



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

---

---

**“EVALUACIÓN DEL CAMBIO DE  
MOJABILIDAD POR PRODUCTOS QUÍMICOS  
EN SISTEMAS ROCA-FLUIDO MEDIANTE LA  
MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO PETROLERO**

P R E S E N T A N:

**JORGE ARMANDO VILLARRUEL FLORES**

**Y**

**OSIRIS BERNAL ALARCÓN**



**DIRECTOR: ING. OCTAVIO STEFFANI VARGAS**

**DIRECTOR ADJUNTO: DR. JOSÉ LUIS MENDOZA DE LA CRUZ**

**MÉXICO, D.F.**

**ABRIL, 2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIRECCIÓN  
60-I-1283

**SR. OSIRIS BERNAL ALARCÓN**  
**Presente**

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Ing. Octavio Steffani Vargas y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero:

**EVALUACIÓN DEL CAMBIO DE MOJABILIDAD POR PRODUCTOS QUÍMICOS EN SISTEMAS  
ROCA-FLUIDO MEDIANTE LA MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO**

- RESUMEN
- INTRODUCCIÓN
- OBJETIVO Y ALCANCE DE LA TESIS
- I GENERALIDADES
- II TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO
- III MOJABILIDAD
- IV EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS
- V RESULTADOS Y DISCUSIONES
- CONCLUSIONES
- REFERENCIAS

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta

Asimismo, le recuerdo que la ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
CD. Universitaria, D. F., a 26 de Octubre de 2009  
EL DIRECTOR

**MTRO. JOSÉ GONZALO GUERRERO ZEPEDA**

JGGZ\* RJPYS\*sts



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIRECCIÓN  
60-I-1282

**SR. JORGE ARMANDO VILLARRUEL FLORES**  
**Presente**

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el Profesor Ing. Octavio Steffani Vargas y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero:

**EVALUACIÓN DEL CAMBIO DE MOJABILIDAD POR PRODUCTOS QUÍMICOS EN SISTEMAS  
ROCA-FLUIDO MEDIANTE LA MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO**

- RESUMEN
- INTRODUCCIÓN
- OBJETIVO Y ALCANCE DE LA TESIS
- I GENERALIDADES
- II TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO
- III MOJABILIDAD
- IV EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS
- V RESULTADOS Y DISCUSIONES
- CONCLUSIONES
- REFERENCIAS

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta

Asimismo, le recuerdo que la ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
CD. Universitaria, D. F., a 23 de Octubre de 2009  
EL DIRECTOR

**MTRO. JOSÉ GONZALO GUERRERO ZEPEDA**

JGGZ\*RIJYS5678

---

---

## AGRADECIMIENTOS

---

---

*A mis padres:*

Gracias papá, porque siempre has sabido darme palabras sabias que me han encausado por el mejor camino, porque siempre me has apoyado en todo y nunca has dejado de creer en mi, porque a tu forma nunca has dejado de quereme, porque toda mi vida has sido mi ídolo. Sin ti no hubiera logrado esto, “tlazohcamati”.

Gracias mamá porque has sido mi fortaleza, siempre me pusiste enfrente de todos tus intereses sin importar que pasaras carencias, espero remunerarte todo con alegrías. Porque tu cálido amor siempre me hizo confiarte mi vida, siempre has sido mi mejor compañera, que Dios te bendiga mami.

Estoy orgulloso de tenerlos como padres, este logro se los dedico con toda mi alma, los amo.

*A mis hermanos:*

Javi, Rafa, Missael gracias pues nunca me han dejado caer y siempre han estado pendientes de mi, los quiero.

*A Vanessa:*

A pesar de todo siempre has creído en mi, toda la vida estaré agradecido contigo. Te amo.

*A Jorge Villarruel:*

Siempre me brindaste apoyo y motivación para no claudicar en este último peldaño, siempre recordaré esas pláticas que nos hicieron ver la vida con más optimismo. Espero te vaya muy bien en todo lo que hagas, es sólo cuestión de creértela. Ânimo.

*A Fabián Jiménez Bernal:*

Gracias a ti, mi vida dio un giro de 360° hermano, nunca lo olvidaré, siempre sigue siendo humilde.

*A Eric Flores Jiménez:*

Siempre me has puesto los pies en la tierra, has sido un gran amigo, no cambies.

*A Jesús Gutiérrez Mojica:*

A pesar de todo siempre hemos sabido conservar la amistad, has puesto sabor en mi vida, gracias amigo.

*A mis amigos:*

Orlando Cárdenas Arellano, Francisco Samperio, David Guzmán Arévalo, Erick Palomares, José Antonio Palomares, Jair Martínez, Víctor, Juan Francisco Zapotecas, Francisco (panchote), Unda, Alejandro, Leobardo. Siempre los llevaré conmigo.

*A mis primos:*

Tomás Jiménez Bernal, Jesús Jiménez Bernal, Luis Armando Jiménez Bernal, Jorge Huescani Jiménez Bernal, Flor Jiménez Bernal, Martha Jiménez Bernal, Citlali Jiménez Bernal, Carlos Emanuel Pineda Bernal, Michel Pineda Bernal, Iván Bernal Pineda, Jován Bernal Pineda, Karina Bernal Pineda, Wendy Bernal Pineda, Luis Miguel Palma Bernal, Bethuel Palma Bernal, David Palma Bernal, Rosa Ayala Alarcón, Ancibi Ayala Alarcón, Jain Ayala Alarcón, Verónica Nuñez Alarcón: porque siempre me enseñan algo nuevo en la vida.

*A mis tíos:*

Leonor Bernal Roque, Ángel Jiménez†, Gilberto Bernal Roque, Rosa María Bernal Roque, Minerva Bernal Roque, Gabriela Bernal Roque, Ramón Alarcón Santana, Blanca Alarcón Santana, Concepción Alarcón Santana, porque han sido mis mejores maestros.

*A mis abuelitos:*

Rosa Santana†, Lucina Roque†, ya no pudieron ver este éxito pero se los dedico, miren desde el cielo lo que han logrado.

A Don Félix Alarcón: “a todo se puede uno acostumbrar menos a no comer”, gracias por sus sabios consejos abue.

Al Maestro en Química José Luis Mendoza De La Cruz por brindarnos su apoyo en la realización de este trabajo y al Ing. Octavio Steffani Vargas por dejarnos ser nuestro director de tesis.

A mi Alma Mater la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme estar dentro de sus instalaciones y proporcionarme una educación de calidad que me ha hecho mejor persona.

*No para siempre en la Tierra, sólo un momento en la Tierra...  
Nezahualcoyotl.*

Son tantas personas a las cuales debo parte de este triunfo, de lograr alcanzar mi culminación académica, la cual es el anhelo de todos los que así lo deseamos.

Definitivamente, Dios, mi Señor, mi Guía, mi Proveedor, mi Fin Ultimo; sabes lo esencial que has sido en mi posición firme de alcanzar esta meta, esta alegría, que si pudiera hacerla material, la hiciera para entregártela, pero a través de esta meta, podré siempre de tu mano alcanzar otras que espero sean para tu Gloria.

A mi Papá;

Por haberme apoyado para poder llegar hasta este logro, que definitivamente no hubiese podido ser realidad sin ti, tú que estuviste en todo momento a mi lado y creíste en mi, tú serás siempre mi inspiración para alcanzar mis metas, por enseñarme que todo se aprende y que todo esfuerzo es al final recompensa, tu esfuerzo, se convirtió en tu triunfo y el mío.

A mi Mamá:

Este triunfo también es tuyo, siempre has estado a mi lado, has dado lo mejor de ti, tu coraje y valor me demuestra que todo lo que te propones se puede conseguir, gracias a tu valor encontraste el mejor camino para enseñarme como encontrar a Dios en una simple canción y a poder disfrutar cada minuto en su presencia, no sabes cómo me ha ayudado, TE AMO.

A mis hermanos:

Por la compañía, comprensión y el apoyo que me brindan, se que cuento con ellos siempre.

A mi esposa:

Indudablemente, no podría falta la fuerza y razón de mi vida, cuando sentí frio me abrigó, cuando estaba derrotado me ayudo a levantarme, sin duda es una mujer con determinación, que a mi vida le dio dirección. Gracias por el apoyo, paciencia, comprensión y motivación que me brindaste día con día para alcanzar este sueño, este nuestro sueño. TE AMO. GUAPA

A mis hijas:

Mis porciones de cielo que bajaron hasta acá para hacerme el hombre más feliz y realizado del mundo, gracias porque nunca pensé que de tan pequeños cuerpecitos emanaran tanta fuerza y entusiasmo para sacar adelante a alguien. LAS AMO.

A mi agrupación:

Al padrino Ernesto y todos mis padrinos los que me enseñaron a tener fe, los que me enseñaron a ver la vida de una manera diferente, porque aprendí a

creer y confiar como si todo dependiera de Dios y actuar y creer como si todo dependiera de mí. LOS ADMIRO Y RESPETO

A la familia de mi esposa.

Porque desde el primer momento en que me dieron la oportunidad de entrar a sus vidas, me hicieron sentir uno más dentro de su familia, sin su apoyo no estuviera escribiendo estas palabras, gracias, siempre estaré en deuda con ustedes.

A todos mis familiares;

Que de una u otra forma contribuyeron a que concluyera una etapa más en mi vida. Gracias

A mi compañero y amigo de tesis:

Osiris, quien compartió sus conocimientos conmigo y su valioso tiempo dedicado a este trabajo, porque muchas de estas páginas estarían vacías si no hubiera sido por su constante dedicación para concluir esta meta tan importante, e incluyo a Fabián, que si bien no fue parte del grupo legalmente, fue un pilar en los ánimos y desarrollo de esto. LOS VALORO

A mis amigos:

Erick, Orlando, José Antonio Palomares, Dan, Iván, Pablo, Mario, Erick Palomares, Jesús, Juan, Alejandro, Unda, amigos que fueron mi apoyo en todas las circunstancias posibles durante este difícil periodo de Licenciatura y todos mis amigos pasados y presentes por ayudarme a crecer y madurar como persona. Son parte de esta alegría, LOS RECUERDO.

Y a todos aquellos, que han quedado en los recintos más escondidos de mi memoria, pero que fueron partícipes en apoyar a este JORGE ARMANDO VILLARRUEL FLORES, GRACIAS.



---

---

# ÍNDICE

---

---

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
<b>RESUMEN</b>	xv
<b>INTRODUCCIÓN</b>	18
<b>OBJETIVO Y ALCANCE DE LA TESIS</b>	20
<b>CAPÍTULO 1. GENERALIDADES</b>	21
<b>1.1. Medio poroso</b>	21
1.1.1. Porosidad	21
1.1.1.1. Porosidad absoluta	21
1.1.1.2. Porosidad efectiva	22
1.1.1.3. Porosidad primaria	22
1.1.1.3.1. Porosidad intergranular	23
1.1.1.3.2. Porosidad intraparticular	23
1.1.1.3.3. Porosidad intercrystalina	23
1.1.1.4. Porosidad secundaria	24
1.1.1.4.1. Porosidad fenestral	24
1.1.1.4.2. Porosidad vugular	24
1.1.1.4.3. Porosidad de fracturas y fisuras	24
1.1.2. Permeabilidad	25
1.1.2.1. Permeabilidad absoluta	25
1.1.2.2. Permeabilidad efectiva a un fluido	25
1.1.2.3. Permeabilidad relativa a un fluido	25
1.1.3. Energías y fuerzas del yacimiento	26
1.1.3.1. Tensión superficial (TS) e interfacial (TIF)	27
1.1.3.1.1. Efecto de presión-temperatura sobre la TIF y TS	29
1.1.3.2. Fuerzas capilares	30
1.1.3.3. Presión capilar	31
1.1.3.3.1. Dependencia de la presión capilar sobre la roca y las propiedades de los fluidos	36
1.1.3.3.2. Presión capilar e historia de saturación	37
1.1.3.3.3. Curvas de presión capilar	49
1.1.3.3.4. Histéresis capilar	41
<b>1.2. Fluidos del yacimiento</b>	42
1.2.1. El petróleo	43
1.2.2. Propiedades de los aceites	44
1.2.2.1. Composición de los aceites	44
1.2.2.2. Densidad del aceite	44
1.2.2.3. Densidad relativa del aceite	44
1.2.2.4. Viscosidad del aceite	45
1.2.3. Salmuera de formación	46
1.2.3.1. Compresibilidad	49
1.2.3.2. Solubilidad del gas	49
1.2.3.3. Viscosidad	51

<b>1.3. Daño a la formación</b>	52
1.3.1. Origen del daño a la formación	53
1.3.2. Factores, problemas y mecanismos del daño en la formación	54
1.3.3. Mecanismos que gobiernan el daño en una formación	55
1.3.3.1. Reducción de la permeabilidad absoluta de la formación	55
1.3.3.2. Reducción de la permeabilidad relativa a los fluidos de la formación	56
1.3.3.3. Alteración de la viscosidad de los fluidos del yacimiento	56
1.3.4. Formación del daño por depositación orgánica	57
1.3.4.1. Características de los aceites asfálticos	59
1.3.4.2. Mecanismos de depositación de orgánicos pesados	63
<b>1.4. Recuperación mejorada de aceite</b>	68
1.4.1. Criterios de selección para un proceso EOR	69
1.4.2. Recuperación química	71
<b>CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO</b>	73
<b>2.1. Ángulo de contacto</b>	73
2.1.1. Definiciones	73
<b>2.2. Estado del Arte</b>	75
<b>2.3. Métodos de medición del ángulo de contacto</b>	82
2.3.1. Método de la placa inclinada	82
2.3.2. Método gravitacional de Wilhelmy	82
2.3.3. Método de la elevación capilar	83
2.3.4. Método de la varilla vertical	85
2.3.5. Método del cilindro	85
<b>2.4. Medición del ángulo de contacto</b>	87
2.4.1. Método de la gota adherida (caso estudio)	87
2.4.2. Factores que afectan la medición del ángulo de contacto en el sistema roca-fluido	89
2.4.2.1. Efecto de la rugosidad, heterogeneidad e inmovilidad de la superficie	89
2.4.2.2. Efecto del volumen de la gota de aceite y la salinidad del agua saturante	91
2.4.2.3. Efecto del líquido saturando la roca	94
2.4.2.4. Efecto del número ácido	95
2.4.2.5. Efecto de la temperatura del baño de líquido	96
2.4.2.6. Efecto de la viscosidad del baño líquido	97
<b>CAPÍTULO 3. MOJABILIDAD</b>	99
<b>3.1. Conceptos fundamentales</b>	99
3.1.1. Mojabilidad	99
3.1.1.1. Mojabilidad por agua	100
3.1.1.2. Mojabilidad intermedia	100
3.1.1.3. Mojabilidad fraccional	100
3.1.1.4. Mojabilidad por aceite	101
3.1.1.5. Mojabilidad mixta	101
<b>3.2. Importancia práctica de la mojabilidad</b>	102
<b>3.3. Medición indirecta de la mojabilidad</b>	103
3.3.1 Métodos cuantitativos	104

3.3.1.1. Método de Amott	104
3.3.1.2. Método USBM	105
3.3.1.3. Método del ángulo de contacto	106
3.3.1.4. Método combinado de Amott-USBM	106
3.3.2. Métodos cualitativos	107
3.3.2.1. Método de imbibición	107
3.3.2.2. Examinación microscópica	108
3.3.2.3. Método de flotación	108
3.3.2.4. Método del portaobjeto	109
3.3.2.5. Método de permeabilidad relativa	109
3.3.2.6. Método de la relación permeabilidad/saturación	110
3.3.2.7. Método de capilarimetría	110
3.3.2.8. Desplazamiento de la presión capilar	111
3.3.2.9. Registro de yacimiento	111
3.3.2.10. Relajación núcleo magnética	112
3.3.2.11. Método de adsorción de tinta	112
3.3.2.12. Medición de la mojabilidad mixta	113
<b>3.4. Efecto de la mojabilidad sobre la recuperación de aceite</b>	113
3.4.1. Importancia de la mojabilidad en EOR	114
<b>3.5. Alteración de mojabilidad</b>	114
<b>3.6. Evaluación de la mojabilidad (Aspectos fundamentales)</b>	115
3.6.1. Modelo desarrollado para una mojabilidad mixta	115
3.6.2. Estabilidad de la película de agua	116
3.6.3. Factores que afectan la mojabilidad de la roca (Interacciones COBR)	117
3.6.3.1. Componentes de superficie activa del aceite crudo	118
3.6.3.1.1. Ácidos y bases	118
3.6.3.1.2. Resinas y asfaltenos	119
3.6.3.2. Alteración de mojabilidad por el tipo de superficie mineral	121
3.6.3.3. Adsorción del aceite (Mecanismos de interacción)	122
3.6.3.3.1. Interacciones polares	122
3.6.3.3.2. Superficie de precipitación	123
3.6.3.3.3. Interacciones ácido/base	124
3.6.3.3.4. Enlace iónico	124
3.6.3.4. Efecto de la composición química de la salmuera	125
3.6.3.5. Efecto de los tenso-activos	126
3.6.3.5.1. Adsorción de tenso-activos	127
3.6.3.5.2. Alteración de la mojabilidad por surfactantes catiónicos (formación de iones pares)	128
3.6.3.5.3. Alteración de la mojabilidad por surfactantes aniónicos (formación de una bicapa)	129
3.6.3.6. Efectos de la temperatura y presión	130
3.6.3.7. Efecto de la profundidad del yacimiento	130
3.6.4. Adhesión	132
3.6.5. Adsorción	134
<b>CAPÍTULO 4. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS</b>	136
<b>4.1. Caracterización de las rocas de yacimiento</b>	136
4.1.1. Difracción de rayos X	136
4.1.2. Fluorescencia de rayos X	136

4.1.3. Taladro corta-tapones	137
4.1.4. Dispositivo de corte y pulido de placas de rocas	137
4.1.5. Sistema de extracción Soxhlet	138
4.1.6. Poropermeámetro	139
<b>4.2. Caracterización de los fluidos</b>	<b>140</b>
4.2.1. Medidor de la densidad	140
4.2.2. Método ASTM D D891-95 para la densidad API	140
4.2.3. Cromatografía de gases	141
4.2.4. Métodos para determinar el contenido de asfaltenos en el crudo	141
4.2.5. Cromatografía de líquidos de alta resolución	142
4.2.6. Viscosimetría electromagnética a fuerza constante	143
<b>4.3. Descripción del equipo para la medición del ángulo de contacto</b>	<b>144</b>
4.3.1. Principio de operación	145
4.3.2. Métodos para evaluar el ángulo de contacto	147
4.3.2.1. Método de la Tangente 1	147
4.3.2.2. Método de la Tangente 2	147
4.3.2.3. Método de la Altura/Anchura (H/W-Method)	147
4.3.2.4. Método de Young-Laplace (Sessile Drop Fitting)	147
4.3.2.5. Método del segmento circular	148
4.3.3. Periféricos/Accesorios	148
4.3.4. Procedimiento para la medición del ángulo de contacto	149
4.3.4.1. Medición rápida del ángulo de contacto de un líquido sobre un sólido	149
4.3.4.2. Procedimiento básico de medición de un ángulo de contacto de una gota/burbuja	152
4.3.4.2.1. Preparación para la medición	152
4.3.4.2.2. Grabación de una gota	152
4.3.4.2.2.1. Inicio de la medición	152
4.3.4.2.2.2. Ajuste del tipo de gota	153
4.3.4.2.2.3. Imagen de la gota	154
4.3.4.2.2.4. Enfoque de la gota	154
4.3.4.2.2.5. Grabación de una imagen	155
4.3.4.2.2.6. Almacenamiento de una imagen	155
4.3.4.2.3. Evaluación del contorno de una gota	155
4.3.4.2.3.1. Determinación de la línea base	155
4.3.4.2.3.2. Determinación del ángulo de contacto	156
4.3.4.3. Ajustes Básicos	157
4.3.4.3.1. Aspectos generales	158
4.3.4.3.2. Medición del ángulo de contacto	159
4.3.4.3.3. FG-Ventana específica	159
4.3.4.3.4. Información de la gota	160
4.3.4.3.5. Extracción del perfil	160
4.3.4.4. Fijar de parámetros	161
4.3.4.4.1. Parámetros generales	161
4.3.4.4.2. Parámetros avanzados	162
4.3.4.5. Generación de una imagen óptima de la gota	163
4.3.4.5.1. Tamaño de la Imagen	163
4.3.4.5.2. Iluminación	164
4.3.4.5.3. Reflejos	164
4.3.4.5.4. Imagen Contrastada	165

