decir, las diferencias entre los valores reales y los estimados por la recta, corresponde al método más empleado a la hora de predecir la isoterma óptima por investigadores.

Tabla 1. Tabla resumen isotermas de uno y dos parámetros.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Henry 1803	$V_{ads} = HC$	V_{ads} es el volumen adsorbido en la superficie, C es la concentración o presión y H es la constante de Henry.
Freundlich 1906	$V_{ads} = KP^{1/m}$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹), P es la presión en (psi), K y m son constantes propias del modelo.
Langmuir 1916	$V_{ads} = V_L \left[\frac{(bP)}{(1 + (bP))} \right]$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹), P es la presión en (psi), V_L expresa la capacidad máxima de adsorción y b Constante de adsorción de Langmuir.
Elovich 1962	$\frac{V_{ads}}{q_m} = K_E P \exp\left(-\frac{V_{ads}}{q_m}\right)$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹), P es la presión en (psi), K_E la constante de equilibrio de Elovich (L mg ⁻¹) y q_m , la capacidad máxima de adsorción de Elovich (mg g ⁻¹).
Temkin 2005	$V_{ads} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 P)$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹); P es la presión en (psi); R, la constante universal de los gases (KJmol ⁻¹ K ⁻¹); T la temperatura (K); $\Delta Q = (-\Delta H)$, la variación de la energía de adsorción (KJmol ⁻¹), y K_0 es la constante de equilibrio de Temkin (Lmg ⁻¹).
Jovanović 1969	$V_{ads} = q_m[1 - \exp(-K_J P)]$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹); K_J , la constante de equilibrio de Jovanović (Lmg ⁻¹), y q_m , la capacidad máxima de adsorción de Jovanović (mkg ⁻¹). P es la presión en (psi).
Flory-Huggins 1953	$\frac{V_{ads}}{P} = K_{FH} (1 - V_{ads})^n$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹), K_{FH} es la constante de equilibrio y P es la presión en (psi).
Halsey 1948	$V_{ads} = \frac{1}{n_H} \ln K_H - \frac{1}{n_H} \ln P$	Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹), K_H y n_H son las constantes propias del modelo de Halsey y P la presión en (psi).
Harkin-Jura 1944	$\frac{1}{V_{ads}^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) \log P$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹) y P es la presión en (psi). Con A y B como las constantes de Harkins-Jura.
Kiselev 1974	$\frac{1}{P(1 - V_{ads})} = \frac{K_i}{V_{ads}} + K_i K_n$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹) y P es la presión en (psi). K_i es la constante de equilibrio de Kiselev (Lmg ⁻¹), K_n es la constante de equilibrio de formación entre moléculas adsorbidas.

Tabla 2. Tabla resumen isotermas de tres parámetros.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Hill 1946	$V_{ads} = \frac{q_H P^{n_H}}{K_D + P^{n_H}}$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹); K_D es la constante de Hill; n_H , el coeficiente de cooperatividad de la interacción; q_H , Saturación de absorción máxima de la isoterma de Hill; todas las anteriores son constantes propias del modelo.
Dubinin Radushkevich 1972	$V_{ads} = Q_{DR} \exp\left[-D \left(\ln \frac{P_{sat}}{P}\right)^2\right]$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹), P es la presión en (psi), Q_{DR} es la capacidad máxima de adsorción (mmol g ⁻¹), D es la constante de Dubinin-Radushkevich y P_{sat} corresponde a la presión de saturación (psi).

Continuación Tabla 2.

Langmuir 2009	$V_{ads} = V_L \frac{P}{P + P_L} \left[1 - \frac{\rho_g(P, T)}{\rho_{ads}} \right]$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido (scf ton ⁻¹); P, la presión (psi), y V_L , el volumen de Langmuir (scf ton ⁻¹), ρ_g corresponde a la densidad de la fase adsorbida y ρ_{ads} hace referencia a la densidad de la fase gaseosa en función de la presión y temperatura del sistema y P_L es la presión de Langmuir (psi).
Redlich- Peterson 1959	$V_{ads} = \frac{AP}{1 + BP^\beta}$	Donde A (Lg ⁻¹) y B (Lmg ⁻¹) son constantes propias del modelo de Redlich-Peterson, β corresponde a un exponente adimensional que varía entre 0 y 1, V_{ads} , el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹).
Sips aplicada en 2015	$V_{ads} = V_L \frac{(bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}}$	Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹); P, la presión (psi) y VL, el volumen de Langmuir (scf ton ⁻¹); b es la constante de Sips (Lg ⁻¹) y n es una medida adimensional de la heterogeneidad de la superficie.
Toth aplicada en 2005	$V_{ads} = V_L \frac{bP}{[1 + (bP)^n]^{1/n}}$	V_{ads} como el volumen adsorbido (scf/ton), P como la presión (psi) y V_L como el volumen de Langmuir (scf ton ⁻¹); b es la constante de Toth (Lg ⁻¹), n es una medida adimensional de la heterogeneidad del sistema de adsorción.
Khan aplicada en 2015	$V_{ads} = V_L \frac{bP}{(1 + bP)a_K}$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido (scf ton ⁻¹); P, la presión en (psi) y V_L , la capacidad máxima de adsorción; b la constante de Khan (Lg ⁻¹); a_K , el exponente adimensional asociado a la heterogeneidad del sistema de adsorción.
Radke- Prausnitz 1972	$V_{ads} = q_{mRP} \frac{K_{RP}P}{(1 + K_{RP}P)^{MRP}}$	Donde V_{ads} es el volumen adsorbido (scf ton ⁻¹); P, la presión en (psi); q_{mRP} es la capacidad máxima de adsorción de Radke-Prausnitz (mgg ⁻¹); K_{RP} es la constante de equilibrio de Radke-Prausnitz (Lg ⁻¹); MRP es el exponente adimensional de Radke-Prausnitz.
Koble- Corrigan 1952	$V_{ads} = \frac{AP^D}{1 + BPD}$	Siendo V_{ads} el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹) y P la presión en (psi), Con A y B como las constantes de Koble-Corrigan (mgg ⁻¹), D como el exponente adimensional de Koble-Corrigan en función de la heterogeneidad.