4.3.4.5.5. Imagen Óptima	165
4.3.4.5.6. Casos Especiales	166
4.3.4.5.6.1. Aguja en la gota	166
4.3.4.5.6.2. Ángulo de Contacto muy pequeño	166
4.3.4.5.6.3. Imagen de gota no reflejada	167
4.3.4.5.6.4. Superficie de muestra dispareja	167
4.3.4.6. Grabación y evaluación de secuencias de video	168
4.3.4.6.1. Ajustes para grabar y evaluar un video	168
4.3.4.6.1.1. Grabación de parámetros	168
4.3.4.6.1.2. Inicio de la grabación	170
4.3.4.6.1.3. Reproducción y evaluación	171
4.3.4.6.2. Grabación de un video	172
4.3.4.6.2.1. Inicio manual de una video-grabación	172
4.3.4.6.2.2. Comienzo de la grabación de un video mediante la función de activación	172
4.3.4.6.2.2.1. Posicionamiento del nivel de disparo línea/pixel	172
4.3.4.6.2.3. Detener la grabación del video	173
4.3.4.6.3. Reproducción y evaluación de un video	173
4.3.4.6.3.1. Reproducción de un video	173
4.3.4.6.3.2. Evaluación de un video	174
4.3.4.6.3.2.1. Evaluación del video completo	175
4.3.4.6.3.2.2. Evaluación de una sección de video	175
4.3.4.6.3.2.3. Control de la evaluación	175
4.3.4.7. Presentación de resultados	176
4.3.4.7.1. Presentación en tabla	176
4.3.4.7.1.1. Crear una nueva ventana de resultados	176
4.3.4.7.1.2. Abrir una ventana de resultados	176
4.3.4.7.1.3. Almacenamiento de resultados	177
4.3.4.7.1.4. Detalles de la medición	177
4.3.4.7.1.5. Edición de entradas	177
4.3.4.7.1.6. Borrar una línea	177
4.3.4.7.1.7. Transferencia de datos	177
4.3.4.7.1.8. Parámetros opcionales	177
4.3.4.7.1.9. Resultados en gráfico	178
4.3.4.7.1.10. Impresión de resultados	178
4.3.4.7.2. Gráficos	178
4.3.4.7.2.1. Opciones de archivo	179
4.3.4.7.2.2. Editar una gráfica	179
4.3.4.7.2.3. Ajustes	179
4.3.5. Ventajas y limitaciones del equipo Krüss G10	180
<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>182</b>
<b>5.1. Datos del pozo estudio</b>	<b>182</b>
<b>5.2. Caracterización de las rocas de yacimiento</b>	<b>183</b>
5.2.1. Composición química elemental y mineralógica	183
5.2.2. Tamaños de los tapones de muestra de roca	185
5.2.3. Preparación de las muestra de roca	185
5.2.4. Porosidad y permeabilidad de las rocas de yacimiento	185
5.2.5. Tamaño y forma de las placas de roca	186
<b>5.3. Caracterización las fluidos de yacimiento</b>	<b>186</b>

5.3.1. Densidad, °API e isobaras de viscosidad	187
5.3.2. Análisis de la composición	190
5.3.3. Contenido de asfaltenos	190
5.3.4. Análisis SARA	191
5.3.5. Número ácido y básico	192
<b>5.4. Mediciones del ángulo de contacto en sistemas roca-fluido</b>	192
<b>5.4.1. Ángulo de contacto en la interfase sólido-líquido-gas</b>	193
5.4.1.1. Placas limpias de caliza Bedford	193
5.4.1.2. Placas limpias de dolomía	196
5.4.1.3. Placas de caliza Bedford saturadas con crudo ligero a p y T	198
5.4.1.4. Placas de dolomía saturadas con crudo ligero a p y T	200
5.4.1.5. Comparación del $\theta$ de placas limpias y saturadas con CL a p y T	202
5.4.1.6. Placas de caliza Bedford tratadas con PQ (DF, D21, D23 y MOAT)	204
5.4.1.6.1. Concentración de 1000 ppm	205
5.4.1.6.2. Concentración de 10,000 ppm	207
5.4.1.7. Placas de dolomía tratadas con PQ (DF, D21, D23 y MOAT)	209
5.4.1.7.1. Concentración de 1000 ppm	209
5.4.1.7.2. Concentración de 10,000 ppm	211
5.4.1.8. Placas de caliza Bedford tratadas con asfaltenos	212
5.4.1.8.1. Concentración de 10,000 ppm	213
5.4.1.8.2. Concentración de 30,000 ppm	214
5.4.1.9. Placas de dolomía tratadas con asfaltenos	216
5.4.1.9.1. Concentración de 10,000 ppm	216
5.4.1.9.2. Concentración de 30,000 ppm	217
<b>5.4.2. Ángulo de contacto en la interfase sólido-líquido-líquido</b>	219
5.4.2.1. Placas de caliza Bedford tratadas con asfaltenos	219
5.4.2.1.1. Concentración de 10,000 ppm	219
5.4.2.1.2. Concentración de 30,000 ppm	220
5.4.2.2. Placas de dolomía tratadas con asfaltenos	220
5.4.2.2.1. Concentración de 10,000 ppm	220
5.4.2.2.2. Concentración de 30,000 ppm	221
5.4.2.3. Placa de caliza Bedford limpia	221
5.4.2.3.1. Tratamiento con D23 en n-heptano	222
5.4.2.3.2. Placa de caliza Bedford tratada con crudo ligero	222
5.4.2.3.2.1. Tratamiento con D23 en tolueno	222
5.4.2.4. Placas de dolomía limpias	223
5.4.2.4.1. Tratamiento con D23 en n-heptano	223
5.4.2.4.2. Tratamiento con D23 en tolueno	224
<b>CONCLUSIONES</b>	227
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	232



La mayoría de los campos petroleros de México se encuentran en su etapa de madurez. Por tal motivo, los yacimientos pierden continuamente presión y se necesitan nuevas técnicas que ayuden a extraer el petróleo remanente. Dentro de todas estas técnicas, la utilización de productos químicos ha sido muy poco estudiada debido a los altos costos ya que existen otras más rentables. El uso de estos productos tiene múltiples ventajas, en este trabajo son estudiadas dos: (1) la elaboración y utilización de productos tenso-activos que ayuden en la remediación y control del daño a la formación, producido por la depositación de materia orgánica; (2) la elaboración de productos tenso-activos que ayuden en la recuperación mejorada de aceite.

Las parafinas, asfaltenos, y resinas son las fuentes típicas de depositación orgánica en los pozos, en las tuberías, así como en la formación productora, durante el proceso de producción. La depositación orgánica reduce la eficiencia de flujo y eventualmente obstruye las trayectorias de flujo completamente. El control y la remediación del daño a la formación se encuentran entre los asuntos más importantes a ser resueltos para la explotación eficiente de los yacimientos petroleros. El diseñar ciertos químicos o procedimientos de tratamiento para el control y la remediación del daño asimismo para inyectarlos en un yacimiento es tanto una ciencia, como un arte. Una ventaja que ofrecerían estos tratamientos, es que los productos químicos elaborados puedan ser capaces de modificar tanto el daño como la mojabilidad de un yacimiento para obtener una mayor producción de aceite.

Para entender lo dicho anteriormente, el primer capítulo de esta tesis está enfocado en presentar los aspectos generales de la ingeniería de yacimientos, así como, las generalidades de lo que es el daño a la formación por depositación orgánica, y los criterios de selección de las técnicas de recuperación mejorada.

Frecuentemente, el estudio de una formación se hace investigando y sometiendo muestras del núcleo del yacimiento a condiciones de flujo en el laboratorio cercanas a las condiciones in situ. Todo proyecto dentro de la industria petrolera cuyo objetivo principal es el recuperar la mayor cantidad de aceite al menor costo posible, tiene que ser evaluado siempre a escala de laboratorio. Las operaciones en el campo cuestan mucho dinero por lo que una mala interpretación de los datos causa pérdidas millonarias.

La evaluación de una roca de yacimiento es una tarea muy extensiva que requiere de un esfuerzo multidisciplinario. En este aspecto, la comprensión de la mojabilidad de una formación es crucial para optimizar la recuperación del petróleo. El hecho de que una roca sea mojada por aceite o por agua, incide en numerosos aspectos del desempeño del yacimiento. Suponer que una formación es mojada por agua, cuando en realidad no lo es, puede ocasionar daños irreversibles en el yacimiento.



Para medir la mojabilidad de una roca existen numerosos métodos, uno de los más representativos es el de la medición del ángulo de contacto; la medición de un ángulo de contacto demuestra de manera cuantitativa el grado de mojabilidad de una roca y su ventaja radica en que, para determinarla, sólo se necesitan pequeñas placas de roca de cualquier parte de un yacimiento. Es por eso que en el capítulo dos se describen las técnicas experimentales y la descripción de los trabajos que se han llevado a cabo para la medición del ángulo de contacto sobre superficies limpias y pulidas, así como, el efecto que sufre este mediante el cambio de cualquier parámetro cuando es medido en una interfase sólido-líquido-gas o sólido-líquido-líquido. Cabe mencionar que el tema principal de esta tesis está basado en la medición del ángulo de contacto, por consiguiente, este tema es de especial relevancia dentro de nuestro trabajo.

No obstante, las rocas de un yacimiento son estructuras complejas, que a menudo comprenden una diversidad de tipos de minerales. Cada mineral puede tener una mojabilidad diferente, lo que hace que el carácter de la mojabilidad de la roca compuesta sea difícil de determinar y que ésta dependa de múltiples factores. Además, a estos factores que alteran la mojabilidad, se les suma la diversidad de propiedades que tiene el aceite crudo y el agua de formación que existe en un yacimiento. Por tales razones, en el capítulo tres se describen los aspectos fundamentales relacionados con la mojabilidad a nivel de laboratorio, asimismo se presentan los factores que la alteran.

Como se dijo anteriormente, los escenarios planeados para las aplicaciones de campo son simulados en el laboratorio bajo condiciones controladas midiendo las respuestas de las muestras del núcleo y de los fluidos a estas condiciones. En consecuencia, en el cuarto capítulo se describen los equipos como los procedimientos utilizados para caracterizar el medio poroso, los fluidos del yacimiento y el sistema roca-fluido. Todo esto es con la finalidad de lograr las condiciones de medición óptimas que se necesitan dentro del laboratorio para medir el grado de mojabilidad, mediante el ángulo de contacto, de las rocas utilizadas en este experimento.

Las pruebas llevadas a cabo dieron como resultado datos valiosos así como una nueva percepción de las reacciones que experimentan las muestras del núcleo para las condiciones establecidas y los efectos producidos en la alteración de sus propiedades. Esto, por lo tanto, provee una valiosa herramienta para la rápida revisión y selección de los diferentes escenarios alternativos, optimiza de igual forma las aplicaciones que evitan, minimizan o mejoran los problemas de una formación productora. En conclusión, en el capítulo 5 se presentan los datos obtenidos mediante la evaluación de los ángulos de contacto medidos en dos etapas que se encuentran en función del tiempo. La primera etapa fue hecha en la interfase sólido-líquido-gas mientras que la segunda fue hecha en la interfase sólido-líquido-líquido.

Todos los experimentos realizados, durante la elaboración de esta tesis, representan los cambios de mojabilidad que sufrieron las rocas manipuladas por medio de la medición del ángulo de contacto, sirviendo como base experimental para la elección de un producto químico tenso-activo que ayude a

cambiar el comportamiento de mojabilidad de dichas rocas (a nivel laboratorio) en base a los siguientes objetivos: (1) el remediar y controlar el daño producido por la depositación de materia orgánica en el yacimiento e instalaciones sub y superficiales y; (2) el poder seleccionar el mejor producto tenso-activo, como una técnica de recuperación mejorada, que al ser inyectado en la formación productora refleje una mayor producción de aceite.

Hoy en día los hidrocarburos siguen jugando un papel fundamental en la economía mundial. Además al día de hoy, las energías alternas a los hidrocarburos aún no son una solución económicamente factible para satisfacer los requerimientos de energía del mundo. Es importante enfatizar que la incorporación de reservas y la producción de los hidrocarburos fáciles llegaron a su fin, tanto a nivel mundial como en México. Debido a la disminución de nuestras reservas es necesario implementar nuevas tecnologías en la industria del petróleo.

La comprensión de la mojabilidad de la formación es crucial para optimizar la recuperación del petróleo. El hecho de que una roca sea mojable por aceite o por agua, incide en numerosos aspectos del desempeño del yacimiento, particularmente en las técnicas de inyección de agua y recuperación mejorada del aceite. Suponer que una formación es mojable por agua, cuando en realidad no lo es, puede ocasionar daños irreversibles en el yacimiento.

Dado que el impacto de la mojabilidad se extiende de la escala de los poros a la escala de yacimiento, la mojabilidad puede afectar la rentabilidad de los proyectos. A través de los parámetros  $S_{wi}$  y  $S_{or}$ , la mojabilidad incide en la recuperación de petróleo, uno de los aspectos más importantes del negocio de exploración y producción E&P.

Debido a que en un yacimiento fluyen múltiples fases, es importante comprender la mojabilidad de la roca del yacimiento la cual juega un rol importante en la recuperación del aceite. No obstante, incluso durante la recuperación primaria, la mojabilidad incide en la productividad y en la recuperación del petróleo.

Diferentes métodos de la evaluación de mojabilidad han sido desarrollados, basados en características observables en la interacción del agua, aceite y la roca. En la actualidad se describen tres métodos cuantitativos para la evaluación de la mojabilidad; el método de Amott, medición del ángulo de contacto y el método U. S. Bureau of Mines (USBM). Así como también los métodos cualitativos; Método de imbibición, examinación microscópica, flotación, método del portaobjeto, curvas de permeabilidad relativa, método de capilarimetría, desplazamiento de presión capilar, relación de permeabilidad/saturación, registros de yacimiento, resonancia núcleo magnético y el método de absorción de tinta.

La medición fundamental de la mojabilidad es un ángulo de contacto entre dos fluidos los cuales parcialmente mojan una superficie sólida, el ángulo de contacto mide la mojabilidad de una superficie específica. Es el mejor método de medición, además es también usado para determinar si un aceite crudo puede alterar la mojabilidad y para determinar los efectos de la temperatura, presión, y química de la salmuera sobre la mojabilidad.

Unos de los factores que influyen en la disminución de la productividad de un yacimiento es el daño a la formación el cual puede ser causado por procesos simples o complejos, presentándose en cualquiera de las etapas de la vida de un pozo. Durante el proceso natural de la producción de los pozos, puede originarse el daño, al alterarse las características originales de los fluidos del yacimiento o la de los minerales que constituyen la roca. El daño a la formación puede ser causado por la migración de finos, la acumulación de incrustaciones, la acumulación de parafinas, asfaltenos u otros materiales orgánicos, o la acumulación combinada de material orgánico e inorgánico.

Los componentes polares en el aceite, especialmente las fracciones pesadas como los asfaltenos y las resinas, son las que exhiben una superficie activa e influencia mojable. Se creó que estos surfactantes naturales son los componentes polares que contienen oxígeno, nitrógeno y/o sulfuro, y son usualmente ácidos y básicos. La composición del aceite crudo es crucial para la alteración de la mojabilidad. Los componentes polares presentes en el aceite crudo, especialmente en los asfaltenos pesados y en las fracciones de resina, son aquellos que exhiben actividad superficial e influyen la mojabilidad.

Dado que sólo aproximadamente la tercera parte del aceite original de un yacimiento es recuperado mediante procesos de recuperación primaria y secundaria, quedando dos de esas terceras partes de aceite atrapadas en el yacimiento como aceite residual, es necesaria la aplicación de métodos de recuperación mejorada como lo es la aplicación de productos tenso – activos los cuales influyen directamente en el mejoramiento de la producción del pozo, en donde su éxito depende del conocimiento de las condiciones de este. En consecuencia es necesario conocer con precisión los parámetros que controlan la productividad de los hidrocarburos antes de decidir si es conveniente o no el realizar la inyección de productos tenso-activos.

## **OBJETIVO y ALCANCE**

Caracterizar los fluidos del yacimiento, así como la roca productora de petróleo para la evaluación del desempeño de tenso-activos en el cambio de la mojabilidad de la roca mediante la medición del ángulo de contacto.

Caracterización de los fluidos del yacimiento: análisis de la composición, análisis SARA, contenidos de asfaltenos, medición de la densidad, °API, isoterma de viscosidad.

Caracterización de la roca del yacimiento: composición elemental y mineralógica, limpieza y lavado de placas de roca pulidas, medición de la porosidad efectiva y permeabilidad absoluta, tratamiento de las placas de roca con solución de asfaleno y productos químicos a una concentración determinada.

Caracterización del sistema roca-fluido: medición del ángulo de contacto en función del tiempo para evaluar el desempeño de los productos químicos inhibidores/dispersantes de asfaltenos en el medio poroso.

## **1. GENERALIDADES**

### **1.1. MEDIO POROSO**

Un medio poroso consiste de una matriz con una gran cantidad de poros y gargantas de poros microscópicas que pueden suponerse como tubos estrechos por los cuales un fluido puede fluir (Ortega, 2003 y 2004). De acuerdo a Bear (1972) es posible definir a un medio poroso de la siguiente manera:

- a) Una porción del espacio ocupada por materia heterogénea o de múltiples fases. Por lo menos una de las fases que conforman esta materia no es sólida; pueden ser fases sólidas o líquidas. La fase sólida es llamada matriz sólida; ese espacio dentro del campo del medio poroso que no es parte de la matriz sólida es llamado espacio vacío (o espacio de poro).
- b) La fase sólida debe estar distribuida a través del medio poroso dentro del campo ocupado por el medio; esta fase tiene que estar presente dentro de cada elemento de volumen representativo. Otra característica básica de un medio poroso es que los diversos huecos que componen el espacio vacío son relativamente estrechos.
- c) Al menos algunos de los poros que conforman el espacio poroso deben estar interconectados. El espacio de poro interconectado es llamado espacio de poro efectivo.

Es importante mencionar que es bastante complicado establecer una definición exacta que sea lo suficientemente general para ser aplicada a la amplia variedad de medios porosos existentes (Rideal, 1958). A algunas de las características del medio poroso pueden asignárseles valores numéricos, a otras, principalmente las relacionadas con la geometría de las superficies del sólido no se pueden asignar tales valores (Bear, 1972).

#### **1.1.1. Porosidad ( $\Phi$ )**

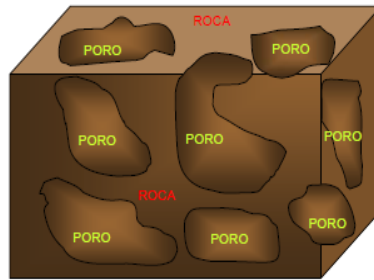
Es la fracción del volumen de la roca que es ocupada por los poros (**Figura 1.1**). La porosidad se expresa en fracción, pero también es común expresarla en porcentaje (ecuación 1.1):

$$\Phi = \frac{V_p}{V_b} \dots\dots\dots (1.1)$$

Donde:  
 $\Phi$  = porosidad

$V_p$ : volumen de poros del medio poroso.

$V_b$ : Volumen total del medio poroso.



**Figura 1.1.** Esquema del espacio poroso.

La porosidad puede obtenerse directamente a partir de análisis de núcleos en el laboratorio o indirectamente, a partir de la interpretación de registros geofísicos (sónico, densidad y neutrón), pero la porosidad que se obtiene con registros geofísicos es un aproximado de la porosidad total.

### 1.1.1.1. Porosidad Absoluta

También llamada total ( $\Phi_t$ ), es el volumen total de espacios, llámese poros, canales, fisuras o cavernas, comunicadas o no, que existen entre los elementos minerales de la roca, relacionados al volumen bruto de la roca (ecuación 1.2).

$$\Phi_t = \frac{V_{pt}}{V_{pr}} \dots\dots\dots (1.2)$$

Donde:

$V_{pt}$  es el volumen total de espacios vacíos

$V_r$  es el volumen total de roca, por lo que la porosidad absoluta se expresar como la ecuación 1.3:

$$\Phi_t = \Phi_1 + \Phi_2 \dots\dots\dots (1.3)$$

Donde:

$\Phi_t$  es la porosidad total

$\Phi_1$  es la porosidad primaria

$\Phi_2$  es la porosidad secundaria.

### 1.1.1.2. Porosidad Efectiva

Es el porcentaje de espacio poroso intercomunicado con respecto al volumen total de la roca. Por consiguiente, es una indicación de la conductividad de fluidos. La porosidad efectiva es una función de muchos factores litológicos. Los más importantes son: tamaño de los granos, empaque de los granos, cementación, cantidad y clases de arcilla, etc

Para rocas con porosidad intergranular, tales como arenas, la porosidad efectiva se acerca mucho a la porosidad total, sin embargo para rocas altamente cementadas o rocas con vórgulos, tales como caliza, hay mucha variación entre la porosidad efectiva y la total. En lutitas, la porosidad total puede acercarse al 40% pero la porosidad efectiva es usualmente menor al 2%. En general, la porosidad en rocas no fracturadas está en el rango de 5 a 30% y en la mayoría de los casos la porosidad no es menor del 20%.

### **1.1.1.3. Porosidad primaria**

También es conocida como intergranular, depende en gran parte de las características de empaquetamiento de los granos o clastos y de la variación en la forma y tamaño de los granos, inherente al origen de la roca misma. Es el resultado de los procesos originales de formación del medio poroso tales como depositación, compactación, recristalización, etc. Por lo general se conocen tres principales tipos:

#### **1.1.1.3.1. Porosidad intergranular**

Esta porosidad ocurre entre los espacios de los granos. Esta es una porosidad importante ya que existe inicialmente en todas las rocas sedimentarias. La porosidad intergranular se reduce progresivamente por la diagénesis, pero es el tipo de porosidad dominante en areniscas (**Figura 1.2a** y **1.2b**).



**Figura 1.2a.** Arena bien clasificada. **Figura 1.2b.** Arena escasamente clasificada.

#### **1.1.1.3.2. Porosidad intrapartícula**

Este tipo de porosidad particularmente se encuentra en sedimentos carbonatados, con restos fósiles, encontrándose la porosidad dentro de los granos o detritos.

#### **1.1.1.3.3. Porosidad intercrystalina**

Ocurre entre los cristales individuales de una roca cristalina, es del tipo de porosidad en rocas ígneas y metamórficas, sin embargo, ésta es una característica de los carbonatos, los cuales han sufrido la cristalización, particularmente en dolomías recristalizadas.

#### **1.1.1.4. Porosidad secundaria**



Se debe a procesos posteriores que experimenta el mismo medio poroso, (disolución de material calcáreo, principalmente por corrientes subterráneas, fracturamiento, dolomitización, etc) después de que los sedimentos han sido convertidos en roca. La porosidad secundaria o de post-depósito, es más diversa en morfología y su génesis es más compleja que la primaria, teniéndose los principales tipos:

#### **1.1.1.4.1. Porosidad fenestral**

Típica de carbonatos, esto ocurre en fragmentos de arenas carbonatadas, donde se gradúa en porosidad primaria, pero es más característico en lodos con pellets, laminas de alga y lodos homogéneos de origen intermarea y lagunar. La deshidratación contemporánea, litificación y la generación de gas biogénico, puede causar laminación y generar poros fenestrales sub-horizontales, entre las láminas.

#### **1.1.1.4.2. Porosidad vugular**

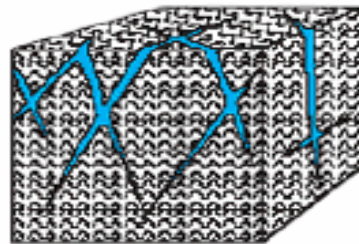
Los vúgulos son de tipo secundario, formados por disolución, encontrándose entre los carbonatos. Dicha disolución se lleva a cabo por las corrientes subterráneas de agua, disolviendo la roca y originando los vúgulos.

#### **1.1.1.4.3. Porosidad de fracturas y fisuras**

Se origina en rocas duras y quebradizas. Las fracturas pueden permanecer abiertas después de su formación, por lo que da lugar a la porosidad de fracturas. Este tipo de porosidad caracteriza a las rocas compactas y es, por consiguiente, formada después de las otras variedades de porosidad. Su origen puede deberse principalmente a las siguientes causas: plegamientos, fallas, o tectonismo. Las fracturas son sumamente importantes, aunque no tienen gran influencia en el aumento de porosidad de la roca pero sí en el aumento de su permeabilidad (ver **Figura 1.3a, b**).



**Figura 1.3a.** Cavernas en calcita.



**Figura 1.3b.** Granito fracturado.

### 1.1.2. Permeabilidad (K)

Es una propiedad del medio poroso y es la medida de la capacidad de un medio para permitir el flujo de fluidos a través de él. La unidad de la permeabilidad es el Darcy. Un Darcy es la permeabilidad de un medio poroso si a través de él fluye un solo fluido de 1 cp de viscosidad, a un gasto de 1 cm<sup>3</sup>/s, a través de un área de 1 cm<sup>2</sup> y con un gradiente de presión de 1 atm/cm.

En estudios de yacimientos petroleros se consideran varios tipos de permeabilidad, siendo cinco de ellos los siguientes:

#### 1.1.2.1. Permeabilidad absoluta (k<sub>a</sub>)

Es la propiedad del medio que permite el paso de un fluido, cuando éste lo satura al 100%. Esta permeabilidad depende exclusivamente de las características físicas de la estructura porosa.

#### 1.1.2.2. Permeabilidad efectiva a un fluido (K<sub>ef</sub>)

La permeabilidad efectiva a un fluido es la permeabilidad del medio a ese fluido cuando su saturación es menor del 100% (ecuación 1.4).

$$K_{ef} = \frac{q\mu L}{A\Delta P}, \text{ si } S_f < 100\% \quad \dots\dots\dots$$

(1.4)

Se pueden tener diversos tipos de permeabilidad efectiva: permeabilidad efectiva al gas (k<sub>eg</sub>), permeabilidad efectiva al aceite (k<sub>eo</sub>) y permeabilidad efectiva al agua (k<sub>ew</sub>).

#### 1.1.2.3. Permeabilidad relativa a un fluido (K<sub>rf</sub>)

Es la relación de la permeabilidad efectiva a tal fluido entre la permeabilidad absoluta o la permeabilidad al líquido del medio poroso (ecuación 1.5).

$$K_{rf} = \frac{K_{ef}}{K_a} \quad \dots\dots\dots$$

(1.5)

Se tiene permeabilidad relativa al gas, permeabilidad relativa al aceite y permeabilidad relativa al agua, las cuales son (ecuación 1.5.1, 1.5.2 y 1.5.3):

$$K_{rg} = \frac{K_{eg}}{K_a} \quad \dots\dots\dots$$

(1.5.1)

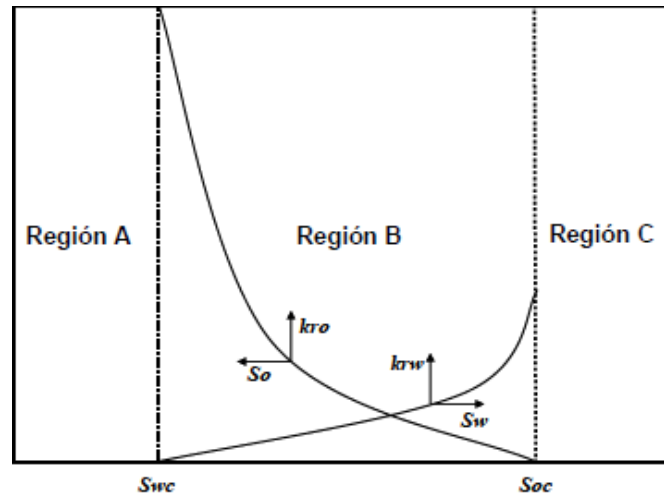
$$K_{ro} = \frac{K_{eo}}{K_a} \quad \dots\dots\dots$$

(1.5.2)

$$K_{rw} = \frac{K_{ew}}{K_a} \dots\dots\dots$$

(1.5.3)

La permeabilidad relativa depende de las características tanto del medio poroso como de los fluidos que lo saturan, así como del grado de saturación de los fluidos. Este tipo de permeabilidad se expresa en por ciento o fracción de la permeabilidad absoluta y es muy común representarla en función de la saturación de algún fluido. En la **Figura 1.4** se muestra una gráfica de  $k_{rw}$  y  $k_{ro}$  contra  $S_w$



**Figura 1.4.** Gráfica de la permeabilidad relativa al aceite y al agua.

Región A: Sólo el aceite puede fluir, porque se tiene  $S_w \leq S_{wc}$

Región B: Puede fluir simultáneamente el aceite y el agua

Región C: Sólo fluirá el agua, porque se tiene  $S_o \leq S_{oc}$

Los factores que afectan la permeabilidad relativa son:

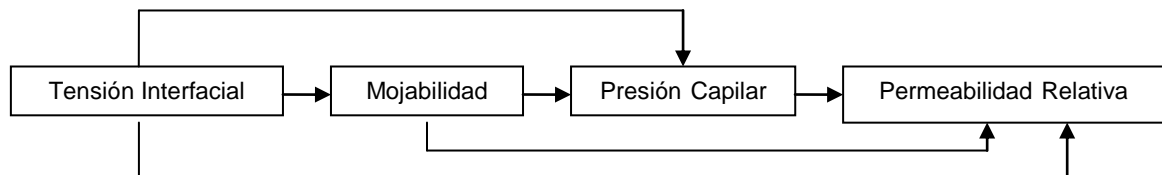
- Saturación de fluidos
- Geometría y distribución del espacio poroso
- Mojabilidad
- Historia de saturación

### 1.1.3. Energías y fuerzas del yacimiento

Cuando existe solo un fluido en un yacimiento, solo es considerada una fuerza de atracción, la que ocurre entre la roca y el fluido, este caso particular se da en los acuíferos de los yacimientos, sin embargo, cuando existen dos fluidos se activan otras fuerzas que se deben considerar, estas son las que se generan debido a los contactos:

- Fluido1 ↔ Fluido2
- Fluido1 ↔ Roca
- Fluido2 ↔ Roca

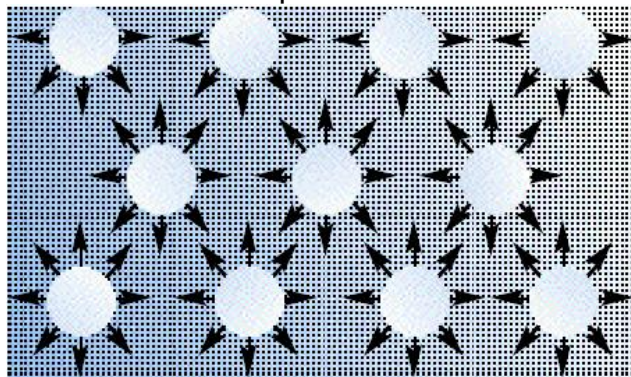
La existencia de dos o más fluidos, da origen a otras propiedades como la tensión interfacial, mojabilidad, presión capilar y la permeabilidad relativa. Estas propiedades ayudan a describir características del yacimiento. La primera propiedad a considerar es la tensión interfacial, ya que la mojabilidad depende de esta, la presión capilar depende de la tensión interfacial y la mojabilidad, mientras que la permeabilidad relativa depende de la tensión interfacial, mojabilidad y de la presión capilar, así como de algunas otras propiedades. La dependencia se puede resumir de la siguiente manera:



**Figura 1.5.** Dependencia de las energías y fuerzas que existen en el yacimiento.

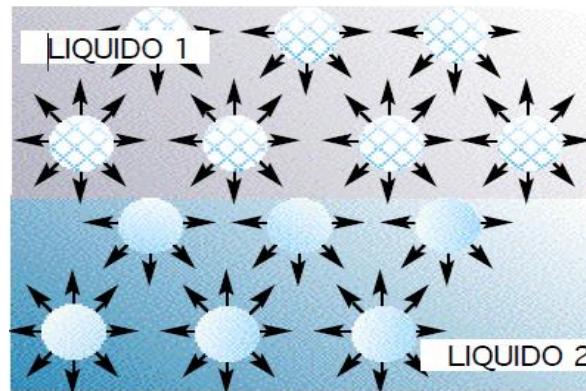
### 1.1.3.1. Tensión superficial e interfacial $\sigma$

Tensión superficial (TS): Las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas de un líquido, son de diferente magnitud dependiendo de la zona del líquido considerada. Las moléculas en el seno de un líquido están lo suficientemente cerca para que el efecto de las fuerzas de atracción sea considerable, pero tienden a equilibrarse. Por el contrario, las moléculas de la zona superficial (**Figura 1.6**) no están rodeadas completamente por otras moléculas del líquido y por lo tanto estas moléculas están desequilibradas con un efecto neto hacia el seno del líquido. Esta fuerza neta es normal a la superficie y será más baja mientras más pequeña sea dicha superficie. Es decir, para una superficie mínima se cumple una energía mínima y por lo tanto podemos decir que la superficie de un líquido tiende a contraerse y el efecto resultante de estas fuerzas de contracción es lo que da origen a la tensión superficial, permitiendo además que la superficie sea estable. Por lo tanto, se define la tensión superficial como la fuerza de atracción hacia dentro ejercida sobre las moléculas de la superficie de un líquido. Esta tensión tiene como consecuencia la contracción de la superficie.



**Figura 1.6.** Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas en el seno de un líquido y en la superficie libre.

**Tensión interfacial (TIF):** Cuando se ponen en contacto dos líquidos inmiscibles el sistema considerado estará formado por las dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas. Las moléculas de la interfase entre dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos (**Figura 1.7**). Además se tendrán también interacciones de tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión a la interfase (tensión interfacial) tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos condensados.



**Figura 1.7.** Interfase entre dos líquidos.

La tensión interfacial también se puede considerar como el trabajo por unidad de área que hay que desarrollar para desplazar las moléculas de la interfase (**Figura 1.8**).

$$\sigma_{s-ac} - \sigma_{s-ag} = \sigma_{ac-ag} \cos\theta \quad \dots\dots\dots (1.6)$$

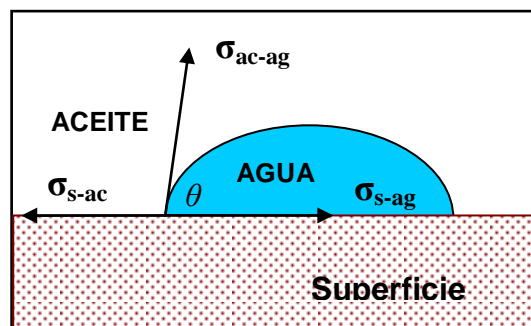
Donde:

$\sigma_{s-ac}$  = Energía interfacial entre el aceite y el sólido.

$\sigma_{s-ag}$  = Energía interfacial entre el agua y el sólido.

$\sigma_{ac-ag}$  = Energía interfacial entre el aceite y el agua.

$\theta$  = Ángulo de la interfase aceite – agua – sólido, medido a través del agua.



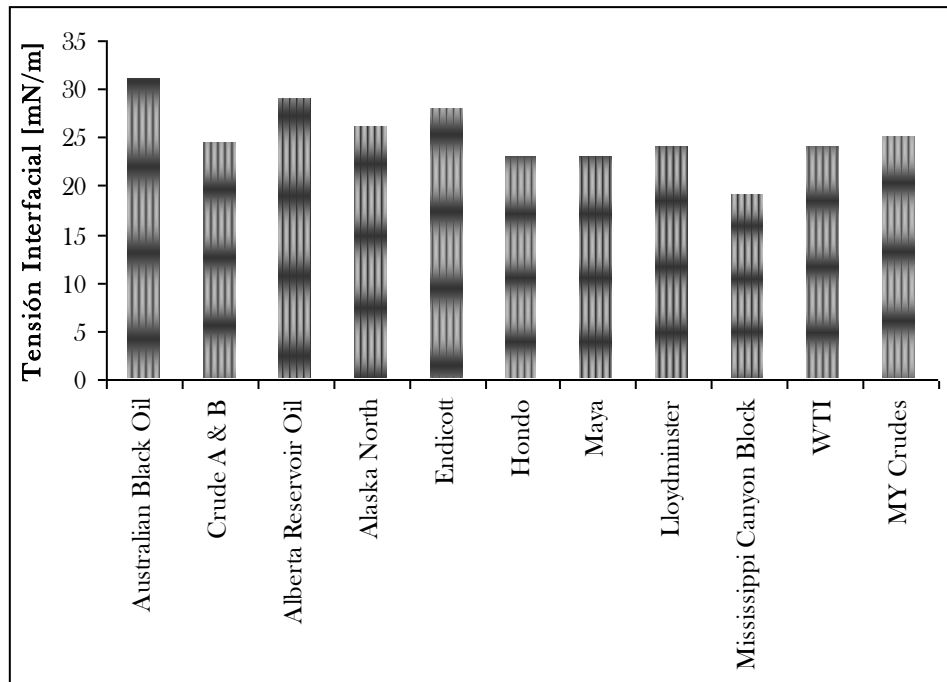
**Figura 1.8.** Tensiones en las interfases aceite-agua, sólido-aceite y, sólido agua.

### **1.1.3.1.1. Efecto de la presión - temperatura sobre la TIF y la TS**

Debido a que el gas, aceite y agua coexisten en gran variedad a altas presiones y temperaturas en los yacimientos petroleros, es importante entender el efecto de esas variables sobre la TIF o la TS. La variación de la TIF o la TS con la temperatura y la presión tiene una gran influencia en el transporte de los fluidos en un yacimiento y por lo tanto son fundamentales para entender el rol de las fuerzas interfaciales en la recuperación de aceite.

La tensión superficial generalmente decrece con un incremento en la presión y la temperatura. Conforme la temperatura se incrementa la agitación cinética de las moléculas y las tendencias de estas a volar al exterior también se incrementan, resultando en un incremento en los valores de la TS. El efecto de la presión en la TS es también algo similar al efecto de la temperatura. Cuando se considera la TS gas- líquido a altas presiones en la mayoría de los casos, la alta presión de vapor sobre la superficie de un líquido resultaría en una baja TS debido al acarreo de un gran número de moléculas de gas dentro de la superficie. Las atracciones de esas moléculas con las moléculas superficiales del líquido neutralizarían, hasta cierto punto, la atracción al interior en las moléculas de la superficie disminuyendo la TS. La alta presión del gas encima del líquido es algo análoga o equivalente a colocar un segundo líquido con una atracción más pequeña que el primero, en el lugar del gas. En otras palabras, la alta presión del gas tiende a desarrollar miscibilidad hacia el líquido acompañante reduciendo así la TS conforme la presión se incrementa.

Se ha establecido muy bien en estudios previos que los efectos de la presión y la temperatura en la TIF indican que las tendencias observadas dependen del tipo de sistemas estudiados. Este fenómeno no ha sido bien explicado y aún falta una explicación teórica. Sin embargo, considerando, los datos de la TIF aceite-salmuera presentados en la literatura se puede hacer una observación importante, por ejemplo, la mayoría de los datos de tensión interfacial parecen tener un valor promedio de 25 mN/m en una amplia variedad de presiones y temperaturas (**Figura 1.9** y **Tabla 1.1**). Por lo tanto, considerando las tendencias inconsistentes de los datos de la TIF aceite-agua con respecto a la  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$ , y los datos de la literatura, pueden ser considerados un valor promedio de 25 mN/m para la TIF como una suposición razonable si valores experimentales no están disponibles para las condiciones pertinentes de  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$ .



**Figura 1.9.** Tensión interfacial aceite-agua (salmuera) para diferentes sistemas.

**Tabla 1.1.** Tensiones interfaciales de algunos aceites de diferentes lugares.

Crudos	Tensión Interfacial [mN/m]
Australian Black Oil	35 - 25
Crude A & B	30 - 15
Alberta Reservoir Oil	30 - 25
Alaska North	30 - 20
Endicott	29 - 25
Hondo	27 - 16
Maya	29 - 14
Lloydminster	23 - 21
Mississippi Canyon Block	20 - 14
WTI	25 - 19
MY Crudes	30 - 18

### 1.1.3.2. Fuerzas capilares

El fenómeno capilar se presenta en un medio poroso cuando dos o más fluidos inmiscibles están presentes en el espacio poroso. Una diferencia en la presión a través de la interfase debido a la energía interfacial entre dos fases inmiscibles resulta en la curvatura de la interfase. La primera cosa que es notable es que cada fluido inmiscible tiene una presión que es distinta a la del otro fluido inmiscible a causa de la curvatura de las interfases. En otras palabras, cuando dos fluidos inmiscibles están en contacto, una discontinuidad en la presión existe entre los dos fluidos. La cual depende de la curvatura de la interfase que separa los fluidos.

Esta diferencia de presiones es llamada *presión capilar* y es normalmente denotada por  $P_c$ . Las fuerzas capilares en un yacimiento petrolero son el resultado del efecto combinado de la superficie y las tensiones interfaciales, tamaño de poro, geometría, y las características del sistema dado.

La presencia de las fuerzas capilares en un medio poroso causa la retención de los fluidos en el espacio poroso en contra de las fuerzas gravitacionales, incluso aun en grandes contenedores, tal como tanques y pipas de grandes diámetros, los fluidos inmiscibles usualmente se segregan debido a la gravedad. Por ejemplo, si una gota de aceite se libera desde el fondo marino, inmediatamente se elevaría a la superficie del mar; esta elevación es únicamente dependiente de la diferencia de la densidad entre el agua de mar y el aceite. Sin embargo si la misma situación es considerada en un medio poroso mientras que la diferencia de densidad o las fuerzas gravitacionales están activas, el movimiento ascendente del aceite también experimenta una fuerza resistente debida a la capilaridad. El ejemplo clásico de la retención de los fluidos en los espacios porosos contra las fuerzas gravitacionales es la migración de los hidrocarburos desde la roca generadora a la roca del yacimiento saturada con agua, este proceso resulta en la formación de los yacimientos petroleros. En este proceso en particular, la segregación gravitacional completa dentro de distintas capas de gas, aceite, y agua no tomaron lugar debido a las fuerzas capilares. Sin embargo, el equilibrio eventual ocurrido cuando las fuerzas capilares y gravitacionales se balancearon y resultaron en una distribución de fluidos particulares, zonación, y contactos de los fluidos en un yacimiento de petróleo dado. Esta es la principal razón por la cual el fluido de mayor densidad tal como el agua o la salmuera (usualmente representados por la saturación de agua connata o irreductible) se encuentra en los yacimientos petroleros a elevaciones por encima del contacto agua-aceite.