Tabla 3. Tabla resumen isotermas de cuatro y cinco parámetros.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Fritz- Schluender 1974	$V_{ads} = \frac{q_{mFS}K_{FS}P}{1 + q_m P^{m_{FS}}}$	Donde q_{mFS} es la capacidad máxima de adsorción de Fritz-Schluender (mgg ⁻¹), K_{FS} es la constante de equilibrio de Fritz-Schluender (Lg ⁻¹), m_{FS} es el exponente adimensional, V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹) y P, la presión en (psi) y q_m es la cantidad adsorbida (mg g ⁻¹).
Baudu 1990	$V_{ads} = \frac{q_{m0}b_0P^{(1+x+y)}}{1 + b_0P^{(1+x)}}$	q_{m0} es la capacidad máxima de adsorción de Baudu (mgg ⁻¹), b_0 es la constante de equilibrio de Baudu, y tanto x como y son los parámetros de Baudu, V_{ads} es el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹) y P, la presión en (psi).

Continuación Tabla 3.

Weber y van Vliet 1980	$P = d_1 V_{ads} (d_2 V_{ads}^{d_3} + d_4)$	V_{ads} , el volumen adsorbido (scf ton ⁻¹) y P, la presión en (psi); d1, d2, d3 y d4 son los parámetros de Weber-van Vliet.
Dubinin-Astakhov 1970	$V_{ads} = V_L \exp \left[-D \left(\ln \frac{P_{sat}}{P} \right)^J \right]$	V_{ads} como el volumen adsorbido (scf ton ⁻¹); V_L como la capacidad máxima de adsorción (scf ton ⁻¹); D como la constante de Dubinin-Radushkevich; P, la presión (psi); P_{sat} , la presión de saturación (psi), y J, el exponente de Dubinin-Astakhov.
Marczewski-Jaroniec 1983	$V_{ads} = q_{mMJ} \left[\frac{(K_{MJ}P)^{n_{MJ}}}{1 + (K_{MJ}P)^{n_{MJ}}} \right]^{m_{MJ}/n_{MJ}}$	Donde n_{MJ} y m_{MJ} son los parámetros de Marczewski-Jaroniec que caracterizan la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, V_{ads} como el volumen adsorbido (scf ton ⁻¹) y P como la presión en (psi), q_{mMJ} (mgg ⁻¹) es la máxima capacidad de adsorción de la monocapa predicha por la isoterma de Marczewski-Jaroniec, K_{MJ} es la constante de equilibrio de Marczewski-Jaroniec.
Fritz-Schluender 1974 (5 parámetros)	$V_{ads} = \frac{q_{mFS5} K_1 P^{m_1}}{1 + K_2 P^{m_2}}$	q_{mfs5} es la capacidad máxima de adsorción de Fritz-Schluender (mgg ⁻¹), y K_1 , K_2 , m_1 y m_2 son los parámetros de Fritz-Schluender. V_{ads} , el volumen adsorbido en pies cúbicos estándar por tonelada de adsorbente (scf ton ⁻¹) y P la presión en (psi).

Metodología

A lo largo de esta sección son solucionados los modelos presentados en el apartado anterior para la determinación de la capacidad de adsorción, con el fin de seleccionar aquellos que demuestran un mejor comportamiento con respecto a los datos experimentales.

Revisión de la información experimental de la literatura

La baja capacidad de adsorción, los rangos de presiones, las temperaturas bajo las cuales se deben realizar las

pruebas, los resultados inconsistentes para valores altos de presión y la falta de información de calidad, hacen que la obtención de datos experimentales para el modelamiento de *shale gas* pueda resultar una tarea difícil (Sandoval *et al.*, 2018).

Para analizar los modelos presentes en la literatura, en este artículo, se han tomado como base muestras de *shale* de diferentes formaciones localizadas en los Países Bajos, sometidas a pruebas de adsorción de metano (Gasparik *et al.*, 2012). En la Tabla 4 se detallan las muestras de estudio.

Tabla 4. Muestras analizadas (Gasparik *et al.*, 2012).

Muestra	Pozo/afloramiento	Profundidad (m)	Formación
Aalburg 1	AST-01	1609	Aalburg
Aalburg 2	HAG-02	2609	Aalburg
Sleen 1	HAG-02	2658	Sleen
Geverik	WSK-01	4238	Geverik
Posidonia	LOZ-01	2491	Posidonia

Las mediciones de cantidad de adsorción fueron realizadas en un aparato manométrico a 65°C y 25 MPa a muestras anteriormente pulverizadas, sometidas a un proceso de secado al vacío a 105°C durante la noche y un secado adicional que se realizó en la celda de adsorción bajo las mismas condiciones. Las muestras Aalburg 1 y Sleen 1 pueden considerarse *shales* magros con valores de TOC menores a 1,2%, mientras que las demás muestras se tratan de *shales* ricos en materia orgánica con valores de TOC entre 5 y 10%. Las muestras Aalburg 1 y Sleen 1 se encuentran en la ventana de generación de aceite y las muestras Aalburg 2, Sleen 2 y Posidonia son inmaduras (Gasparik *et al.*, 2012).