Las fuerzas capilares también juegan el mayor papel en el proceso de desplazamiento de un fluido por otro en un medio poroso. Este proceso de desplazamiento puede ser ayudado o no por las fuerzas capilares. Como una consecuencia, el mantener un medio poroso parcialmente saturado con un fluido no mojante mientras el medio es también expuesto al fluido mojante, es necesario para mantener la presión del fluido no mojante en un valor mayor al del fluido mojante. Específicamente, durante la inyección del agua, las fuerzas capilares pueden actuar junto con las fuerzas de fricción para crear una resistencia al flujo de aceite. Esto es una ventaja para entender la naturaleza de esas fuerzas capilares de una estructura de yacimiento (en términos de los contactos de los fluidos, zonas de transición y nivel de agua libre) así como también el punto de vista de la recuperación de hidrocarburos actual.

### **1.1.3.3. Presión capilar ( $P_c$ )**

Si la presión en la fase no mojante así como en la fase mojante está denotada por  $P_{nw}$  y  $P_w$  respectivamente, entonces la presión capilar se expresa como:

$$\textit{Presión capilar} = \textit{Presión en la fase no mojante} - \textit{presión en la fase mojante}$$



o

$$P_c = P_{nw} - P_w \quad \dots\dots\dots (1.7)$$

La ecuación 1.7 define la presión capilar en un medio poroso. Básicamente, existen tres tipos de presión capilar:

- $P_{cgo}$  - Presión capilar gas – aceite
- $P_{cgw}$  - Presión capilar gas – agua
- $P_{cow}$  - Presión capilar aceite – agua

Sin embargo, cuando se expresa matemáticamente esos tres pares de presión capilar, las preferencias de mojabilidad de un medio poroso dado deben ser consideradas. Por ejemplo, cuando se consideran las presiones capilares gas-aceite y gas-agua, el gas es siempre la fase no mojante. Por lo tanto:

$$P_{cgo} = P_g - P_o \quad \dots\dots\dots (1.8)$$

y

$$P_{cgw} = P_g - P_w \quad \dots\dots\dots (1.9)$$

Donde:  $P_g$ ,  $P_o$  y  $P_w$  de las ecuaciones 1.8 y 1.9 representan las presiones de las fases gas, aceite, y agua, respectivamente.

En el caso del aceite y el agua, cualquier fase moja preferencialmente la roca. Por lo tanto, la presión capilar aceite-agua de una roca mojada por agua (el agua es una fase mojante y el aceite es la no mojante) puede ser expresada como la ecuación 1.10:

$$P_{cow} = P_o - P_w \quad \dots\dots\dots (1.10)$$

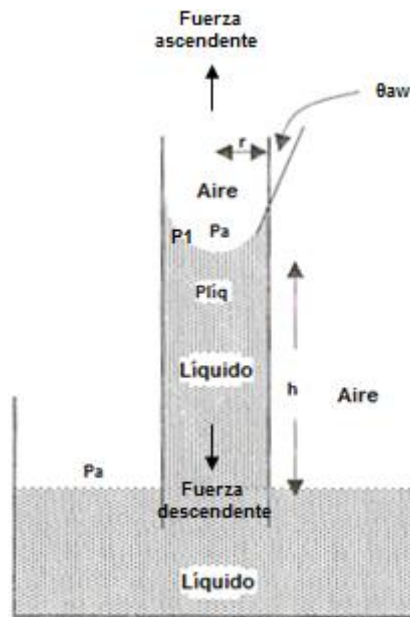
Si las tres fases son continuas, entonces:

$$P_{cgw} = P_{cgo} + P_{cow} \quad \dots\dots\dots (1.11)$$

Sin embargo, la presión capilar es un efecto combinado de las tensiones superficial e interfacial, el tamaño de poro, la geometría y las características de mojabilidad de un sistema dado. Por lo tanto debe ser desarrollada una expresión práctica matemática que relacione la presión capilar con esas propiedades. El desarrollo de tal ecuación está basada en la elevación de un líquido en un capilar, como se describe a continuación

Considerando un tubo capilar que tiene un diámetro interno extremadamente pequeño, colocado en un recipiente abierto que contiene un líquido como se

muestra en la **Figura 1.10**. El líquido se eleva en el tubo capilar por arriba de la altura del líquido en el contenedor debido a las fuerzas atractivas (tensión de adhesión,  $A_T$ ) entre el tubo y el líquido y el pequeño peso representado por la columna del líquido en el tubo. La tensión de adhesión es la fuerza que tiende a jalar el líquido hacia arriba de la pared del tubo. La altura a la cual el líquido se eleva en el tubo capilar depende del balance entre la fuerza total actuando para jalar el líquido hacia arriba y el peso de la columna del líquido soportado en el tubo.



**Figura 1.10.** Relaciones de presión en tubos capilares para un sistema aire líquido.

Las dos fuerzas, por ejemplo, ascendente y descendente pueden ser expresadas mediante las ecuaciones 1.12 y 1.13:

$$Fuerza\ hacia\ arriba = A_T \times 2\pi r \dots\dots\dots (1.12)$$

$$Fuerza\ hacia\ abajo = 2\pi r^2 h \rho g \dots\dots\dots (1.13)$$

Donde  $A_T$  es la tensión de adhesión expresada en dinas/cm,  $r$  el radio del tubo capilar en cm,  $h$  la altura de la elevación capilar en cm,  $\rho$  la densidad del líquido en el tubo en  $g/cm^3$ , (la densidad del aire es despreciable comparada con la del líquido) y  $g$  la fuerza de gravedad en  $cm/seg^2$ .

Igualando las ecuaciones 1.12 y 1.13 se obtienen un balance de fuerzas tal que la fuerza de tensión total balancea a la fuerza gravitacional por medio de la columna del líquido que asciende en la columna del tubo capilar. Por la definición de presión capilar, existe una diferencia de presión a través de la interfase aire – líquido. Por lo tanto, la presión existente en la fase líquida debajo de la interfase aire – líquido es menor que la presión que existe en la fase gaseosa por arriba de la interfase. Sin embargo, para grandes

contenedores, la interfase aire líquido es esencialmente horizontal, y la presión capilar es 0 en una interfase plana u horizontal. La **Figura 1.10** muestra que la presión en la cima de la columna del líquido es igual a la presión en el fondo menos la presión debida a la altura del líquido h.

Por lo tanto:

$$P_1 = P_a - \rho gh \quad \dots\dots\dots$$

(1.14)

ó

$$P_a - P_1 = \rho gh = P_c \quad \dots\dots\dots$$

(1.15)

La cual es también la presión capilar a través de la interfase curvada.

Del balance de fuerzas basado en las ecuaciones 1.12 y 1.13

$$A_T \times 2\pi r = \pi r^2 h \rho g \quad \dots\dots\dots$$

(1.16)

ó

$$h = \frac{2\pi r A_T}{\pi r^2 \rho g} = \frac{2A_T}{r \rho g} \quad \dots\dots\dots$$

(1.17)

Sin embargo, basados en la definición de la tensión de adhesión,

$A_T = \sigma_{al} \cos \theta_{al}$ . Por lo tanto, tenemos:

$$h = \frac{2\sigma_{al} \cos \theta_{al}}{r \rho g} \quad \dots\dots\dots$$

(1.18)

Una combinación de las ecuaciones 1.15 y 1.18 lleva a la ecuación de la presión capilar en términos de las fuerzas superficiales, mojabilidad, y tamaño capilar:

$$P_c = \frac{2\sigma_{al} \cos \theta_{al}}{r} \quad \dots\dots\dots$$

(1.19)

Donde  $\sigma_{aw}$  es la tensión de superficie aire-líquido,  $\theta_{aw}$  es el ángulo de contacto en la interfase aire-líquido y r el radio capilar

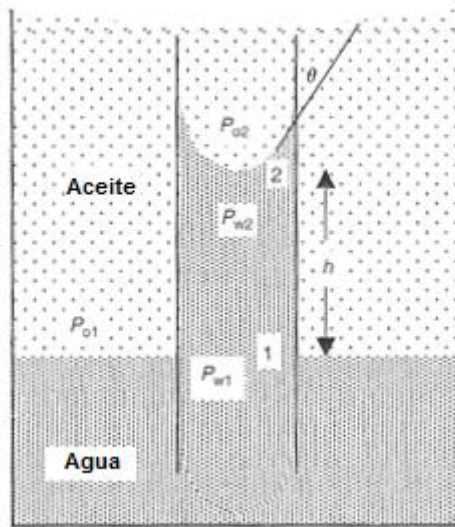
Si el líquido bajo consideración es agua:

$$P_{caw} = \frac{2\sigma_{aw} \cos \theta_{aw}}{r} \dots\dots\dots$$

(1.20)

Donde  $P_{caw}$  es la presión capilar aire-agua,  $\sigma_{aw}$  es la tensión de superficie aire-agua,  $\theta_{aw}$  es el ángulo de contacto en la interfase aire-líquido y  $r$  el radio capilar.

Una expresión similar a la ecuación 1.20 puede ser también desarrollada para dos líquidos inmiscibles. Al considerar el tubo capilar inmerso en un recipiente de agua donde el aceite es el otro líquido como es mostrado en la **Figura 1.11**.



**Figura 1.11.** Relaciones de presión en tubos capilares de un sistema aceite-agua.

Permitiendo que  $P_{o1}$  sea la presión del aceite en el punto 1,  $P_{o2}$  es la presión en el aceite en el punto 2,  $P_{w1}$  es la presión en el agua del punto 1, y  $P_{w2}$  es la presión en el agua en el punto 2.

Otra vez, considerando un contenedor muy grande, la interfase en 1 es una interfase aceite – agua plana y la presión capilar es cero, por ejemplo,  $P_{o1}$  es igual  $P_{w1}$  en el nivel de agua libre en el contenedor grande.

La presión en el aceite y agua en el punto 2 puede ser ahora escrita como:

$$P_{o2} = P_{o1} - \rho_o gh \dots\dots\dots$$

(1.21)

$$P_{w2} = P_{w1} - \rho_w gh \dots\dots\dots$$

(1.22)

La diferencia de presión o presión capilar a través de la interfase aceite-agua es:

$$P_{O_2} - P_{w_1} = (\rho_w - \rho_o)gh = P_{cow} \quad \dots\dots\dots$$

(1.23)

Si el aceite y el agua están en equilibrio y no fluyen, la presión capilar debe estar en equilibrio con las fuerzas gravitacionales. La expresión para la presión capilar aceite – agua en términos de las fuerzas interfaciales, mojabilidad, tamaño capilar pueden ser también derivadas de la misma manera como se hizo para el caso aire–agua y resulta en un ecuación similar.

$$P_{cow} = \frac{2\sigma_{ow} \cos \theta_{ow}}{r} \quad \dots\dots\dots$$

(1.24)

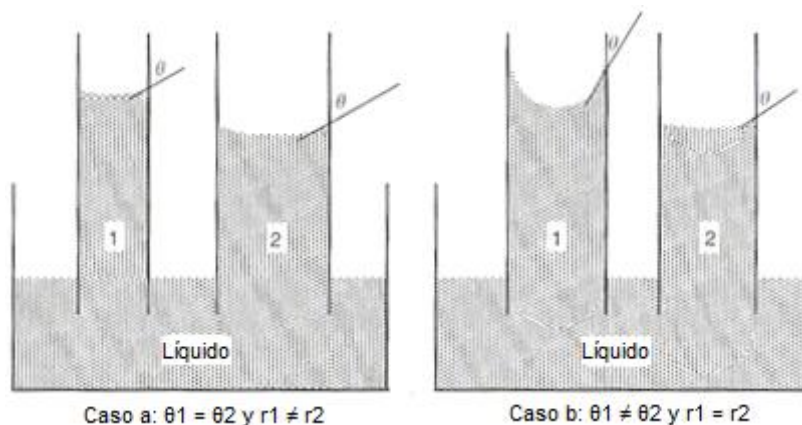
Donde  $P_{cow}$  es la presión capilar aceite – agua,  $\sigma_{ow}$  es la tensión interfacial aceite – agua y  $\theta_{ow}$  es el ángulo de contacto.

**1.1.3.3.1. Dependencia de la presión capilar sobre la roca y las propiedades de los fluidos**

La presión capilar es una función de la tensión de adhesión ( $\sigma \cos \theta$ ) y es inversamente proporcional al radio del tubo capilar. Ahora debe ser hecha una prueba cualitativa del efecto del tamaño del poro (radio capilar en este caso) y la tensión de adhesión sobre la presión capilar. **La Figura 1.12** muestra el efecto de la variación de las características de la mojabilidad del sistema y la variación del radio del tubo capilar.

En la **Figura 1.12a**, las características de mojabilidad son las mismas, por ejemplo, el ángulo de contacto, pero el radio del tubo capilar es diferente. Es este caso la presión capilar es inversamente proporcional al radio del tubo capilar, mientras que la tensión de adhesión permanece constante. Simplemente observando en la expresión matemática de la presión capilar, es fácilmente entendible que entre más grande es el radio del tubo capilar, menor es la presión capilar o viceversa. Alternativamente, en términos del peso de la columna del líquido; en el caso en el que el radio del tubo capilar sea más grande, obviamente las fuerzas gravitacionales son dominantes porque el peso de la columna del líquido se incrementó y consecuentemente la presión capilar disminuye. Lo opuesto es cierto en el caso de que el radio capilar sea más pequeño.

De otra forma, cuando tubos capilares del mismo radio, pero de diferentes características de mojabilidad son considerados, el denominador en la ecuación de la presión capilar será constante y el valor de la presión capilar será directamente proporcional a la tensión de adhesión o a las características de mojabilidad del sistema. **La Figura 1.12b** muestra un sistema de mismo radio y diferentes ángulos de contacto. En este caso para el menor ángulo de contacto, la mayor altura de elevación del líquido y la más fuerte tensión de adhesión, tendrá una mayor presión capilar, mientras que para el caso opuesto es evidente que el otro tubo tienen características de una débil mojabilidad o tensión de adhesión que obviamente resulta en una menor presión capilar.



**Figura 1.12.** Dependencia de la presión capilar sobre las características de mojabilidad y el tamaño de poro.

### 1.1.3.3.2. Presión capilar e historia de saturación

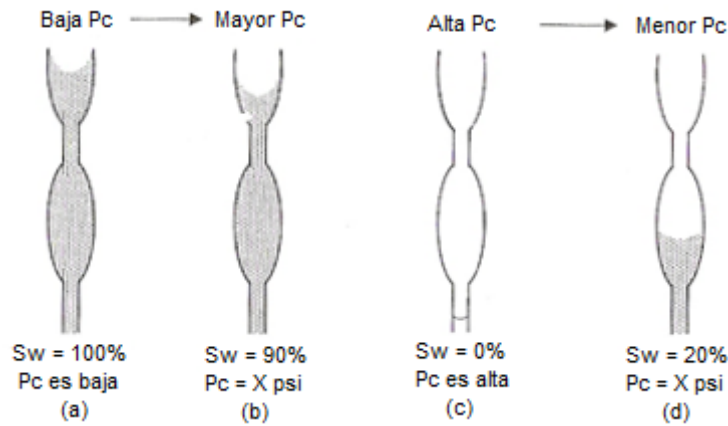
En la sección anterior se observó un caso estático de presiones capilares, considerando sólo los efectos de la variación de la tensión de adhesión y el tamaño del poro que es válido para una saturación de fluido particular y una geometría fija. Sin embargo, el fenómeno descrito con anterioridad para un tubo capilar simple también existe cuando paquetes de capilares interconectados de diferentes tamaños existen en un medio poroso. La presión capilar que existe dentro de un medio poroso entre dos fluidos inmiscibles es una función de la tensión de adhesión y del promedio del tamaño de los capilares. Adicionalmente, la presión capilar es también una función de la distribución de saturación de los fluidos involucrados y de la historia de saturación. Conforme las saturaciones relativas de las fases cambian, las diferencias de presión a través de las interfases de los fluidos también cambian, resultando en un cambio de la presión capilar. Esto es obviamente de gran significancia cuando se consideran problemas estáticos y dinámicos en los yacimientos petroleros. Los problemas estáticos principalmente involucran una distribución de fluidos, los contactos de los fluidos y la zonación en los yacimientos; los problemas dinámicos consisten en el transporte de fases inmiscibles en los espacios porosos bajo la influencia de las fuerzas debidas a la gravedad, capilaridad, y un gradiente de presión externo impreso. Por lo tanto es imperativo estudiar el efecto de la distribución de la saturación sobre la presión capilar. Sin embargo, antes de que pueda ser discutida la distribución de la saturación y la historia de saturación, dos procesos de saturación importantes deben ser considerados, denominados, imbibición y drene. Estos dos procesos de saturación son dependientes de las características de mojabilidad de las fases de los fluidos. Cuando el aceite y el agua son las dos fases del fluido en un medio poroso, generalmente el aceite o el agua mojarán preferencialmente el espacio poroso esto en base en la cual de las fases será identificada como la mojante o no mojante. Así que en un medio poroso saturado con aceite y agua, dos procesos básicos pueden ocurrir: una fase mojante desplazando a una fase no mojante y una fase no mojante desplazando a una fase mojante. Esos dos procesos son llamados imbibición y drene.

drene. Por ejemplo, cuando el agua desplaza aceite de una roca mojada por agua, el proceso es imbibición; cuando el agua desplaza aceite de una roca mojada por aceite, el proceso es drene. Sin embargo, cuando el gas desplaza aceite o agua el proceso es siempre drene porque el gas es siempre la fase no mojante en comparación al aceite o el agua.

Para entender la dependencia de la presión capilar sobre la distribución de la saturación de los fluidos y la historia de saturación (resultante de la imbibición o drene), debe ser considerado un tubo capilar continuo que cambia en diámetro de uno pequeño a uno grande y a uno pequeño (**Figura 1.13**). La saturación para las presiones capilares de igual magnitud depende de si el sistema está inicialmente 100% saturado con un fluido mojante o está siendo saturado con el fluido mojante (imbibición). Las **Figuras 1.13a y c** muestran que la saturación de la fase mojante es de 100% y 0%, teniendo correspondientemente una baja y alta presión capilar respectivamente. Al forzar la entrada de un fluido no mojante (drene) dentro de un tubo saturado con un fluido mojante se provoca que un fluido mojante sea desplazado a tal punto que la presión capilar a través de la interfase sea equivalente a la presión aplicada más la presión debida a la columna del fluido suspendido (**Figura 1.13b**). El tubo capilar está ahora saturado al 90% con el fluido mojante para un mayor valor de presión capilar conforme el fluido no mojante está desplazando al fluido mojante.

Ahora se considera el caso en el que el tubo capilar está inicialmente saturado con un fluido no mojante y es inmerso en un contenedor lleno con fluido mojante (**Figura 1.13c**). En este caso, el fluido mojante comienza a imbibir a causa de la adhesión entre el fluido mojante y la superficie del tubo capilar. Este proceso, sin embargo, continua como se vio en el caso de un tubo capilar de geometría simple hasta que la fuerza de adhesión es balanceada por el peso de la columna del fluido. La saturación obtenida por este proceso, como se ve en la **Figura 1.13d**, es solo del 20%. Por lo tanto, comparando las **Figuras 1.13 b y d** para una presión capilar idéntica, son obtenidos el 90 y 20% de las saturaciones de la fase mojante. Este ejemplo simplificado muestra que la dependencia de la relación presión capilar- saturación (fase mojante) sobre el proceso saturación o historia puede ser realizado, lo que es, para una presión capilar dada, que un valor de saturación mayor es obtenido si el medio poroso está siendo desaturado o drenado que si el medio poroso está siendo restaurado o imbibido con el fluido de la fase mojante.

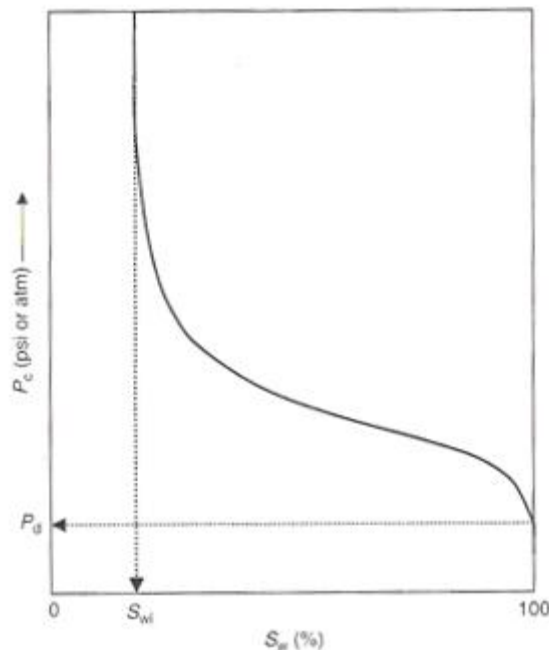
En resumen, la relación de la presión capilar – saturación es dependiente del tamaño y distribución de los poros, los fluidos y los sólidos que están involucrados, y de procesos de la historia de saturación. Por lo tanto para usar los datos de la presión capilar apropiadamente, es necesario considerar esos factores antes de que los datos sean aplicados a los cálculos de ingeniería de yacimientos.



**Figura 1.13.** Ilustración esquemática de la relación entre la presión capilar y la historia de saturación.

### 1.1.3.3.3. Curvas de presión capilar

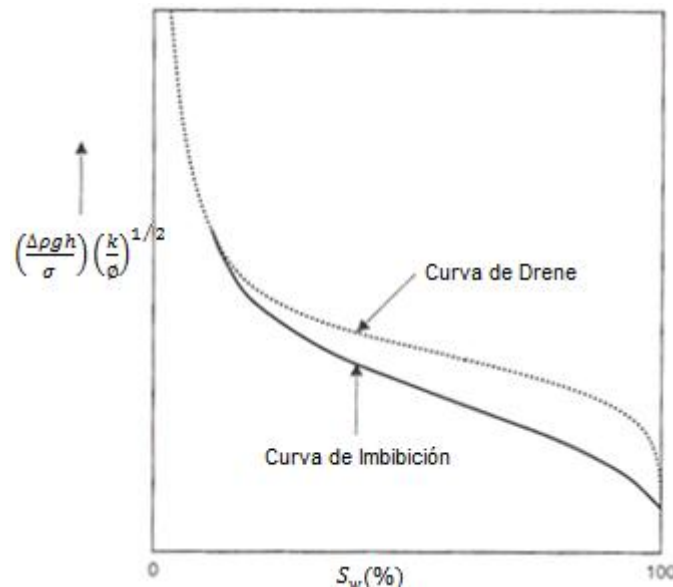
La **Figura 1.14** identifica fácilmente los límites de la curva de presión capilar entre dos puntos finales de saturación, y correspondiendo a estos hay dos puntos finales de presión capilar. Esos dos puntos finales son algunos de los rasgos más notables de las curvas de presión capilar para entender las relaciones de la presión capilar-saturación, las escalas de saturación y presión capilar serán estudiadas individualmente en las siguientes secciones.



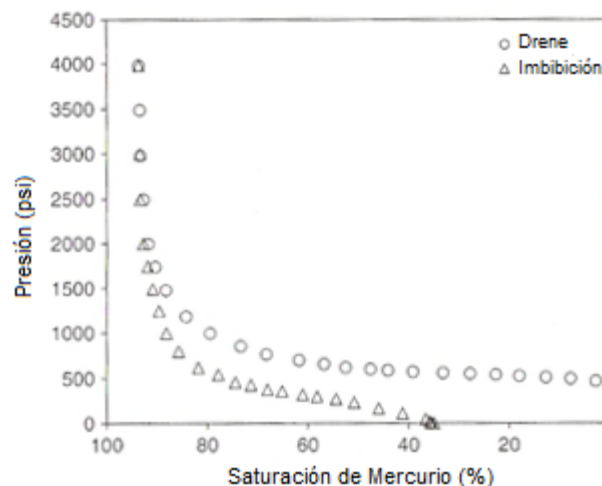
**Figura 1.14.** Esquema de una curva típica de presión capilar de drenaje generada de datos medidos usando el método del diagrama de poros.



Otro importante aspecto de las curvas de presión capilar es la notable diferencia entre las curvas de presión capilar de imbibición y drene vistas en la **Figura 1.15** basadas en el trabajo de Leverett sobre paquetes de arena, y la **Figura 1.16** para núcleos del Mar del Norte. Esta diferencia particular es debida al fenómeno de histéresis capilar, la cual es discutida más adelante. Otra característica importante de las curvas de presión capilar a ser considerada es su relación con la permeabilidad. Incluso para una permeabilidad de roca dada no se imparte ninguna característica específica o particular a las curvas de presión capilar.



**Figura 1.15.** Ilustración esquemática de la función adimensional de Leverett vs datos de saturación de agua obtenidos de un drene e imbibición.



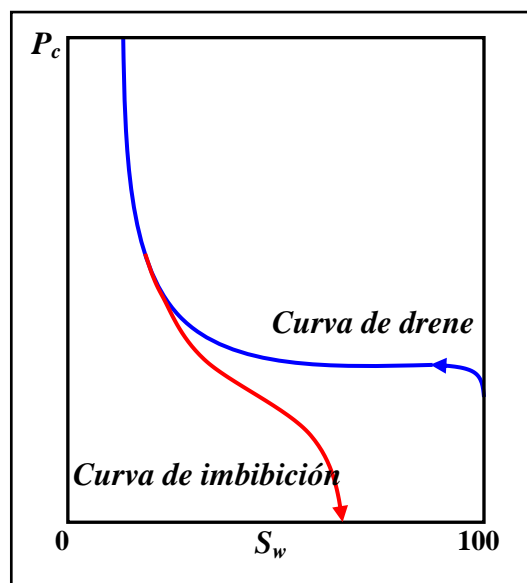
**Figura 1.16.** Ejemplo típico de datos de presión capilar de drene e imbibición para una inyección de mercurio.

Si la muestra de roca se encuentra completamente saturada por un fluido mojante, el desplazamiento de esta fase, mediante un fluido no mojante estará relacionado a la magnitud de la presión capilar y la disminución de la saturación de la fase mojante. A este desplazamiento se le conoce como drene y la relación entre la presión capilar y la saturación se conoce como curva de drene.

La imbibición se presenta cuando la roca del yacimiento se encuentra saturada por una fase no mojanante que es desplazada por una fase mojanante. Para una distribución normal de poros, la magnitud de la presión capilar para la imbibición es aproximadamente la mitad de la del drene.

Una característica esencial de las curvas de drene e imbibición para dos fluidos ligeramente compresibles, en nuestro caso agua y aceite, es la saturación mínima de la fase mojanante. La saturación residual de la fase mojanante en condiciones de drene es alcanzada asintóticamente, a medida que la presión capilar aumente de manera infinita. En el caso de la imbibición la curva muestra una saturación de la fase no mojanante, esta saturación residual ocurre durante el desplazamiento por imbibición en el cual la fase no mojanante queda atrapada en espacios porosos pequeños.

Este entrapamiento es resultado de la interrupción parcial de la comunicación a través del espacio poroso, y como consecuencia varios poros pasan inadvertidos durante la imbibición, por lo que queda una saturación residual mayor al de la fase no mojanante (**Figura 1.17**).



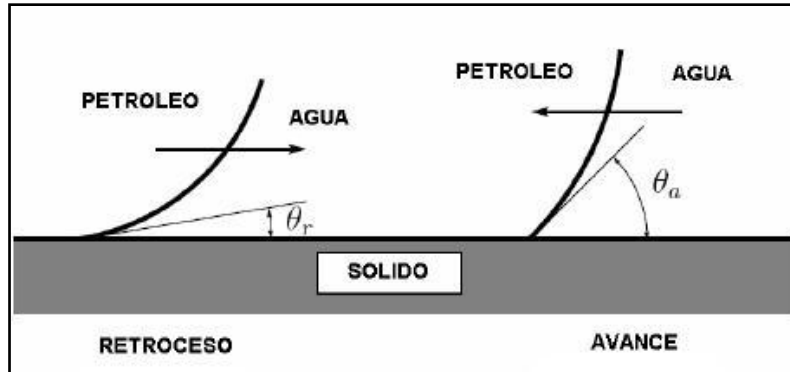
**Figura 1.17.** Curvas capilares de drene e imbibición.

#### **1.1.3.3.4. Histéresis capilar**

La histéresis, está referida al concepto de irreversibilidad o dependencia de la trayectoria del fluido, el fenómeno de histéresis se da cuando la interfase fluido-fluido está avanzando o retrocediendo sobre una superficie sólida. Un ángulo de contacto de avance, ocurre cuando el agua avanza hacia el petróleo, y un ángulo de contacto de retroceso cuando el petróleo avanza hacia el agua.

La histéresis, se presenta en dos formas, la primera es cuando un fluido desplaza a otro, y se forma un ángulo en el sistema roca-aceite-agua, cuando la fase mojanante desplaza a la fase no mojanante, es conocido como ángulo de

contacto de avance, y cuando la fase no mojante desplaza a la mojante, se trata de un ángulo de contacto de retroceso (**Figura 1.18**). La segunda es cuando en un proceso de imbibición, una fracción de la fase no mojante queda atrapada fuera del flujo, la cual permanecerá inmóvil durante el flujo de fluidos, conocida como saturación entrampada.



**Figura 1.18.** Ángulos de contacto en la histéresis.

La presión capilar está sujeta a la histéresis ya que el ángulo de contacto " $\theta$ " es una función de la dirección del desplazamiento; " $\theta$ " puede tener diferentes valores si el equilibrio es alcanzado por avanzar o retroceder sobre la superficie.

## 1.2. FLUIDOS DEL YACIMIENTO

Los fluidos de yacimiento consisten de mezclas altamente complejas de moléculas de hidrocarburos, desde el más ligero ( $C_1$ , metano) a naftenos y poli cíclicos con pesos moleculares muy altos (mayores a 1000). El agua está siempre presente en mayor o menor grado en el espacio poroso debido a que las rocas del yacimiento se encuentran originalmente como sedimentos en un ambiente acuoso y el subsiguiente influjo de la migración de hidrocarburos nunca consigue desplazar completamente el agua (Chierici, 1994).

### 1.2.1. El petróleo

El petróleo es una forma de bitumen<sup>1</sup> compuesto principalmente de hidrocarburos que existen en estado líquido o gaseoso en un yacimiento natural. La palabra petróleo proviene del latín *petra* (roca) y *oleum* (aceite). Las principales formas del petróleo son: (a) gas natural, que no condensa a condiciones estándar, (b) el condensado, que es gaseoso en el subsuelo pero condensa en la superficie, y (c) el aceite crudo, la fase líquida del petróleo (Hunt, 1979).

El aceite crudo (o petróleo) cubre una amplia variedad de materiales que están compuestos de mezclas de hidrocarburos y otros compuestos que contienen cantidades variables de azufre, nitrógeno y oxígeno, por lo que puede variar ampliamente en su volatilidad, gravedad específica y viscosidad; el color del aceite también puede variar de incoloro a negro (Speight, 1999).

A partir de los datos disponibles en la literatura parece que las proporciones de los elementos constituyentes del petróleo varían sobre límites bastante estrechos a pesar de la amplia variación en las propiedades físicas de los aceites crudos más ligeros y movibles en un extremo, y de los aceites crudos más pesados en el otro. La **Tabla 1.2** presenta el análisis elemental de un aceite crudo típico (Speight, 1999).

**Tabla 1.2.** Análisis elemental de una muestra de aceite crudo típico.

Elemento	Porcentaje, %
Carbono	83.0-87.0
Hidrógeno	10.0-14.0
Nitrógeno	0.1-2.0
Oxígeno	0.05-1.5
Azufre	0.05-6.0
Metales (Níquel y Vanadio)	<1000 ppm

Speight (1966) clasificó a los constituyentes del petróleo crudo en cuatro grupos de hidrocarburos: (1) parafinas y aromáticos, (2) ceras y aromáticos, (3) resinas, y (4) asfaltenos (**Figura 1.19**). Entre estos grupos, los asfaltenos y su proceso de precipitación y depositación son considerados uno de los problemas más difíciles que ocurren durante la explotación de los yacimientos petroleros. La precipitación de los asfaltenos puede tener efectos de consideración en la producción de aceite durante los procesos de inyección miscible al pozo, recuperación de aceite pesado, transportación de aceite, estimulación de pozos y más comúnmente en los procesos de producción primaria (Ali e Islam, 1998).

<sup>1</sup> Nombre genérico de varias sustancias, compuestas principalmente de carbono e hidrógeno, que se encuentran en la naturaleza y arden con llama, humo espeso y olor peculiar. En el glosario del libro "The Chemistry and Technology of Petroleum" (Speight, 1999) se define el término bitumen al material hidrocarbonoso sólido o semisólido que se encuentra ocupando los poros y grietas de las areniscas, calizas y sedimentos arcillosos.

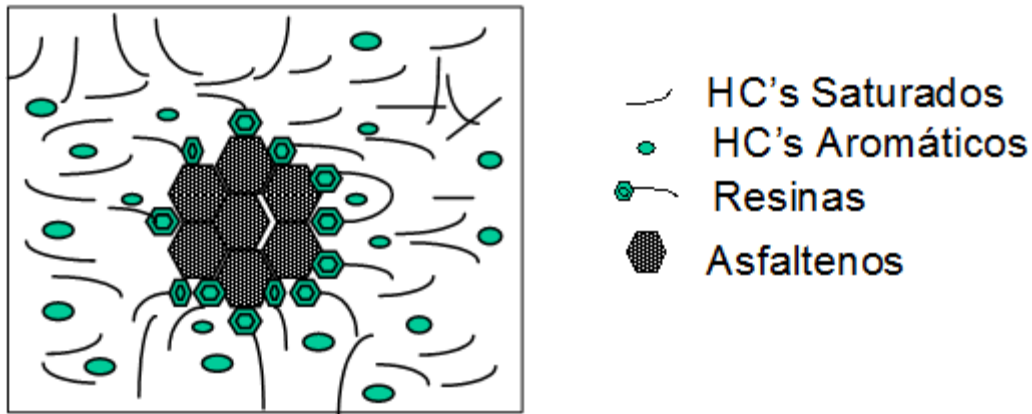


Figura 1.19. Modelo coloidal del petróleo

### 1.2.2. Propiedades de los fluidos

Las propiedades de los fluidos son parámetros que caracterizan a un fluido y lo hacen diferente de otro. En la industria petrolera los fluidos que se manejan son aceite, gas y agua.

#### 1.2.2.1. Composición de los fluidos

La composición está referida a cada uno de los compuestos que forman la mezcla del fluido, desde los hidrocarburos como el metano, etano, propano, butano, etc. y los no hidrocarburos que son las impurezas tales como el nitrógeno, oxígeno, helio, bióxido de carbono, ácido sulfhídrico, etc.

#### 1.2.2.2. Densidad del aceite ( $\rho_o$ )

Es la relación de la masa de aceite más su gas disuelto entre su volumen (ecuación 1.25). La densidad varía con la temperatura y la presión.

$$\rho = \frac{\text{Masa de aceite a C.Y.}}{\text{Vol.de aceite a C.Y.}} = \frac{m(\text{aceite} + \text{gas dis})}{V(\text{aceite} + \text{gas dis})} \dots\dots\dots (1.25)$$

#### 1.2.2.3. Densidad relativa ( $\gamma$ )

La densidad relativa o gravedad específica de una sustancia es el cociente de la densidad de ésta con la densidad de otra sustancia que se usa como patrón.

El patrón debe de cumplir con las siguientes características, debe tener universalidad, debe ser abundante y barato. Para el caso de los líquidos la sustancia que se utilizará como patrón es el agua, a 4°C y 1 atmósfera de presión y para los gases se utilizará el aire a las mismas condiciones (ecuación 1.26).

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho \text{ patrón}} \dots\dots\dots (1.26)$$

En la industria petrolera es muy común utilizar el término de grados API que es la escala utilizada por el “Instituto Americano del Petróleo” para expresar la gravedad específica de los aceites y se utiliza la ecuación siguiente:

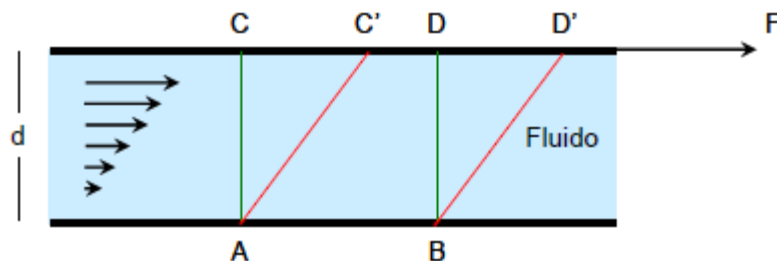
$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5 \dots\dots\dots(1.27)$$

#### 1.2.2.4. Viscosidad del aceite ( $\mu_o$ )

Es una medida de la resistencia de un fluido a fluir debido a interacciones moleculares; ésta varía con la presión y la temperatura. También puede definirse como la relación de corte inducido por un esfuerzo en el fluido. La mayoría de las teorías microscópicas de la viscosidad son fenomenológicas, porque es muy difícil calcular, a partir de los principios fundamentales las muchas interacciones moleculares de las partículas que son responsables de la viscosidad. Puede obtenerse por análisis de laboratorio o bien mediante alguna correlación. La unidad de la viscosidad es el centipoise (cp).

La viscosidad es el rozamiento interno entre las capas de fluido. A causa de la viscosidad, es necesario ejercer una fuerza para obligar a una capa de fluido a deslizarse sobre otra, como se puede observar en la **Figura 1.20** donde se representa un fluido confinado entre una capa inferior fija y una superior móvil.

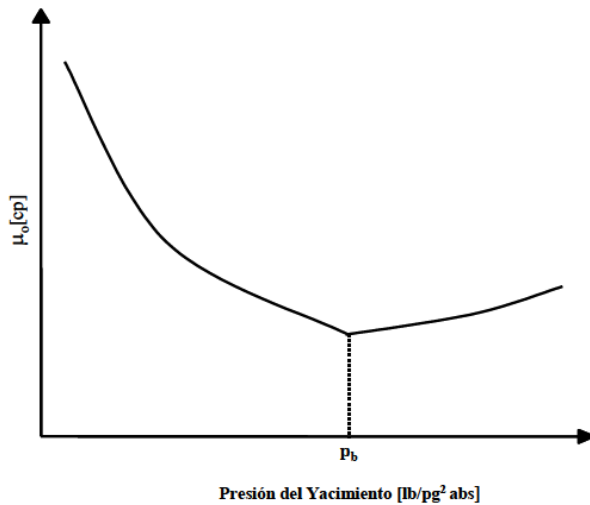
La capa de fluido en contacto con la lámina móvil tiene la misma velocidad que ella, mientras que la adyacente a la pared fija está inmóvil. La velocidad de las distintas capas intermedias aumenta uniformemente entre ambas láminas, tal como sugieren las flechas. Un flujo de este tipo se denomina laminar. Como consecuencia de este movimiento, una porción de líquido que en un determinado instante tiene la forma ABCD, al cabo de un cierto tiempo se deformará adquiriendo la forma ABC'D'.



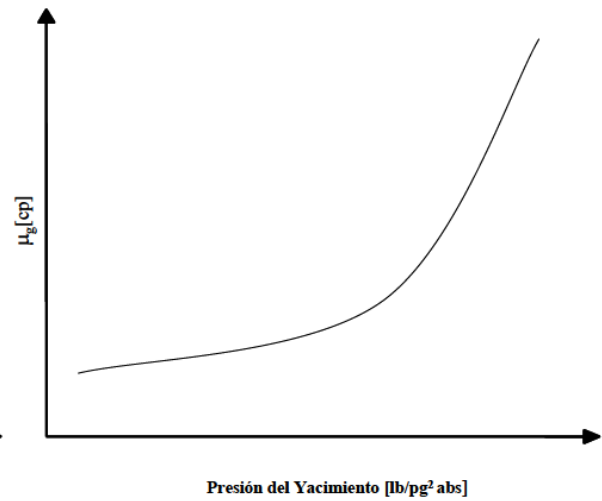
**Figura 1. 20.** Representación de la viscosidad de un fluido entre dos capas.

La viscosidad del aceite aumenta al disminuir la presión bajo condiciones por debajo de la presión de burbuja, esto es debido a la liberación del gas en solución. Estando sobre la presión de saturación la viscosidad aumenta al aumentar la presión debido a que las moléculas se ven forzadas a estar más juntas debido a la alta presión (**Figura 1.21a**).

La viscosidad del gas aumenta al aumentar la presión y disminuye conforme aumenta la temperatura (**Figura 1.21b**).



**Figura 1.21a.** Viscosidad del aceite.



**Figura 1.21b.** Viscosidad del gas.

### 1.2.3. Salmuera de formación

La génesis del petróleo está íntimamente asociada con los ambientes marinos poco profundos; por lo tanto, no es de sorprenderse que el agua se encuentre asociada con el aceite y que esta generalmente contenga sales disueltas, especialmente cloruros de sodio y calcio. La roca almacenadora de petróleo originalmente se formó en lagos o ríos, y los sedimentos porosos que hoy en día son los yacimientos petroleros pudieron haber adquirido aguas salinas mediante la exposición posterior de aguas marinas. Así que, las aguas originales presentes en los sedimentos cuando fueron depositados pudo haber sido agua fresca o agua marina salina. Después de la depositación original, sin embargo, las formaciones sedimentarias tienen historias de subsidencia, levantamiento, reenterramiento, erosión, etc. Por lo tanto, la química del agua original pudo haber sido alterada por agua meteórica, infiltración de agua marina en un tiempo posterior, cambios de tipo de sal y concentraciones debido a la solución de minerales conforme las aguas subsuperficiales se movieron en respuesta a eventos tectónicos, y a la precipitación de algunas sales que podrían haber excedido los límites del equilibrio de la concentración.