Estimación de los parámetros

En este estudio se empleó la herramienta *Solver* de Excel para regresiones no lineales con una función objetivo (modelo de adsorción seleccionado), la cual fue definida con base en la fórmula de la función de error. La predicción de los parámetros del modelo de adsorción depende en gran medida del valor inicial asumido escogido, por lo tanto, con el objetivo de mejorar la precisión del método y ganar un poco de confianza en la elección de los parámetros, se han realizado múltiples cálculos para el mismo ejercicio.

Cálculo del error relativo promedio

El error relativo como forma de medida de precisión se refiere a la relación entre el error absoluto de una medición con respecto a la medición que se está tomando (Stanley y Lawie, 2007), y a pesar de que se ha demostrado que puede tener una tendencia a sobreestimar o subestimar la información experimental, minimiza la distribución del error fraccionario en todo el rango de concentración de la muestra, razón por la cual la desviación absoluta promedio (AAD%) o el error relativo promedio (ARE) ha sido ampliamente utilizado por muchos investigadores para determinar el modelo óptimo de adsorción en carbón y *shales*.

La correlación matemática que describe el error relativo promedio es:

$$\%AAD = 100 * ABS \left\{ \sum_{i=1}^N \left[\frac{(n_{ical} - n_{iexp})}{n_{iexp}} \right] \right\} \quad (1)$$

Donde n_{ical} es el volumen adsorbido calculado, n_{iexp} es el volumen adsorbido obtenido de forma experimental y N , el número de datos para la isoterma.

Cálculo del gas original en sitio (GOES)

Hartman *et al.* (2011) y Ambrose *et al.* (2012) proponen una nueva metodología para el cálculo del gas original en sitio para yacimientos tipo *shale gas*, partiendo del modelo de Langmuir que indica que el gas total almacenado generalmente está dado en términos de:

- Un componente volumétrico (G_f), correspondiente a los hidrocarburos encontrados en el espacio poroso como gas libre, cuantificado por modificaciones del método volumétrico estándar.
- Un componente de superficie (G_a) correspondiente al gas físicamente adsorbido en microporos y mesoporos, usualmente determinado a partir de isotermas de equilibrio.
- Un componente volumétrico (G_{so}) correspondiente al gas disuelto en los hidrocarburos líquidos, y cuyo volumen suele ser combinado con la capacidad de adsorción del gas en yacimientos que contienen una gran fracción de líquidos en el espacio poroso.
- Un componente (G_{sw}) correspondiente al gas disuelto en el agua de formación.

Entonces, el gas total en sitio es:

$$G_{st} = G_f + G_a + G_{so} + G_{sw} \quad (2)$$

Los términos G_{so} y G_{sw} son considerados despreciables ya que van implícitos en las isotermas, sin embargo, estos componentes son determinados de forma simultánea mediante el análisis de los modelos de isotermas de adsorción, por lo tanto, la ecuación 2 se reduce a:

$$G_{st} = G_f + G_a \quad (3)$$

Donde G_f y G_a pueden expresarse de la siguiente forma:

$$G_f = 32,0368 \left[\frac{\emptyset(1 - S_w) - \emptyset_a}{\rho_b B_g} \right] \quad (4)$$

$$G_a = G_{sL} \frac{P}{P + PL} \quad (5)$$

La fracción de porosidad consumida por el volumen de gas adsorbido \emptyset_a puede ser expresado como:

$$\emptyset_a = 1.318 \times 10^{-6} M \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right) (G_a) \quad (6)$$

La siguiente ecuación propuesta por Ambrose permite total en el espacio poroso. cuantificar de forma correcta la cantidad total de gas

$$G_{st} = 32,0368 \left[\frac{\emptyset(1 - S_w) - 1,318 \times 10^{-6} M \rho_b \left(\frac{G_{sL} P}{P + PL} \right)}{\rho_b B_g} \right] + \frac{G_{sL} P}{P + PL} \quad (7)$$

El primer término de la ecuación representa el volumen de gas libre considerando el volumen adsorbido; el segundo término corresponde al volumen de gas adsorbido; \emptyset y S_w representan la porosidad y la saturación de agua, ambos en fracción; M (lb/lbmol) corresponde al peso molecular; ρ_b (g/cc), a la densidad de la roca; ρ_s (g/cc) a la densidad de la fase adsorbida; G_{sL} (scf ton⁻¹) y PL (psi) corresponden a los parámetros del modelo de Langmuir; P (psi), a la presión del yacimiento, y B_g (ft³ scf⁻¹) corresponde al factor volumétrico de formación. Con el objetivo de aumentar la precisión de la metodología propuesta por Ambrose *et al.* (2012) y estudiar a detalle los modelos anteriormente descritos, en esta investigación se optó por reemplazar la ecuación 5, sustituyendo el modelo de Langmuir por los modelos mencionados en las Tablas 1, 2 y 3 que presenten mejor ajuste con los datos de laboratorio.

Resultados

Implementación de los modelos revisados y cálculo del gas total

En trabajos previos publicados en la literatura se analizaron los datos de la Formación Posidonia listada en la Tabla 4 (Murillo-Martínez *et al.*, 2015); en este trabajo se analizan los datos de la Formación Aalburg

aplicando los modelos de isoterma revisados en el apartado anterior. En las Figuras 1-4 se evidencia el ajuste con los respectivos parámetros estimados y el error, comparando los resultados obtenidos al graficar los datos de laboratorio del caso base del ejemplo tomado de los Países Bajos con los resultados de las correlaciones presentes en la literatura.