El origen del agua salina subsuperficial no ha sido completamente explicado. La explicación más plausible es que fue derivada originalmente del agua de mar. Si el agua de mar es atrapada en una cuenca cerrada, pasará por evaporación, resultando en la precipitación de las sales disueltas. Las sales menos solubles se precipitarán primero, dejando una salmuera concentrada deficiente de algunos cationes y aniones comparada con el agua de mar. El orden común de la depositación evaporativa del agua de mar en una cuenca cerrada es: carbonato de calcio (caliza) > carbonato de calcio-magnesio (dolomía) > sulfato de calcio (yeso) > cloruro de sodio (halita) > cloruro de potasio (silvita). La dolomía comienza a depositarse cuando se remueve el calcio en solución incrementando la relación Mg/Ca. Las salmueras residuales (que contienen sales no precipitadas en cualquier periodo) podrían migrar fuera

de la cuenca y dejar a las evaporitas atrás, o podrían llegar a ser el agua intersticial de los sedimentos que llenan rápidamente la cuenca. En los sedimentos clásticos marinos acumulados, las bacterias aeróbicas consumen el oxígeno libre en las aguas intersticiales y crean un ambiente anaeróbico en el cual los anaerobios activan y atacan el ion sulfato, el cual es el segundo anión más importante en el agua de mar. El sulfato es reducido por las bacterias a sulfuro, el cual es liberado como sulfuro de hidrógeno (gas de pantano). Así que, la composición de las aguas salinas de un yacimiento petrolero, o salmueras, es muy diferente de la composición promedio del agua de mar (**Tabla 1.3**). Con excepción del sulfato, todos los iones en la salmuera de la Formación Smackover (carbonato) están enriquecidos con respecto al agua de mar. Son posibles varios mecanismos de enriquecimiento: (1) el agua de mar original se pudo haber evaporado si fue atrapada en una cuenca cerrada; (2) el movimiento del agua a través de las capas de arcilla pudo haber concentrado los cationes actuando como una membrana semipermeable permitiendo al agua pasar a través de ella, pero excluyendo o retardando el paso de sales disueltas; y (3) al mezclarse con otras aguas subsuperficiales que contienen altas concentraciones de sales disueltas. El contenido de cationes alkali es muchas veces más grande en la salmuera de un yacimiento petrolero que en el agua que debe su salinidad a la disolución de sales de la tierra, o a la infiltración de aguas de alta salinidad de otras fuentes.

**Tabla 1.3.** Promedio de la composición del agua de mar comparado con la salmuera del campo Smackover, Arkansas.

Constituyente	Agua de mar (mg/L)	Salmuera de Smackover (mg/L)
Litio	0.2	174
Sodio	10,600	67,000
Potasio	380	2,800
Calcio	400	35,000
Magnesio	1,300	3,500
Estronio	8	1,900
Bario	0.03	23
Boro	5	130
Cobre	0.003	1
Acero	0.01	41
Manganeso	0.002	30
Cloruro	19,000	172,000
Bromuro	65	3,100
Ioduro	0.05	25
Sulfato	2,690	45



Existen muchas reacciones entre los iones que pueden presentarse conforme las condiciones ambientales cambian con la profundidad. Consecuentemente, la composición del agua de un yacimiento petrolero varía ampliamente de un yacimiento a otro. Comúnmente, la salinidad (cantidad total de sales disueltas, o TDS) del agua asociada al petróleo incrementa con la profundidad (existen pocas excepciones de esto). El cambio principal de aniones de manera característica conforme la profundidad incrementa es: (1) el sulfato es el mayor anión en el agua cercana a la superficie; (2) por debajo de los 500 metros, el bicarbonato puede llegar a ser el principal anión; y (3) en las salmueras de formaciones más profundas, el cloruro es el principal anión. La proporción de los cationes también cambia con respecto a la profundidad. La razón Ca/Na se incrementa, mientras que la razón Mg/Na decrece.

La concentración de las sales en el agua de formación está expresada como un porcentaje en peso (wt%): miligramos por litro (mg/L) o partes por millón (ppm). Las cantidades están relacionadas como siguen: 1% = 10,000 ppm y mg/L = ppm/densidad.

Donde las reacciones iónicas están involucradas, los contenidos de iones se expresan como miniequivalentes por litro (meq/L). Un meq de un catión reacciona cuantitativamente con exactamente un meq de un anión:

$$meq/L = (mg/L) \times \left( \frac{valencia}{peso\ molecular} \right) \dots\dots\dots (1.28)$$

Las concentraciones del catión calcio y magnesio de las aguas subsuperficiales son probablemente funciones del origen del agua del campo petrolero en específico también como de su historia de contacto con el infiltramiento de las aguas. Esos cationes pasan por reacciones formando dolomía y entran en reacciones de intercambio iónico; consecuentemente, son encontrados en concentraciones menores que los cationes de sodio. Otros cationes están presentes en concentraciones menores a 100 mg/L.

Las aguas de los campos petroleros están frecuentemente referidas como agua intersticial o connata, la cual se encuentra en los pequeños poros y entre los granos finos en las rocas mojadas por agua. Como definió Collins, los dos términos son sinónimos y son indistintamente usados en la literatura petrolera. “Connato” implica que el agua es el agua fósil original presente en las rocas desde el momento inicial de la depositación de sedimentos. No se puede tener certeza de esto porque el agua original pudo haber sido desplazada o mezclada con otras aguas durante la historia geológica de la formación sedimentaria. Collins considera al agua connata como el agua fósil que no ha estado en contacto con el agua de otras fuentes por gran parte de su historia geológica.

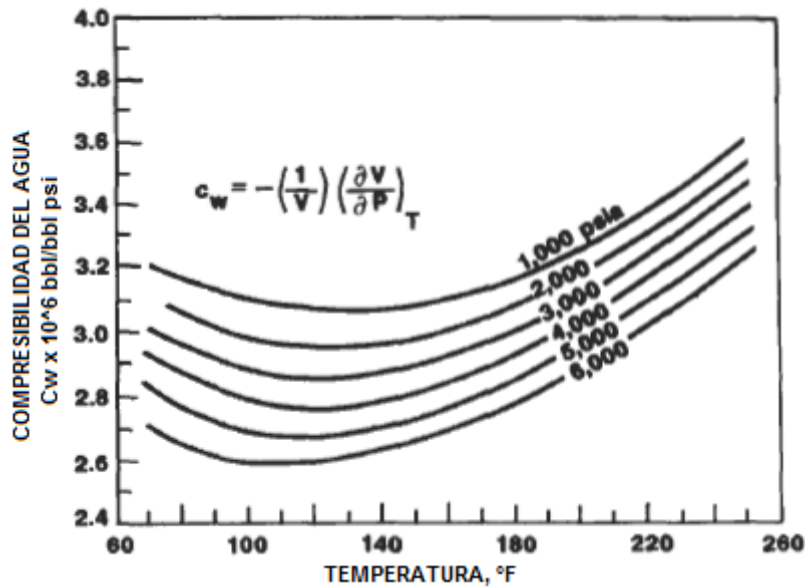
### 1.2.3.1. Compresibilidad

La compresibilidad del agua es una función de la presión ambiental y la temperatura como se muestra en la **Figura 1.22**. A cualquier presión dada, la compresibilidad decrece conforme la temperatura se incrementa desde la temperatura ambiente, alcanzando una compresibilidad mínima cerca de los 55°C. Entonces, la compresibilidad se incrementa continuamente conforme la temperatura se incrementa. A cualquier temperatura dada, la compresibilidad decrece conforme la presión se incrementa. La compresibilidad isotérmica ( $C_w$ ) es expresada como sigue:

$$C_w = -\frac{1}{V_1} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T = \left( 1 - \frac{V_2}{V_1} \right) \frac{1}{p_2 - p_1}$$

.....(1.29)

Donde  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes a las presiones  $p_1$  y  $p_2$ . La razón  $V_2/V_1$  es equivalente a la cantidad de agua que se expande conforme la presión cambia de  $p_2$  a  $p_1$ .



**Figura 1.22.** Compresibilidad del agua como una función de la temperatura y la presión.

### 1.2.3.2. Solubilidad del gas

La solubilidad de los gases hidrocarburos en el agua a cualquier presión dada no cambia mucho conforme la temperatura se incrementa. El comportamiento es similar a la compresibilidad porque la solubilidad decrece ligeramente conforme la temperatura se incrementa desde la temperatura ambiente alcanzando una solubilidad mínima cerca de los (66°C) 150°F y entonces se incrementa continuamente conforme la temperatura se incrementa (**Figura 1.23**). De otra forma, la presión tiene una gran influencia. De acuerdo a la **Figura 1.23**, la solubilidad del gas natural en agua a 500 psi y 150°F está cercana a los 4.1 ft<sup>3</sup>/bbl y a 2,000 psi y 150°F la solubilidad se incrementa a

cerca de 11.9 ft<sup>3</sup>/bbl (2.1 m<sup>3</sup> gas/m<sup>3</sup>). La solubilidad del gas en el agua también es influenciada por la cantidad de sales disueltas. El incremento de la salinidad decrece la solubilidad de los gases hidrocarburos en el agua acuerdo a la siguiente relación empírica:

$$R_B = R_{WP} [1 - X_C x (\text{ppm sales})(10^{-7})]$$

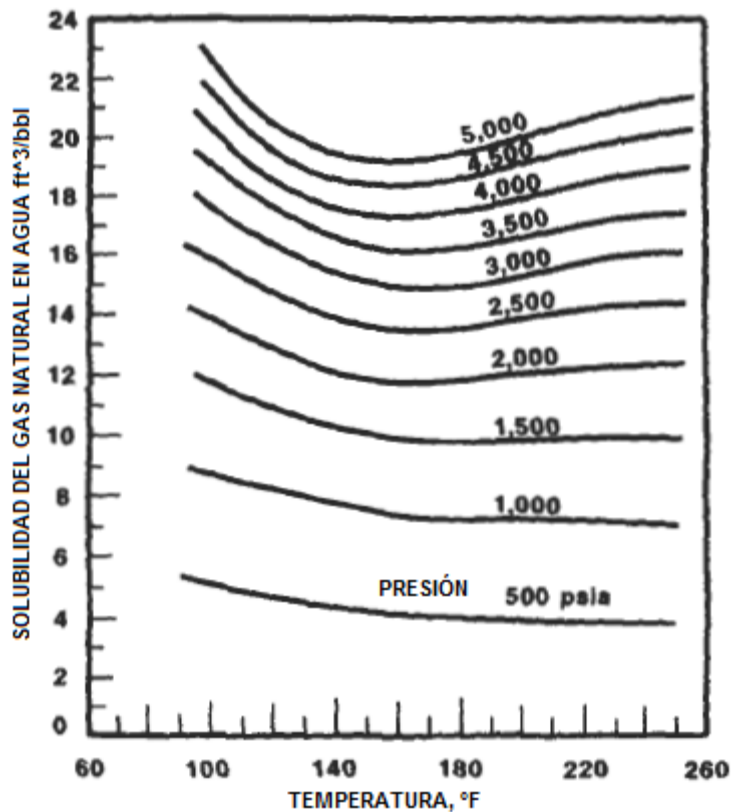
.....(1.30)

Donde:

$R_{WP}$  = solubilidad del gas en agua pura, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (SCF/bbl)

$R_B$  = solubilidad del gas en la salmuera, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (SCF/bbl)

$X_C$  = factor de corrección de la salinidad (**Tabla 1.4**)



**Figura 1.23.** Solubilidad del gas natural en agua como una función de la temperatura y la presión.

**Tabla 1.4** Factor de corrección por salinidad en la estimación de la solubilidad de gases hidrocarburos en salmuera

$X_C$ (factor de corrección de la salinidad)	T (°F)
75	100
50	150
44	200
33	250

### 1.2.3.3. Viscosidad

Todos los fluidos resisten a un cambio de forma, y muchos sólidos exhiben un cambio gradual en respuesta a una fuerza aplicada. La fuerza actuante sobre un fluido entre dos superficies es llamado esfuerzo de cedencia debido a que este tiende a deformar el fluido. El esfuerzo de cedencia por unidad de área es la tensión de ruptura ( $\tau$ ). La viscosidad absoluta está definida por:

$$\tau = -\mu \frac{dv}{dx} \dots\dots\dots(1.31)$$

Donde:

- $\tau$  = tensión de ruptura
- $\mu$  = viscosidad absoluta
- $v$  = velocidad del fluido
- $x$  = distancia

La viscosidad es reportada en términos de varias unidades diferentes: Poise (unidades c.g.s. de viscosidad absoluta) =  $\text{g/cm}\cdot\text{s}$  = 14.88  $\text{lbm/ft}\cdot\text{s}$ ; Centipoise = 0.01 Poise; Stoke (viscosidad cinemática c.g.s.) =  $\text{g}/[(\text{cm}\cdot\text{s})(\text{g/cm}^3)]$ ; Centistoke = 0.01 Stoke; y Pascal-segundos (unidades SI) = 0.1 Poise.

La **Figura 1.24** puede ser usada para estimar la viscosidad del agua de un yacimiento petrolero como una función de la salinidad, temperatura, y presión. Una carta por separado (insertada en la **Figura 1.24**) es usada para obtener un factor relacionando la viscosidad con la presión.

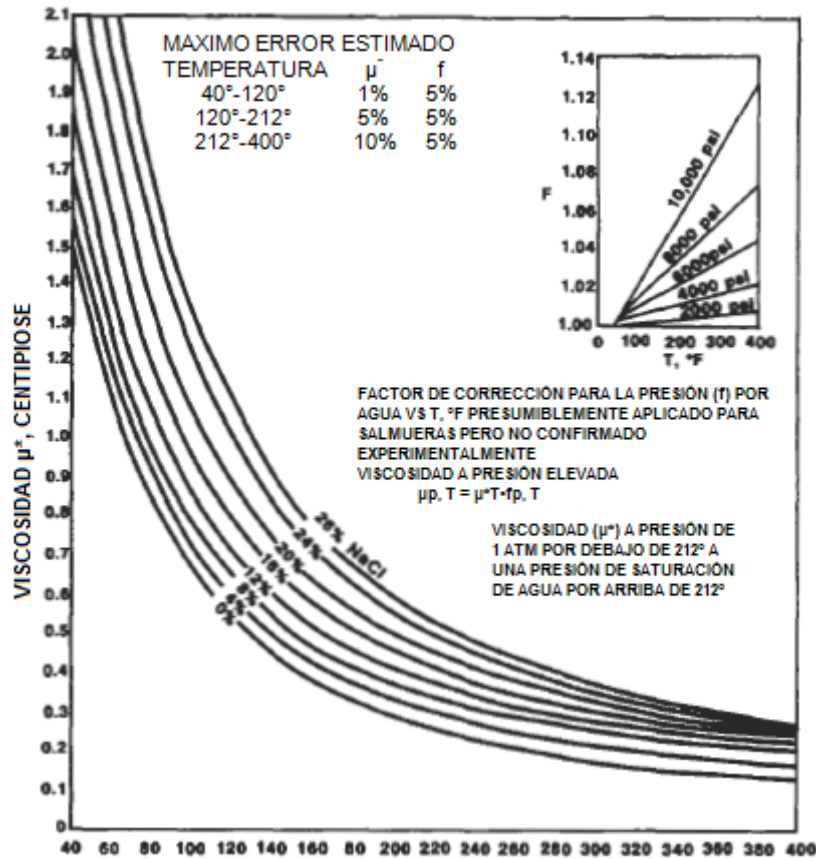


Figura 1.24 Viscosidad del agua como una función de la temperatura, salinidad, y presión.

### 1.3. DAÑO A LA FORMACIÓN

El daño de la formación es una terminología referida al daño sobre la permeabilidad de la formación en relación a varios procesos. El daño a la formación, es definido como la obstrucción parcial o total y natural o inducido que se presenta en el sistema roca-fluidos de una formación productora de hidrocarburos, es un problema tanto a nivel operacional como económico que puede ocurrir en las diferentes etapas del proceso de explotación y recuperación de hidrocarburos de los yacimientos; dando como resultado una alteración en las propiedades petrofísicas importantes de la roca como lo son la porosidad y la permeabilidad; el daño a la formación puede ser natural o inducido por los fluidos utilizados en las operaciones de los pozos, tales como la perforación, terminaciones y reparaciones, o estimulaciones (Newberry y Barker, 1985; Amaefule et al., 1987; Bennion et al., 1992; Civan, 2000; Syed et al., 2004).

Se ha establecido que los principales parámetros o indicadores al daño a la formación son (a) el deterioro o reducción de la permeabilidad, (b) el factor de daño (entendiéndose como el área dañada debido a la invasión de sustancias extrañas en la sección expuesta a la formación adyacente al pozo, durante las operaciones de perforación y terminación), y (c) la disminución de la productividad del pozo; de éstos, el primero realmente representa una propiedad física de la formación productora que puede ser medida y analizada en un laboratorio de análisis de núcleos. De allí que, el daño a la formación

también pueda ser definida como cualquier proceso que cause una reducción en la permeabilidad natural inherente de una formación productora de petróleo (Civan, 1996; Civan, 2000; Roque et al., 1995).

### **1.3.1. Origen del daño a la formación**

Estudios de laboratorio y campo indican que la mayor parte de las operaciones que se realizan para la consecución de un pozo petrolero, originan una fuente potencial de daño a la productividad del pozo. El daño a la formación puede ser causado por procesos simples o complejos, presentándose en cualquiera de las etapas de la vida de un pozo.

El proceso dinámico de la perforación constituye el primero y más importante origen del daño, el cual puede verse agravado durante la cementación de tuberías de revestimiento, en las operaciones de terminación o reparación de los pozos e inclusive por las operaciones mismas de estimulación. Es estas intervenciones a los pozos la fuente del daño la propicia el contacto e invasión de materiales extraños en la formación.

Durante el proceso natural de la producción de los pozos, puede originarse también el daño, al alterarse las características originales de los fluidos del yacimiento o la de los minerales que constituyen la roca.

El daño a la formación puede ser causado por la migración de finos, la acumulación de incrustaciones, la acumulación de parafinas, asfáltenos u otros materiales orgánicos, o la acumulación combinada de material orgánico e inorgánico. También puede ser producido por el taponamiento ocasionado por la presencia de partículas extrañas en los fluidos inyectados, cambios en la mojabilidad de la roca, hinchamiento de arcillas, emulsiones, precipitados o barros que resultan de las reacciones ácidas, por la actividad bacteriana y por el bloqueo por agua. Estos mecanismos o factores que dan lugar al daño en la formación productora de petróleo incluyen interacciones físicas, químicas, hidrodinámicas, térmicas y mecánicas que se presentan entre la roca y el flujo de fluidos de la formación hacia el pozo o viceversa; por lo que es evidente que son muchos los fenómenos involucrados que originan el daño y por tanto, la complejidad para proporcionar alternativas de solución para resolver o aminorar esta problemática que cada vez es punto de atención en los diferentes campos de pozos petroleros en el mundo. Estos diferentes mecanismos de daño a la formación, como ya se mencionó anteriormente, pueden ser naturales o bien inducidos y que para eliminar o remediar el daño en la región cercana al pozo se pueden utilizar tratamientos de limpieza de pozos, estimulaciones de la matriz y fracturamientos hidráulicos con ácido (Crowell et al., 1991; Civan, 2000; Syed et al., 2004).

La investigación y el diagnóstico de las causas específicas que producen el daño, son básicas para prevenirlo o para removerlo. La remoción del daño ocurrido en la formación resulta en lo general difícil y costoso, por lo que su prevención o por lo menos su minimización debe ser el enfoque principal con el que se planee cualquier operación en un pozo.

### **1.3.2. Factores, problemas y mecanismos del daño en la formación**

Barkman y Davidson (1972), Piot y Lietard (1987) y Amaefule et al. (1987, 1988) han descrito a detalle diferentes problemas encontrados en el campo impidiendo la productividad de aceite y gas.

Amaefule et al. (1988) listó las condiciones que causan el daño sobre la formación en cuatro grupos:

1. Tipo de morfología y localización de los minerales.
2. Composición de los fluidos en situ y ajenos.
3. Condiciones de temperatura y esfuerzo en situ y poros de la formación.
4. Técnicas del desarrollo del pozo y explotación del yacimiento.

Amaefule et al. (1988) también clasificó los diferentes factores que causan el daño a la formación como se muestra a continuación.

1. Invasión de fluidos tales como el agua y químicos usados para mejorar la recuperación, invasión de lodos de perforación y fluidos de terminación.
2. Invasión de partículas y movilización de partículas de la formación tales como arenas, lodos finos y detritos.
3. Condiciones de operación como la velocidad de flujo del pozo,  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  del pozo.
4. Propiedades de los fluidos de la formación y la matriz.

La **Figura 1.25** describe los mecanismos comunes del daño sobre la formación (Bennion 1999).