De acuerdo con las comparaciones realizadas, se observa que los modelos que mejor se ajustaron a los datos experimentales de los Países Bajos fueron el modelo de Fritz-Schluender, el modelo de tres parámetros de Langmuir, el modelo de Khan y el modelo de Marczewski-Jaroniec; los modelos que tuvieron más desviación fueron el modelo de Freundlich y el modelo de Temkin.

De igual forma, modelos como el de cinco parámetros de Fritz-Schluender, el de tres parámetros de Langmuir y el de Dubinin-Astakhov demuestran un mejor comportamiento con respecto a sus predecesores, ya que, al introducir más parámetros, es posible corregir ciertas deficiencias de los modelos originales.

Para realizar el cálculo del GOES se necesitaron los datos presentados en la Tabla 5.

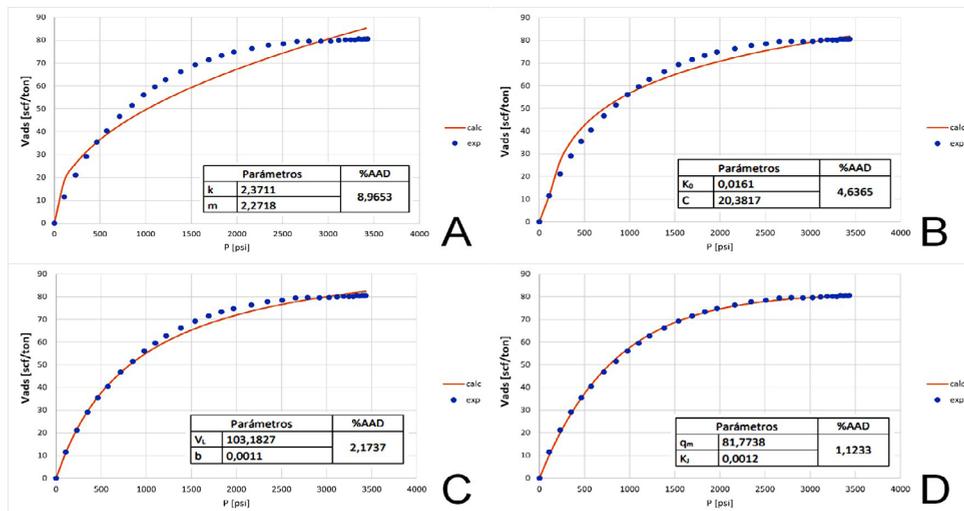


Figura 1. A. Isotherma de Freundlich (Aalburg). B. Isotherma de Temkin (Aalburg). C. Isotherma de Langmuir dos parámetros (Aalburg). D. Isotherma de Jovanović (Aalburg).

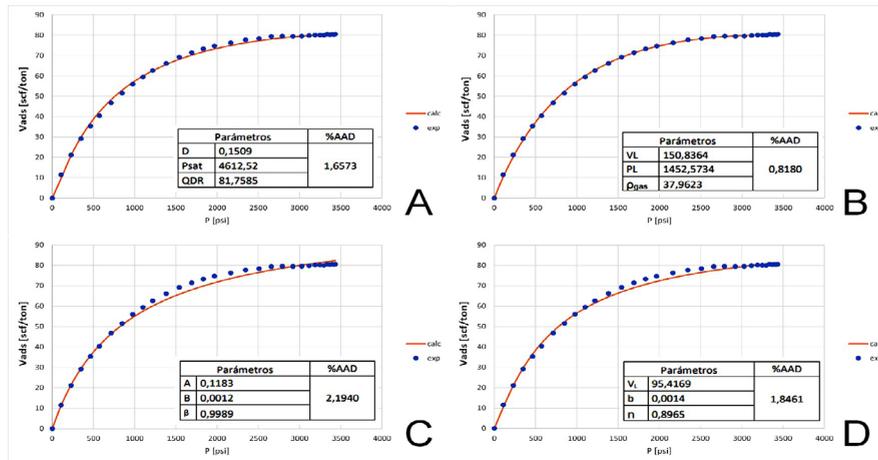


Figura 2. A. Isoterma de Dubinin- Radushkevich (Aalborg). B. Isoterma de Langmuir tres parámetros (Aalborg). C. Isoterma de Redlich-Peterson (Aalborg). D. Isoterma de Sips (Aalborg).

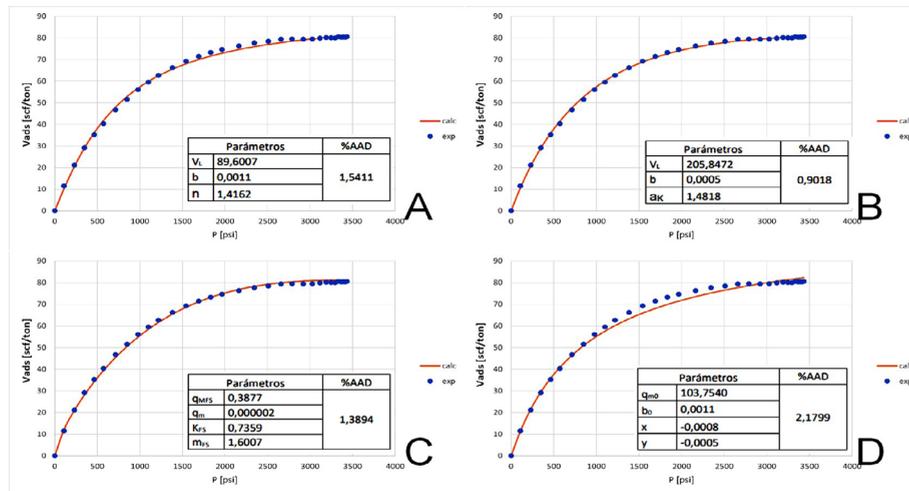


Figura 3. A. Isoterma de Toth (Aalborg). B. Isoterma de Khan (Aalborg). C. Isoterma de Fritz-Schlueder cuatro parámetros (Aalborg). D. Isoterma de Baudu (Aalborg).

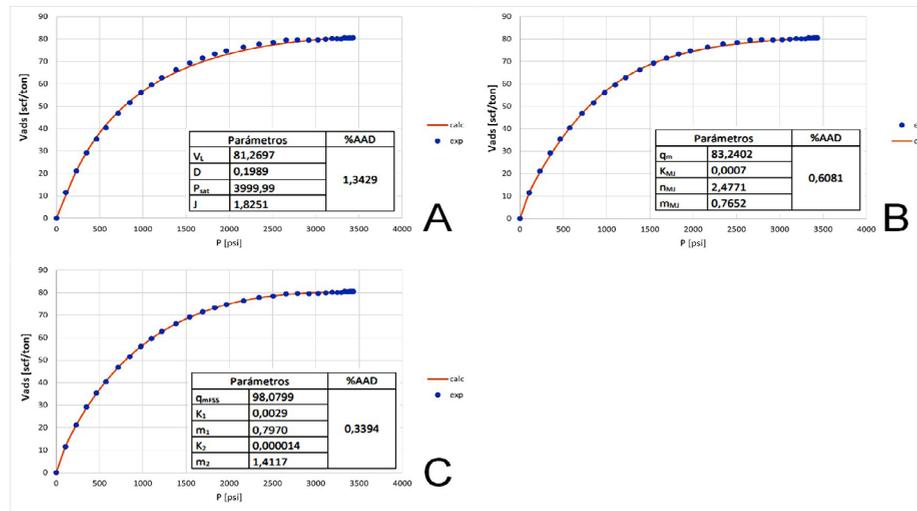


Figura 4. A. Isoterma de Dubinin-Astakhov (Aalborg). B. Isoterma de Marczewski-Jaroniec (Aalborg). C. Isoterma de Fritz-Schlueder cinco parámetros (Aalborg).

Tabla 5. Datos de la Formación Aalborg requeridos para el cálculo del GOES.

Parámetro	Símbolo	Valor	Referencia
Porosidad (%)	\emptyset	7,9	TerHeege <i>et al.</i> , 2014
Saturación de agua (%)	S_w	35	Hartman <i>et al.</i> , 2011
Saturación de aceite (%)	S_o	0	
Presión de yacimiento (psi)	P	1000-4000	Ambrose <i>et al.</i> , 2012
Temperatura de yacimiento (°F)	T	180	Hartman <i>et al.</i> , 2011
Densidad de la roca (g/cm ³)	ρ_b	2,5	Hartman <i>et al.</i> , 2011
Densidad de la fase adsorbida (g/cm ³)	ρ_s	0,371	Hartman <i>et al.</i> , 2011

En la [Tabla 6](#) se observan los resultados del cálculo del GOES y de los respectivos cambios al método de [Ambrose *et al.* \(2012\)](#) para los datos de la Formación Aalborg.

Tabla 6. Resultados cálculo del GOES (Aalborg).

Modelo	Presión (psi)	Gas libre (scf ton ⁻¹)	Gas adsorbido (scf ton ⁻¹)	Gas total (scf ton ⁻¹)	%AAD
Freundlich	1000	32,9865	56,6736	89,6601	8,3006
	4000	125,0632	122,3590	247,4222	
Temkin	1000	32,3511	62,5430	94,8941	6,6424
	4000	138,0074	97,6222	235,6295	
Langmuir (dos parámetros)	1000	32,5556	60,6540	93,2096	2,5432
	4000	137,4196	98,7454	236,1650	
Jovanović	1000	32,3036	62,9814	95,2850	0,8858
	4000	142,6102	88,8260	231,4362	
Dubinin-Radushkevich	1000	32,3314	62,7244	95,0558	1,9731
	4000	141,9885	90,0140	232,0025	
Langmuir (tres parámetros)	1000	32,2601	63,3834	95,6435	0,4508
	4000	152,4727	69,9784	222,4511	
Redlich-Peterson	1000	32,2346	63,6184	95,8530	0,8133
	4000	144,5809	85,0599	229,6408	
Sips	1000	32,3603	62,4578	94,8181	1,7653
	4000	139,5801	94,6166	234,1967	
Toth	1000	32,2532	63,4473	95,7005	1,1826
	4000	141,8396	90,2987	232,1382	
Khan	1000	32,2431	63,5400	95,7831	0,4693
	4000	148,2890	77,9736	226,2626	
Fritz-Schluender (cuatro parámetros)	1000	32,2766	63,2311	95,5077	0,8200
	4000	149,4274	75,7981	225,2255	
Baudu	1000	32,3713	62,3560	94,7273	1,7844
	4000	139,3928	94,9746	234,3674	
Dubinin-Astakhov	1000	32,3648	62,4161	94,7809	1,8355
	4000	141,6367	90,6863	232,3230	
Marczewski-Jaroniec	1000	32,2257	63,7007	95,9265	0,5631
	4000	143,2691	87,5668	230,8359	
Fritz-Schluender (cinco parámetros)	1000	32,2371	63,5955	95,8326	0,3792
	4000	147,3112	79,8422	227,1534	

Los resultados obtenidos para la Formación Aalburg presentan excelente ajuste comparado con los datos experimentales, basados en el bajo error (%AAD por ejemplo 0,3394 Fritz-Schluender (cinco parámetros) y Langmuir (tres parámetros) 0,8180), similares a aplicaciones anteriores en la misma cuenca (Murillo-Martínez *et al.*, 2015). Asimismo, se observa que los modelos a menor error, mayor capacidad de adsorción.