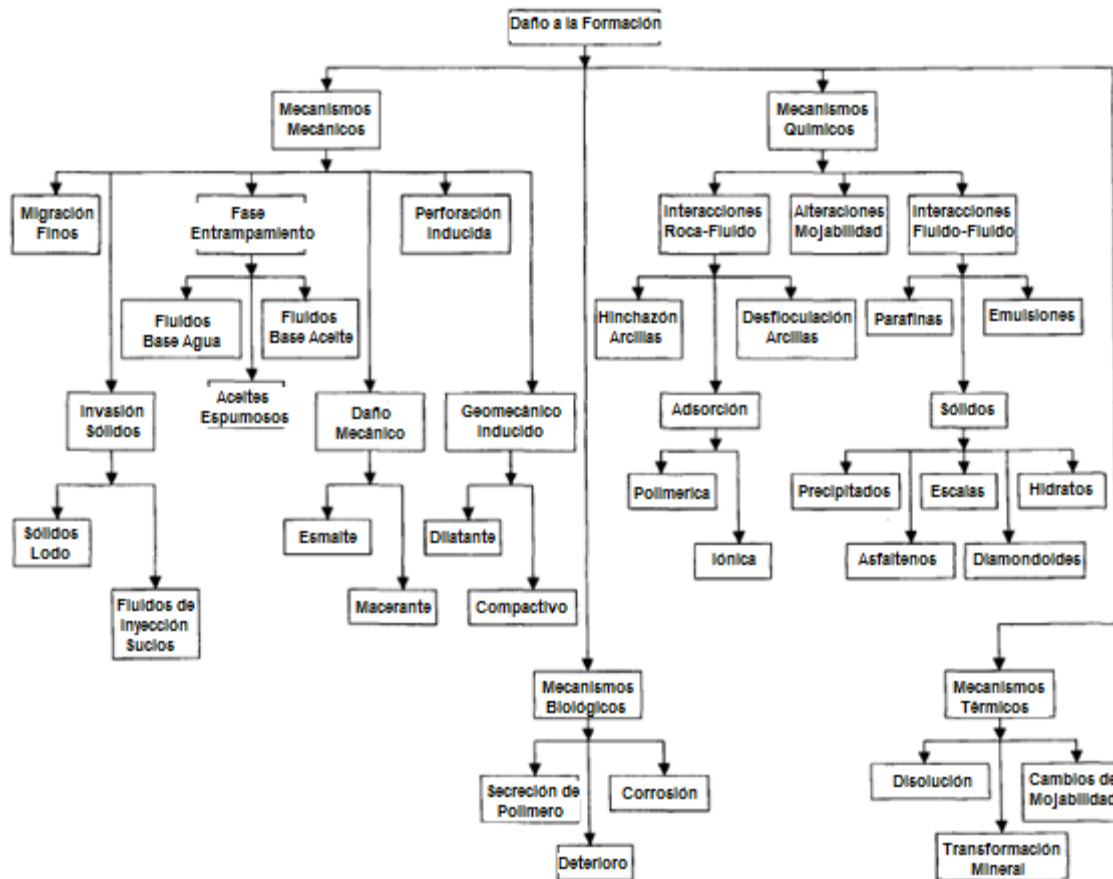


Figura 1.25. Clasificación de los mecanismos del daño sobre la formación

### 1.3.3. Mecanismos que gobiernan el daño en una formación

#### 1.3.3.1. Reducción de la permeabilidad absoluta de la formación

Es originada por un obturamiento de los espacios vacíos interconectados o fisuras de la roca. Una roca reduce o pierde su permeabilidad absoluta cuando existe una disminución en el espacio vacío libre al flujo de fluidos. Esto puede presentarse únicamente por partículas sólidas depositadas en tales espacios o al aumento del volumen del material sólido que compone la roca. Dependiendo de su tamaño, las partículas sólidas pueden invadir los conductos porosos quedándose atrapadas en los poros, en sus interconexiones o en fisuras naturales o inducidas. Estas partículas sólidas pueden provenir de los fluidos de control, de las lechadas de cemento, de los recortes de las barrenas, o estar presentes en la propia formación. También los sólidos pueden crearse por precipitaciones secundarias, reacciones de los propios fluidos de la formación, o incompatibilidad de los fluidos extraños con los minerales que constituyen la roca o con los fluidos. Además, también puede ocasionarse reducción del espacio vacío de los conductos porosos, por el aumento del volumen de los minerales contenidos en la propia formación, como es en el caso del hinchamiento de arcillas.



### **1.3.3.2. Reducción de la permeabilidad relativa a los fluidos de la formación**

Es el resultado de una alteración de las saturaciones de fluidos o de un cambio de mojabilidad de la roca, esta reducción puede ser ocasionada por el incremento de la saturación de agua cerca de la pared del pozo, como resultado de una alta invasión de filtrado o simplemente por la conificación del agua de formación.

La reducción en la permeabilidad relativa a los hidrocarburos y consecuentemente de la productividad del pozo, depende del incremento en la saturación de agua y el radio de invasión. Si el filtrado contiene surfactantes usados en los fluidos de perforación, cementación, terminación o reparación, se puede cambiar la mojabilidad de la roca, y como resultado se reduce la permeabilidad relativa al aceite. La geometría de los poros, asociada con el área superficial, afecta a los cambios de permeabilidad relativa; al disminuir el volumen de los poros con las partículas transportadas dentro del yacimiento, se aumenta su área superficial, por lo tanto la posibilidad es de aumentar la permeabilidad relativa al agua, aumentan con el incremento de la saturación de agua, dejando menor espacio disponible para el flujo de aceite. En pruebas de laboratorio, se ha experimentado y se ha encontrado que cuando aumenta el área superficial es más difícil de reducir la saturación de agua.

En lo general en forma natural, las rocas se encuentran mojadas por agua, un cambio en esta condición natural puede resultar de la acción de agentes activos de superficie llevados por los fluidos de perforación, cementación, terminación, reparación, limpieza y estimulación.

### **1.3.3.3. Alteración de la viscosidad de los fluidos del yacimiento**

Este fenómeno es propiciado por la formación de emulsiones o alteración de los fluidos del yacimiento. Este fenómeno puede ocurrir debido a la incompatibilidad de los fluidos que invaden la roca con los fluidos de formación pudiéndose crear emulsiones estables. La reducción de productividad dependerá de la viscosidad de emulsión y el radio del área afectada. Las emulsiones de agua en aceite son más viscosas que las emulsiones de aceite en agua. Las emulsiones se forman cuando el filtrado inyectado hacia la formación se mezcla con los fluidos contenidos en esta. Los surfactantes en unión con sólidos finos (tales como las arcillas de formación o el fluido de formación o partículas sólidas de hidrocarburos), tienen la tendencia a estabilizar estas emulsiones. También la mojabilidad del yacimiento y de las partículas transportadas son factores importantes para la estabilidad de la emulsión, y de esta también depende la fase continua de dichas emulsiones. Los finos mojados por agua reducen la tendencia a la estabilidad de la emulsión. Las formaciones mojadas por aceite, tienen a formar emulsiones más estables y de viscosidades más altas que las mojadas por agua.

Adicionalmente cuando los hidrocarburos son producidos, los cambios de  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  al dirigirse estos al pozo pueden ocasionar cambios

en su constitución, por la pérdida de ligeros o precipitación de material parafínico o asfáltico. Esto promoverá una mayor viscosidad de los fluidos además de la propensión a formar emulsiones y verdaderos depósitos semi-sólidos al rededor de la pared del pozo.

#### **1.3.4. Formación del daño por depositación orgánica**

La escala puede ser clasificada en dos grupos: (1) natural y (2) inducida (Houchin and Hudson, 1986; Amaefule et al., 1988). La invasión de la formación cercana al pozo por filtrados de alto pH, y fluidos inyectados de baja tensión superficial, tales como parafinas ligeras incluyendo pentano, hexano, diesel, gasolina, y nafta, y condensados del gas dentro de los yacimientos pueden causar la precipitación de asfaltenos (Amaefule et al., 1988). Los baches Asfálticos/parafínicos pueden ser formados con ácido consumido en condiciones de un pH bajo que puede ser creado durante una acidificación (Amaefule et al., 1988). Mientras que, los depósitos de parafinas principalmente son formados por enfriamiento.

Generalmente, los depósitos orgánicos encontrados a lo largo de la sarta de producción y de las instalaciones superficiales contienen grandes proporciones de parafinas, algunos asfaltenos y resinas co-precipitadas con las parafinas, algo de aceite entrampado dentro de los depósitos, y varias sustancias inorgánicas, incluyendo arcillas, arenas, y otros materiales (Khalil et al., 1997). La precipitación de las parafinas principalmente ocurre por el decremento de la temperatura, mientras que la depositación de los asfaltenos y las resinas ocurren a causa de un sinnúmero de fenómenos complicados, incluyendo la polidispersividad, la formación de coloides estéricos, la agregación, y los procesos de depositación electrocinética (Mansoori, 1997).

Leontaritis et al. (1992) propuso que: “como probables causas de la floculación de los asfaltenos están: (1) La caída de presión del yacimiento por debajo de la presión en la cual los asfaltenos floculan y comienzan a depositarse; (2) Por mezclar solventes CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> con el aceite de yacimiento durante un proceso de EOR.... Después de que los asfaltenos exhiben floculación en un cambio intrínseco, lo cual es usualmente positivo. Como resultado, muestran una fuerte tendencia a unirse a superficies cargadas negativamente, tales como arcillas y arenas.”

Conforme los pozos en yacimientos asfálticos producen, la depositación orgánica comienza dentro de la sección superior de la tubería en la cual ocurren las caídas de presión por debajo de la presión de floculación de los asfaltenos, y por lo tanto la zona de depositación orgánica sigue progresivamente hacia el fondo del agujero y eventualmente entra en la formación cercana al pozo (Minssieux, 1997). Especialmente, las formaciones contienen arcillas de superficie específica grande, tales como las Kaolinitas, estas pueden inicialmente adsorber y retener rápidamente los asfaltenos polares y las resinas (Minssieux, 1997). Resultando, se forman sobre la superficie porosa depósitos de multicapas moleculares (Acevedo, 1995). Sin embargo, conforme los asfaltenos se precipitan suspendidos en el aceite se combinan y forman agregados suficientemente grandes, esas partículas no

pueden pasar a través de las gargantas de los poros y son capturadas en estas (Minssieux, 1997). Las gargantas de los poros se taponan y causan severas pérdidas de permeabilidad porque los espacios que conectan a los poros se cierran y/o forman un bache in-situ que llena el poro si el taponamiento de la garganta de poro continúa permitiendo algún flujo a través de las partículas atestadas. Simultáneamente, el flujo es desviado hacia grandes trayectorias de flujo (Wojtanowicz et al., 1987, 1988; Civan, 1995; Chang and Civan, 1997; Minssieux, 1997). “Los depósitos orgánicos usualmente constriñen el flujo porque son adhesivos y deformables. Por lo tanto, la conductividad de una trayectoria de flujo puede disminuir sin llenar completamente el espacio poroso” (Civan, 1994, 1995).

Leontaritis (1998) determinó que el daño orgánico en yacimientos de aceite es causado principalmente por depositación de asfaltenos y que la región de depositación de asfaltenos puede realmente extenderse a grandes distancias desde el nivel de disparos en el fondo del pozo, especialmente durante una recuperación por miscibles. Mientras que, el daño orgánico causado por depositación de ceras está más bien limitado a cortas distancias (0 a 1 pie) desde el nivel de disparos en el fondo del pozo, porque la depositación de cera en la región cercana al nivel medio de disparos usualmente ocurre por el enfriamiento del aceite causado ya sea por pérdidas de presión durante la producción de aceite debidas a la profundidad de la perforación o por invasión y enfriamiento del aceite saturado caliente con ceras disuelta sobre las paredes del pozo como resultado de los sobrealanceados, tratamientos de aceites calientes de los pozos.

La declinación de la productividad de los pozos en yacimientos asfálticos está usualmente atribuida a la reducción de la movilidad efectiva del aceite por varios factores (Amaefule et al., 1988; Leontaritis et al., 1992; Leontaritis, 1998). La movilidad efectiva de un aceite es una medida conveniente de la capacidad de flujo de un aceite porque combina tres relevantes propiedades en un grupo como:

$$\lambda_0 = \frac{k k_{r0}}{\mu_0} \dots\dots\dots(1.32)$$

Donde k es la permeabilidad del yacimiento y  $k_{r0}$  y  $\mu_0$  son la permeabilidad relativa y la viscosidad del aceite, respectivamente. Por lo tanto, Leontaritis (1998) propuso el daño inducido por los asfaltenos puede ser explicado por tres mecanismos. El primero es el incremento de la viscosidad del fluido del yacimiento por la formación de una emulsión de agua en aceite si el pozo está produciendo agua y aceite simultáneamente. La viscosidad puede incrementarse también por el incremento de la concentración de partículas de asfaltenos en la región cercana al nivel medio de disparos conforme el aceite converge radialmente hacia el pozo. Pero, mediciones experimentales han indicado que la viscosidad se incrementa porque la floculación de los asfaltenos es despreciada. El segundo mecanismo es el cambio de la mojabilidad de la formación desde un estado mojado por agua a un estado mojado por aceite mediante la adsorción de los asfaltenos sobre la superficie poros del yacimiento. Sin embargo, este fenómeno es el menos probable

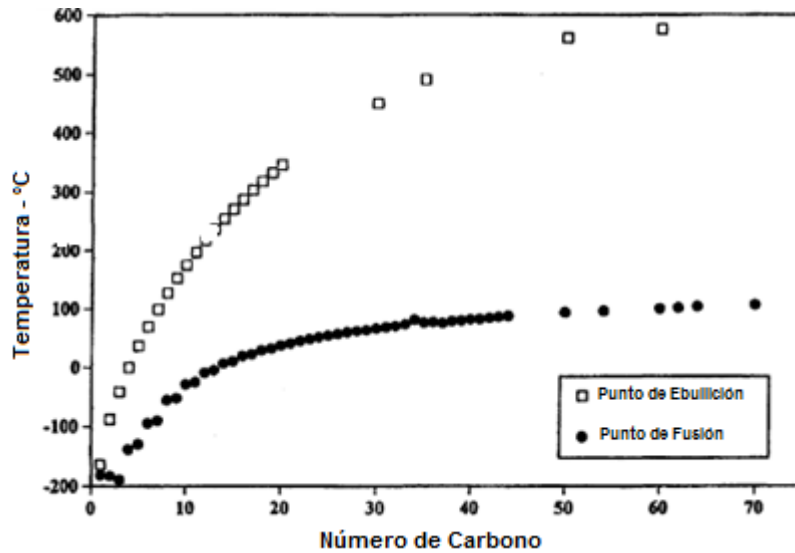
porque, usualmente, las formaciones asfalténicas presentan ya una mojabilidad mixta o mojadas por aceite, debido al hecho de que los asfaltenos ya han sido adsorbidos sobre la superficie porosa durante los largos periodos geológicos antes de que el pozo entre a producción. El tercero y más probable mecanismo es el deterioro de la permeabilidad de la formación por el taponamiento de las gargantas de los poros por las partículas de asfaltenos.

Los problemas asociados con la depositación orgánica del aceite crudo pueden ser evitados o minimizados por la selección de las condiciones operacionales tales que el aceite del yacimiento siga una trayectoria termodinámica fuera de la envolvente de depositación y, por lo tanto, el concepto de envolvente de precipitación pueda proveer alguna guía en este respecto (Leontaritis et al., 1992).

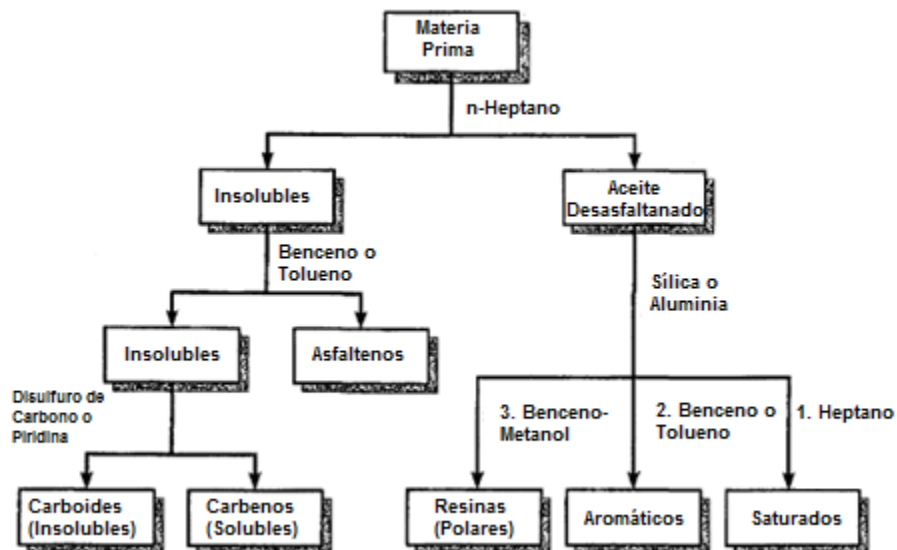
#### **1.3.4.1. Características de los aceites asfalténicos**

Como es indicado en la **Figura 1.26** por Philp et al. (1995), los puntos de ebullición y condensación de los hidrocarburos incrementa por el número de carbonos. Los aceites crudos pesados contienen grandes cantidades de componentes de alto punto de ebullición, los cuales crean problemas durante la producción (Speight, 1996). Speight y Long (1996) puntualizaron que la alteración química y física de los aceites puede afectar la dispersividad y compatibilidad de las fracciones de mayor peso molecular y crear varios problemas, tales como la separación de fase, precipitación y formación de un bache durante las varias fases de la producción de aceite, transportación, y procesamiento.

Speight (1996) clasificó los constituyentes del aceite crudo dentro de cuatro grupos de hidrocarburos: (1) saturados volátiles y aromáticos, (2) saturados no volátiles (ceras) y aromáticos, (3) resinas, y (4) asfaltenos. Speight (1996) explicó que la nomenclatura de las fracciones del petróleo, tal como está dada en la **Figura 1.27**, está basada en las técnicas de separación del aceite crudo en sus fracciones. La **Figura 1.28** de Leontaritis (1997) describe los diferentes pasos y técnicas involucradas en el análisis del aceite crudo, incluyendo destilación crioscópica (CD), extracción de solvente (SE), cromatografía de gases (GC), cromatografía de alto rendimiento de líquido (HPLC), y cromatografía de filtración de gel (GPC). La **Tabla 1.5** de Srivastava and Huang (1997) presenta los datos de las propiedades químicas y físicas de muestras de aceite típicas tomadas de pozos en Weyburn.



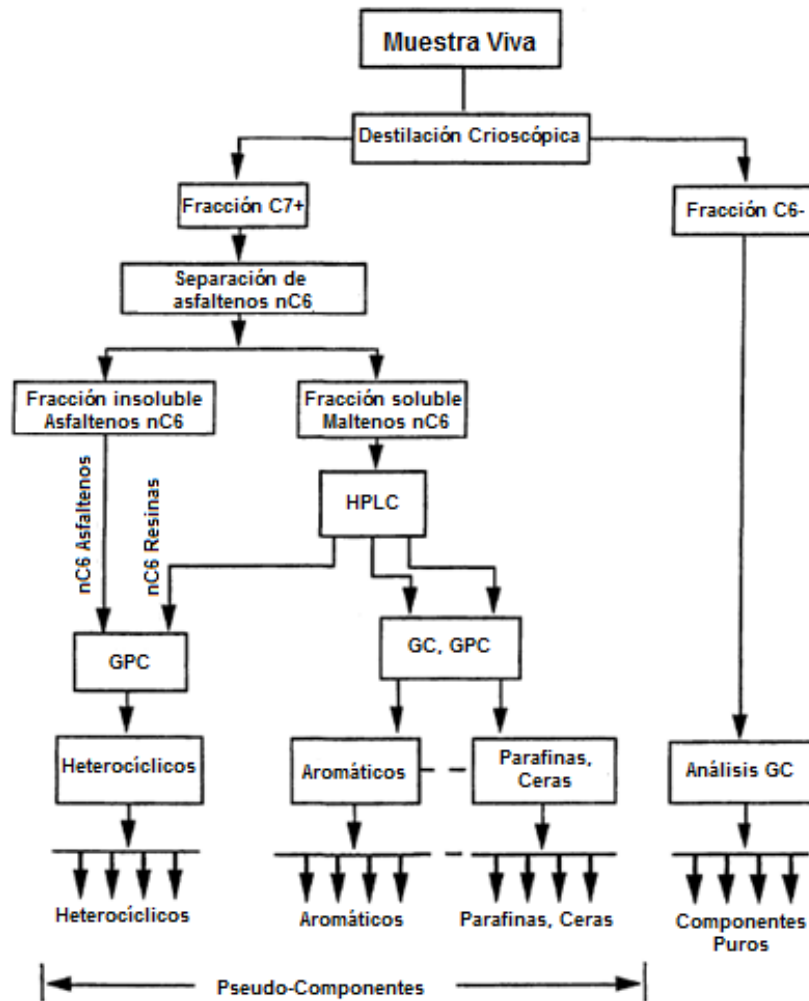
**Figura 1.26.** Efecto del número de carbonos del n-alkane sobre las temperaturas del punto de ebullición y de fusión (después de Philp, R. P., Bishop, A. N., Del Rio, J.-C., y Allen, J., Cubitt, J. M., y England, W. A. (eds.), Geological Society Special Publication No. 86, pp. 71-85, ©1995; reimpresso con el permiso de R. P. Philp y the Geological Society Publishing House).



**Figura 1.27.** Clasificación de los constituyentes del petróleo basados su fraccionamiento en el laboratorio (reimpreso de *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 22, Speight, J. G., "The Chemical and Physical Structure of Petroleum: Effects on Recovery Operations," pp. 3-15, ©1999, con el permiso de Elsevier Science).

Leontaritis (1996, p. 14)\* describió las fracciones pesadas del petróleo como siguen:

- Asfaltenos;
- Resinas;
- Ceras, Parafinas y;
- Asfalto.