Analogía a la formación colombiana

Colombia cuenta con un potencial de *shale gas* y *shale oil* en las formaciones del Cretácico en tres cuencas sedimentarias: la cuenca del Valle Medio del Magdalena (VMM), la cuenca de los Llanos Orientales y la cuenca del Catatumbo. Las formaciones ricas en materia orgánica son La Luna, localizada en las

cuencas del VMM y Catatumbo, y Gachetá, localizada en la cuenca de los Llanos orientales. En este estudio se analiza la Formación La Luna ubicada en el VMM, cuya profundidad varía entre 2742 ft a 12405 ft (Walls *et al.*, 2016); esta se trunca en lugares por una discordancia erosiva que yuxtapone al Paleógeno de la Formación La Paz en la parte superior. Los valores promedios de porosidad y permeabilidad de La Luna están alrededor del 6,3% y 920 nD, respectivamente. Su contenido de materia orgánica es de 7,7% y los valores de reflectancia de la vitrinita están en el rango de 0,6% a 2,0%, principalmente kerógeno tipo II. La [Tabla 7](#) muestra las características de la Formación La Luna ubicada en el VMM utilizadas para el cálculo del volumen original en sitio considerando el gas adsorbido.

Tabla 7. Propiedades la Formación La Luna (tomado de Walls *et al.*, 2016; Hartman *et al.* 2011).

Parámetro	Símbolo	Valor
Profundidad (ft)	h	2742-12405
Contenido de materia orgánica (%)	TOC	7,7
Porosidad (%)	Ø	6,3
Permeabilidad (nD)	K	920
Saturación de agua (%)	S _w	0,35
Saturación de aceite (%)	S _o	0
Presión	P	1645-7443
Temperatura	T	180
Densidad de la roca (g/cm ³)	ρ _b	2,5
Densidad de la fase adsorbida (g/cm ³)	ρ _s	0,371

Discusión de resultados

Debido a la falta de información sobre capacidades de adsorción de La Luna (se recomienda ser estimado en laboratorio), fue necesario realizar analogías con la Formación Aalburg, ya que algunos datos petrofísicos están en rangos similares como es el caso de la porosidad. Se empleó únicamente el modelo de cinco parámetros de Fritz-Schluender, pues presentó la menor desviación ([Tabla 6](#)) con respecto a los datos experimentales para

esa formación. Los resultados obtenidos se evidencian en la [Tabla 8](#).

Así mismo, a manera de complemento, para dar mayor veracidad a la implementación de los modelos, se hace análisis de sensibilidad ([Figura 5](#)) a los parámetros de la isoterma usada en la analogía, modificando sus parámetros con valores superiores e inferiores para determinar la influencia de cada uno en el nivel de adsorción.

Tabla 8. Resultados cálculo del GOES (analogía para La Luna).

Modelo	Presión (psi)	Gas libre (scf ton ⁻¹)	Gas adsorbido (scf ton ⁻¹)	Gas total (scf ton ⁻¹)
Fritz-Schluender	1645	39,0760	78,2179	117,2938
(cinco parámetros)	7443	188,5618	64,2553	252,8171

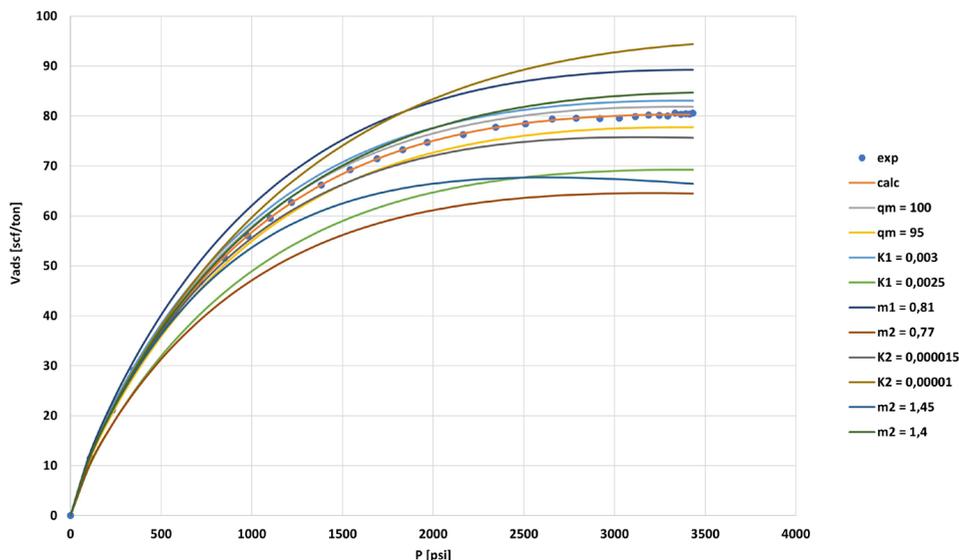


Figura 5. Análisis de sensibilidad modelo de Fritz-Schluender (cinco parámetros).

A partir de la Figura 5 es posible concluir que:

- El parámetro q_m es directamente proporcional a la capacidad de adsorción.
- El parámetro K_1 es directamente proporcional a la capacidad de adsorción.
- El parámetro m_1 es directamente proporcional a la capacidad de adsorción.
- Un aumento en el parámetro K_2 representa una disminución en la capacidad de adsorción, y a su vez una disminución en el parámetro K_2 representa un aumento.
- Un aumento en el parámetro m_2 representa una disminución en la capacidad de adsorción, y a su vez genera un pico en la curva.
- Una disminución en el parámetro m_2 representa un aumento en la capacidad de adsorción con mayor influencia a presiones altas.

Conclusiones

Se propone una metodología que permite estimar el potencial de GOES mediante el análisis de modelos presentados en la literatura para estimar la cantidad de gas adsorbido a condiciones de presión y temperatura de yacimiento.

La correcta elección del modelo de adsorción a utilizar, es esencial para la predicción del potencial de un *shale*; ya que es un dato fundamental es la estimación

del gas total, por lo tanto, es recomendable realizar un estudio con la mayor cantidad de modelos posibles, para, de esa forma, determinar el que mejor describa la cantidad de gas adsorbido

Los modelos que mejor se ajustaron a la data experimental fueron aquellos con mayor número de variables involucradas, tales como el modelo de cinco parámetros de Fritz-Schluender (Fritz y Schluender, 1974) y el modelo de Marczewski-Jaroniec (Marczewski y Jaroniec, 1983), sin embargo, el modelo de tres parámetros de Langmuir 2009 (Gasparik *et al.*, 2012) presentó un comportamiento muy cercano a la información experimental en la formación estudiada, lo que demuestra porqué es el favorito de la industria. Por otro lado, el modelo de Jovanović (1969), a pesar de contar únicamente con dos parámetros, presentó errores relativos realmente bajos.

En Colombia, según la ANH, existen yacimientos de *shale* con gran potencial, tales como la Formación La Luna, localizada en las cuencas del Valle Medio del Magdalena y Catatumbo, y la Formación Gachetá en la cuenca de los Llanos Orientales. A través de la aproximación por analogía con la Formación Aalburg en Países Bajos, realizada en este estudio, se estimó una posible capacidad de adsorción de la Formación La Luna, sin embargo, es necesario realizar mayor investigación y corroborar los datos suministrados por este trabajo.

Agradecimientos

Agradecimientos al Grupo de Investigación en Estabilidad de Pozo de la Universidad Industrial de Santander por las asesorías brindadas y la confianza para desarrollar este proyecto.

Referencias

- Ambrose, R.J.; Hartman, R.C.; Díaz-Campos, M.; Akkutlu, I.Y.; Sondergeld, C.H. (2012). Shale gas-in-place calculations. Part I: New pore-scale considerations. *SPE Journal*, 17(1), 219-229. <https://doi.org/10.2118/131772-PA>
- Amrhar, O.; Nassali, H.; Elyoubi, M. (2015). Two and three-parameter isothermal modeling for adsorption of Crystal Violet dye onto Natural Illitic Clay: Nonlinear regression analysis. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(9), 892-903.
- Ayawei, N.; Ebelegi, A.N.; Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Chun, J.H.; Jeon, S.K.; Kim, N.Y.; Chun, J.Y. (2005). The phase-shift method for determining Langmuir and Temkin adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at the poly-Pt/H₂SO₄ aqueous electrolyte interface. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(13-14), 1423-1436. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.12.005>
- Dale, S. (2021). BP statistical review of world energy. BP Plc, London, United Kingdom.
- Favre, E.; Nguyen, Q.T.; Clement, R.; Neel, J. (1996). Application of Flory-Huggins theory to ternary polymer-solvents equilibria: A case study. *European Polymer Journal*, 32(3), 303-309. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(95\)00146-8](https://doi.org/10.1016/0014-3057(95)00146-8)
- Farouq, R.; Yousef, N.S. (2015). Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (ii) ions on natural biosorbent. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6(5), 319-324. <https://doi.org/10.7763/ijcea.2015.v6.503>
- Fritz, W.; Schluender, E.U. (1974). Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 29(5), 1279-1282. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(74\)80128-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(74)80128-4)
- Gasparik, M.; Ghanizadeh, A.; Bertier, P.; Gensterblum, Y.; Bouw, S.; Krooss, B.M. (2012). High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands. *Energy & Fuels*, 26(8), 4995-5004. <https://doi.org/10.1021/ef300405g>
- Glorioso, J.C.; Rattia, A. (2012). Unconventional reservoirs: Basic petrophysical concepts for shale gas. *SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition*, Vienna, Austria. <https://doi.org/10.2118/153004-ms>
- Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 16(10), 931-937. <https://doi.org/10.1063/1.1746689>
- Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 381-394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>
- Harkins, W.D.; Jura, G. (1944). The decrease (π) of free surface energy (γ) as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and the existence of two condensed phases in films on solids. *The Journal of Chemical Physics*, 12(3), 112-113. <https://doi.org/10.1063/1.1723913>
- Hartman, R.C.; Ambrose, R.J.; Akkutlu, I.Y.; Clarkson, C.R. (2011). Shale gas-in-place calculations part II - Multi-component gas adsorption effects. *North American Unconventional Gas Conference and Exhibition*, The Woodlands, USA. <https://doi.org/10.2118/144097-ms>
- Ho, Y.S. (2004). Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42(10), 2115-2116. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.019>
- Jovanović, D.S. (1969). Physical adsorption of gases. I: Isotherms for monolayer and multilayer adsorption. *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift Für Polymere*, 235(1), 1203-1213. <https://doi.org/10.1007/BF01542530>

- Keller, J.U.; Staudt, R. (2005). *Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms*. Springer Science & Business Media.
- Koble, R.A.; Corrigan, T.E. (1952). Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(2), 383-387. <https://doi.org/10.1021/ie50506a049>
- Lewis, R.; Ingraham, D.; Percy, M.; Williamson, J.; Sawyer, W.; Frantz, J. (2004). New evaluation techniques for gas shale reservoirs. *Reservoir Symposium*.
- Loganathan, S.; Tikmani, M.; Ghoshal, A.K. (2015). Pore-expanded MCM-41 for CO₂ adsorption: Experimental and isotherm modeling studies. *Chemical Engineering Journal*, 280, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.103>
- Marczewski, A.W.; Jaroniec, M. (1983). A new isotherm equation for single-solute adsorption from dilute solutions on energetically heterogeneous solids. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 114(6-7), 711-715. <https://doi.org/10.1007/BF01134184>
- McCarthy, K.; Rojas, K.; Niemann, M.; Palrnowski, D.; Peters, K.; Stankiewicz, A. (2011). Basic petroleum geochemistry for source rock evaluation. *Oilfield Review*, 23(2), 32-43.
- Mukhopadhyay, P.K. (1994). Vitrinite reflectance as maturity parameter. Petrographic and molecular characterization and its applications to basin modeling. *ACS Symposium Series*, 570, 1-24. <https://doi.org/10.1021/bk-1994-0570.ch001>
- Murillo-Martínez, C.A.; Gómez-Rodríguez, O.A.; Ortiz-Cancino, O.P.; Muñoz-Navarro, S.F. (2015). Aplicación de modelos para la generación de la isoterma de adsorción de metano en una muestra de shale y su impacto en el cálculo de reservas. *Revista Fuentes El Reventón Energético*, 13(2), 131-140. <https://doi.org/10.18273/revfue.v13n2-2015012>
- Radke, C.J.; Prausnitz, J.M. (1972). Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution of activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11(4), 445-451. <https://doi.org/10.1021/i160044a003>
- Samarghandi, M.R.; Hadi, M.; Moayedi, S.; Askari, F.B. (2009). Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 6(4), 285-294.
- Sandoval, D.R.; Yan, W.; Michelsen, M.L.; Stenby, E.H. (2018). Modeling of shale gas adsorption and its influence on phase equilibrium. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(17), 5736-5747. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04144>
- Sartarelli, A.; Cyrulies, E.; Echarri, R.; Vera, S.; Samson, I. (2012). Método para la determinación de parámetros de adsorción del par metanol-carbón activado utilizado en sistemas de refrigeración solar. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 16, 8.1-8.8.
- Silva Da Rocha, M.; Iha, K.; Faleiros, A.C.; Corat, E.J.; Suárez-Iha, M.E. (1998). Henry's law as a limit for an isotherm model based on a statistical mechanics approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1), 211-215. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5779>
- Sivarajasekar, N.; Baskar, R. (2014). Adsorption of basic red 9 onto activated carbon derived from immature cotton seeds: isotherm studies and error analysis. *Desalination and Water Treatment*, 52(40-42), 7743-7765. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.834518>
- Skopp, J. (2009). Derivation of the Freundlich adsorption isotherm from kinetics. *Journal of Chemical Education*, 86(11), 1341-1343. <https://doi.org/10.1021/ed086p1341>
- Stanley, C.R.; Lawie, D. (2007). Average relative error in geochemical determinations: Clarification, calculation, and a plea for consistency. *Exploration and Mining Geology*, 16(3-4), 267-275. <https://doi.org/10.2113/gsemg.16.3-4.267>
- TerHeege, J.H.; Zijp, M.; DeBruin, G.; Buijze, L. (2014). Upfront predictions of hydraulic fracturing and gas production in underexplored shale gas basins: Example of the posidonia shale formation in the Netherlands. *48th US Rock Mechanics / Geomechanics Symposium Minneapolis, Minnesota*.

- van Vliet, B.M.; Weber, W.J.; Hozumi, H. (1980). Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents. *Water Research*, 14(12), 1719-1728. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90107-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90107-4)
- Vijayaraghavan, K. (2015). Biosorption of lanthanide (praseodymium) using *Ulva lactuca*: Mechanistic study and application of two, three, four and five parameter isotherm models. *Journal of Environment and Biotechnology Research*, 1(1), 10-17.
- Vijayaraghavan, K.; Padmesh, T.V.N.; Palanivelu, K.; Velan, M. (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 304-308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.016>
- Walls, J.D.; Cerón, M.R.; Anderson, J. (2016). Characterizing unconventional resource potential in Colombia; A digital rock physics project. *Unconventional Resources Technology Conference*, San Antonio, Texas. <https://doi.org/10.15530/urtec-2014-1913256>
- Weber, T.W.; Chakravorti, R.K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbents. *AIChE Journal*, 20(2), 228-238. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>
- Wu, F.C.; Liu, B.L.; Wu, K.T.; Tseng, R.L. (2010). A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2010.03.006>
- Zhang, T.; Ellis, G.S.; Ruppel, S.C.; Milliken, K.; Lewan, M.; Sun, X. (2013). Effect of organic matter properties, clay mineral type and thermal maturity on gas adsorption in organic-rich shale systems. *Unconventional Resources Technology Conference*, Denver, USA. <https://doi.org/10.1190/urtec2013-205>

Fecha de recibido: 09 de noviembre de 2021

Fecha de aprobado: 14 de marzo de 2022