**Figura 1.28.** Pasos para el análisis y caracterización del aceite para obtener parafinas, aromáticos, resinas, y asfaltenos (después Leontaritis, ©1997 SPE; reimpresso con el permiso de la Society of Petroleum Engineers).

**Tabla 1.5.** Propiedades químicas y físicas de los aceites muertos de Weyburn\*

Temperatura °C	Aceite W1 <sup>a</sup>		Aceite W1 <sup>b</sup>		Aceite W1 <sup>c</sup>	
	Densidad Kg/cm <sup>3</sup>	Viscosidad mPa*s	Densidad Kg/cm <sup>3</sup>	Viscosidad mPa*s	Densidad Kg/cm <sup>3</sup>	Viscosidad mPa*s
15	878.9	-	854.9	-	869.2	11.76
20	875.9	12.8	842.4	4.60	864.4	9.40
59	846.1	4.2	-	-	-	-
61	-	-	813.1	2.35	-	-
63	-	-	-	-	839.4	3.15
Presión MPa	Densidad @ 59°C <sup>d</sup>	Viscosidad @ 59°C <sup>d</sup>	Densidad @ 61°C <sup>d</sup>	Viscosidad @ 61°C <sup>d</sup>	Densidad @ 63°C <sup>d</sup>	Viscosidad @ 63°C <sup>d</sup>
0.1	846.1	4.2	813.1	2.35	839.4	3.15
3.54	849.2	-	816.4	2.49	842.4	3.26
6.99	852.4	-	819.6	2.62	845.2	3.37
10.44	858.0	-	822.9	2.76	848.4	3.49
17.33	860.9	-	829.3	3.04	854.7	3.71
BS&W, % vol		0.1	0.2		0.5 %	
Peso molecular, g/g-mol		230	203		215	
Componente	% wt.		% wt.		% wt.	
Saturados	48.5		55.3		48.4	
Aromáticos	33.5		31.1		33.5	
Resinas	13.2		9.6		13.2	
Asfaltenos	4.8		4.0		4.9	

<sup>a</sup> Colectado del pozo Weyburn 14-17-6-13 W2M

<sup>b</sup> Colectado del pozo Weyburn 3-11-7-13 W2M

<sup>c</sup> Colectado del pozo Weyburn Hz 12-18-6-13 W2M

<sup>d</sup> Temperatura del yacimiento para las muestras de aceite

\* Sirvastava y Huang, © 1997 SPE, reimpresso con el permiso de la Society of Petroleum Engineers

Leontaritis (1997) describe que: “debido a que las ceras, asfaltenos y demás resinas son sólidos en su forma pura y que las otras moléculas del aceite están en forma líquida, la mezcla total de aceite crudo es una solución líquida de ceras, asfaltenos, y resinas que permanecen en el aceite líquido... En general, las ceras y resinas están disueltas en todo el aceite crudo. Mientras que los asfaltenos están en su mayoría no disueltos en estado coloidal.”

### 1.3.4.2. Mecanismos de depositación de orgánicos pesados

Mansoori (1997) estableció que la depositación orgánica durante la producción y transportación de petróleo puede ocurrir por uno o varios de los cuatro mecanismos siguientes:

1. Efecto polidispersivo. Como se muestra en la **Figura 1.29**, Mansoori (1997), puede ser logrado un estado estable polidispersivo de una mezcla de aceite para una cierta razón de polares y no polares y ligeros a pesados constituyentes del aceite crudo en condiciones de  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  dadas. Así que, cuando la composición, temperatura, o presión son modificadas, el sistema puede llegar a ser inestable y puede pasar por varios procesos. La **Figura 1.30**, Mansoori (1997), muestra la formación de agregados de asfalteno tipo micelas cuando los componentes polares miscibles son agregados dentro del sistema. La **Figura 1.31** de Mansoori (1997) describe la



separación de los asfaltenos como una fase de agregados sólida cuando más hidrocarburos parafínicos son agregados dentro del sistema.



**Figura 1.29.** Orgánicos pesados en el petróleo crudo (líneas rectas/curvas = moléculas de parafinas, elipses sólidas = moléculas aromáticas, elipses abiertas = moléculas de resinas, y formas de bloques sólidos = moléculas de asfalteno) (reimpreso de *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 17, Mansoori, G. A., "Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions", pp. 101-111, ©1997, con permiso de Elsevier Science; después SPE; reimpreso con permiso de la Society of Petroleum Engineers).



**Figure 1.30.** Fenómeno coloidal activado por la adición de un solvent polar miscible (elipse sólida = un hidrocarburo aromático) (reimpreso de *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 17, Mansoori, G. A., "Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions", pp. 101-111, ©1997, con el permiso de Elsevier Science).



**Figure 1.31.** Floculación y precipitación de componentes pesados por la adición de un solvente no polar miscible (línea en forma de guión = un hidrocarburo parafínico) (reimpreso de *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 17, Mansoori, G. A., "Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions, pp. 101-111, ©1997, con el permiso de Elsevier Science; después de Mansoori ©1994 SPE; reimpreso con el permiso de la Society of Petroleum Engineers).

2. Efectos coloidales estéricos. En altas concentraciones, los asfaltenos tienden a asociarse en forma de grandes partículas, como se muestra en la **Figura 1.32**, Mansoori (1997). En la presencia de algunos agentes peptizantes, tal como las resinas, esas partículas pueden adsorber los agentes peptizantes y llegar a suspenderse en el aceite.



**Figure 1.32.** Fenómeno estérico coloidal activado por la adición de hidrocarburos parafínicos (reimpreso de *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 17, Mansoori, G. A., "Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions, pp. 101-111, ©1997, con el permiso de Elsevier Science; después de Mansoori ©1994 SPE; reimpreso con el permiso de la Society of Petroleum Engineers).

3. Efecto de agregación. Cuando la concentración del agente peptizante es baja y su cantidad adsorbida no es suficiente para ocupar completamente la superficie de la partícula, varias partículas pueden combinarse para formar partículas más grandes como las mostradas en la **Figura 1.33**, Mansoori (1997). Este fenómeno es llamado floculación. Cuando las partículas llegan a ser lo suficientemente grandes y pesadas, tenderán a depositarse fuera de la solución como se muestra en la **Figura 1.34**, Mansoori (1997).



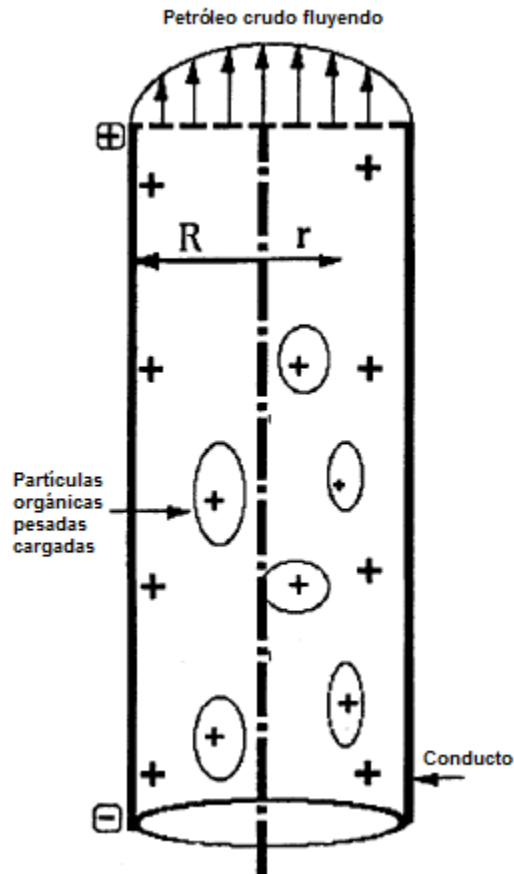
**Figure 1.33.** Migración de las moléculas peptizantes (flechas sólidas) mediante el cambio del balance potencial químico (reimpreso de *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 17, Mansoori, G. A., "Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions, 101-111, ©1997, con el permiso de Elsevier Science; después de Mansouri ©1994 SPE; reimpreso con el permiso de la Society of Petroleum Engineers).



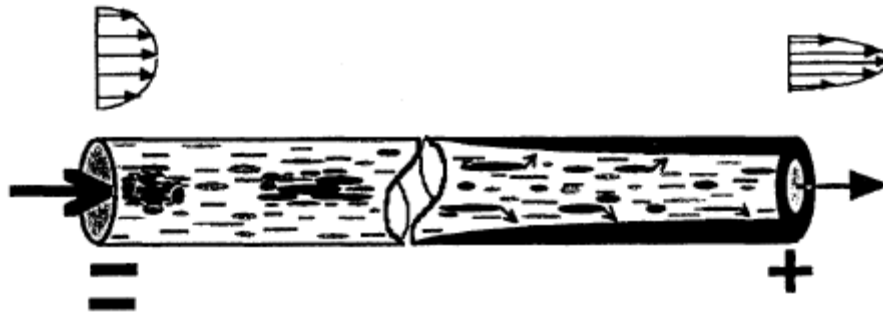
**Figura 1.34.** Floculación y depositación (flecha grande) de grandes partículas orgánicas pesadas (reimpreso de *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 17, Mansoori, G. A., "Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions, pp. 101-111, ©1997, con el permiso de Elsevier Science; después de Mansouri ©1994 SPE; reimpreso con el permiso de la Society of Petroleum Engineers).

4. Efecto electrocinético. Como explicó Mansoori (1997), durante el flujo de aceite a través del medio poroso y las tuberías, una "corriente continua" y una diferencia de potencial son generados a causa de la migración de las partículas cargadas de los coloides asfálticos. Las partículas de asfalteno están positivamente cargadas pero la fase aceite se encuentra cargada negativamente, como se muestra en la **Figura 1.35**, Mansoori (1997). Por lo tanto, los potenciales de la corriente ascendente negativa y de la corriente descendente positiva son generados a lo largo de la tubería para resistir el flujo de las partículas coloidales, como se muestra en la **Figura 1.36**, Mansoori (1997). Esto, en turno, induce una difusión de retorno de las partículas coloidales de asfalteno. Mansoori (1997) puntualizó que la depositación polar de asfalteno mediante el efecto electrocinético y de las parafinas no polares por

el efecto de cristalización del punto dinámico de precipitación, pueden ocurrir simultáneamente cuando el aceite contiene asfaltenos y parafinas.



**Figure 1.35.** Potencial de corriente generado por el flujo de aceite en una tubería (reimpreso de *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 17, Mansoori, G. A., "Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions, pp. 101-111, ©1997, con el permiso de Elsevier Science; después de Mansouri ©1994 SPE; reimpreso con el permiso de la Society of Petroleum Engineers).



**Figura 1.36.** Depositación electrocinética en una tubería (reimpreso de *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 17, Mansoori, G. A., "Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions", pp. 101-111, ©1997, con el permiso de Elsevier Science

#### 1.4. RECUPERACIÓN MEJORADA DE ACEITE

Los mecanismos naturales que normalmente manejan la recuperación del aceite resultan en factores de baja recuperación. De hecho, si los yacimientos han producido solamente por las fuerzas naturales del mismo, se obtiene una muy pobre recuperación. Las propiedades específicas de las rocas y los fluidos así como las fuerzas que controlan el movimiento de los fluidos dentro del yacimiento son responsables de recuperaciones tan pobres. La recuperación de petróleo por esos mecanismos naturales es llamada recuperación primaria.

Para lograr mayores recuperaciones se debe intervenir el yacimiento para controlar artificialmente, o alterar, las fuerzas naturales que manejan la producción y/o las propiedades de la roca y de los fluidos. Algunas técnicas que ayudan a mejorar las fuerzas naturales de desplazamiento dentro de un yacimiento involucran el inyectar fluidos a alta presión. Otras técnicas tienen como objetivo el cambiar las propiedades de los fluidos y/o la roca para mejorar la movilidad de estos y suprimir las fuerzas que dificultan sus movimientos. Tales técnicas son conocidas como *métodos de recuperación mejorada* (EOR por sus siglas en inglés).

En este aspecto, los proyectos de producción de recuperación mejorada de aceite continúan suministrando un porcentaje de incremento en la producción mundial de aceite. Cerca del 3% de la producción mundial proviene ahora de EOR. Esto se debe en gran medida a que la producción convencional de aceite va en caída. Por lo tanto, la importancia de la mejor elección del método de recuperación se ha convertido en algo importantísimo para los ingenieros petroleros.

Hace cerca de 100 años, los productores de aceite inyectaban gas para restaurar la presión a sus pozos muertos. Debido a que el aire era más barato que el gas, fue inyectado para incrementar la producción de los campos más viejos. Por muchos años, los operadores han escogido aire o gas, y algunas veces han inyectado ambos dentro de un mismo yacimiento. Naturalmente, hubo problemas de seguridad y otros problemas con el aire. Sin embargo, no fue hasta 1928 que el gas natural llegó a ser el fluido de inyección por elección

para el mantenimiento de la presión. La inyección de agua fue legalizada en Pensilvania en 1921 (esto fue hecho secretamente antes de esta fecha).

La elección de fluidos inyectantes se ha ampliado considerablemente desde esos días, pero los ingenieros petroleros deben continuar eligiendo un fluido de inyección y un proceso total para tratar de recuperar la máxima cantidad de aceite de un yacimiento mientras continúe siendo provechoso. Los criterios de revisión han evolucionado a través de los años para ayudar a los ingenieros petroleros a tomar esas decisiones. En años recientes, la tecnología computacional ha mejorado la aplicación de los criterios de revisión a través del uso de inteligencia artificial, pero el valor de esos programas depende de la exactitud de los datos de entrada utilizados.

#### **1.4.1. Criterios de selección para un proceso EOR**

En seguida se presenta un criterio de revisión basado en una combinación de las características del yacimiento y del aceite aplicado a proyectos exitosos agregados a nuestro entendimiento de las condiciones óptimas necesarias para un buen desplazamiento de aceite por diferentes fluidos en un proceso EOR. Lo que se quiere obtener son parámetros reales que puedan ser usados en las nuevas herramientas asistidas por computadora para la administración de yacimientos.

**La tabla 1.6** enlista más de 20 métodos de EOR que han sido intensivamente experimentados en el laboratorio, y en su mayoría probados significativamente en el campo. Los métodos usan cerca de 15 diferentes sustancias (o mezclas específicas) que deben ser comprados e inyectados dentro del yacimiento, siempre en costos algo mayores que para la inyección de agua. La parte económica de un proceso de EOR muestra que las mejores ganancias se presentan con aquellos métodos donde varios barriles de fluidos (líquido o gas a presión de yacimiento) pueden ser inyectados por barril de aceite producido incremental. Esto limita los métodos principales de agua o de los gases no costosos. Algunos métodos (miscelares-polímeros) han tenido algo de éxito técnico pero relativamente poco éxito económico. Esos métodos están incluidos en el criterio de revisión por que aún siguen siendo estudiados y aplicados en el campo. Si los precios del petróleo se elevan significativamente, existe la esperanza de que lleguen a ser más provechosos.

Ocho métodos son vistos en el criterio de revisión ya sea porque son los más importantes o porque son prometedores. Esos métodos son mostrados en la **Tabla 1.7**. Esos métodos actuales de EOR incluyen tres métodos de inyección de gas (nitrógeno, hidrocarburo, CO<sub>2</sub>), tres métodos de inyección de agua (miscelar/polímero mas alcalino, surfactante/polímero (ASP); inyección de polímero; tratamientos con gel) y tres métodos térmicos / mecánicos (combustión, vapor, superficie mineral)

**Tabla 1.6.** Resumen de los criterios de análisis para los métodos de recuperación mejorada (EOR)

		Propiedades del aceite			Características del yacimiento					
No	Método de recuperación	°API	$\mu$ (cp)	Composición	S <sub>o</sub> (%PV)	Tipo de formación	Espesor (ft)	K (cp)	Profundidad (m)	Temp. (° F)
Método de inyección de gas (Miscible)										
1	Inyección de nitrógeno y gas	>35 -48	<0.4 – 0.2	Alto porcentaje de C <sub>1</sub> a C <sub>7</sub>	>40 - 75	Arenisca o carbonatos	Delgado a menos que se profundo	NC	>6000	NC
2	Hidrocarburos	>23 -41	<3- 0.5	Alto porcentaje de C <sub>2</sub> a C <sub>7</sub>	>30 – 80	Arenisca o carbonatos	Delgado a menos que se profundo	NC	>4000	NC
3	CO <sub>2</sub>	>22 -36	<10- 1.5	Alto porcentaje de C <sub>5</sub> a C <sub>12</sub>	>20 – 85	Arenisca o carbonatos	Rango amplio	NC	>2500	NC
4	Gases inmiscibles	>12	<600	NC	>35 - 70	NC	NC si es profundo y/o con buena permeabilidad vertical	NC	>1800	NC
Inundación o saturación										
5	Inyección de micelas, alcalinos	>15	<35-13	Ácidos orgánicos, bajos e intermedios para el flujo alcalino	>35 – 53	Arenisca	NC	>10- 420	>9000- 3500	80- 200
6	Inyección de polímeros	>15	>10 y <150	NC	>50 – 80	Arenisca	NC	>10 – 800	<9000	140- 200
Mecanismo térmico										
7	Combustión	>10 -16	<5000- 1200	Componentes asfálticos	>50 – 72	Arena /arenisca	>10	>50	3500-11500	>100- 135
8	Vapor	>8 a 13. 5	<20000 0 – 4700	NC	>40 – 66	Arena /arenisca	>20	>20 0	1500-4500	NC
9	Surface mining	7 a 11	Zero could flow	NC	>8	Mineable tar sand	>10	NC	>3:1	NC
NC= no crítico										

Para nuestro caso de estudio es necesario analizar con detenimiento los métodos basados en la inyección de agua, los cuales son utilizados para aceites en el rango de una densidad media y por lo tanto se debe de entender bien cuál es su objetivo y lo que pueden aportar para recuperar más aceite:

**Tabla 1.7.** Inyección de polímeros.

<p>Descripción: El objetivo de los polímeros es mejorar el desplazamiento y la eficiencia de barrido durante la inyección. En la inyección de polímeros, los polímeros de alto peso molecular son disueltos en la inyección de agua para aumentar la movilidad de agua, se usa concentraciones de 250 a 2000 mg/lit.                  Mecanismo: Los polímeros mejoran la recuperación por: 1) incremento de viscosidad de agua, (2) disminuyen la movilidad de agua, (3) están en contacto con un gran volumen en el yacimiento.</p>		
Guía técnica de selección		
	Rango recomendado	Rango de proyectos de campos actuales
<p><b>ACEITE</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Gravedad (°API)</li> <li>✓ Viscosidad (cp)</li> <li>✓ Composición</li> </ul> <p><b>YACIMIENTO</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ S<sub>o</sub> (% PV)</li> <li>✓ Tipo de formación</li> <li>✓ Espesor neto</li> <li>✓ Permeabilidad promedio (md)</li> <li>✓ Profundidad (ft)</li> <li>✓ Temperatura °F</li> </ul>	<p>14 a 34</p> <p>1 a 80</p> <p>-</p> <p>50 a 92</p> <p>-</p> <p>No crítico</p> <p>10 a 15000</p> <p>1300 a 9600</p> <p>80 a 185</p>	<p>&gt;15</p> <p>&lt;150 (preferentemente de de 10 a 100)</p> <p>No crítico</p> <p>&gt;50</p> <p>Preferentemente arenisca pero puede usarse en carbonatos</p> <p>-</p> <p>&gt;10 md**</p> <p>&lt;9000 (ver temperatura)</p> <p>&lt;200 para minimizar degradación</p>

### 1.4.2. Recuperación química

Algunos líquidos tienen una mayor afinidad que otros para adherirse a superficies sólidas. Cuando dos líquidos están en contacto con una superficie sólida en común, uno de los dos líquidos (uno con mayor afinidad a adherirse) se esparcirá sobre la superficie a costa del otro. La superficie sólida es identificada entonces como mojable por ese líquido. La mayoría de las rocas de yacimiento son mojables en mayor medida por agua que por aceite y son, por lo tanto, identificadas como rocas mojables al agua. Tales condiciones son favorables para desplazar el aceite por agua. Existen situaciones, sin embargo, donde las rocas del yacimiento son mojables por aceite. En esos casos, el agua no sería capaz de desplazar al aceite. Los ingenieros de yacimientos y los científicos que estudian la química superficial han desarrollado métodos en los cuales productos químicos son usados para cambiar la mojabilidad de la roca por medio de operaciones de inyección de agua. Esos métodos son conocidos como métodos de recuperación química. Los dos métodos de recuperación química más comunes son los siguientes:



1. Inyección de tenso-activos: en este método, un bache de solución tenso-activo-agua es inyectado primero a través de un pozo de inyección dentro de la formación. Este es seguido por la inyección de agua ordinaria como en una operación regular de inyección de agua. el tenso-activo que encabeza el flujo causa cambios en la tensión interfacial y moviliza el aceite que de otra manera se estaría adherido a la roca. Así que, llega a ser posible el desplazamiento del aceite por el flujo de agua. Otra vez, el agregar polímeros al agua para crear condiciones de movilidad favorables incrementaría la eficacia del flujo. En este caso, el método puede ser llamado inyección de polímero-tenso-activo.

2. Inyección caústica. Este método es esencialmente una inyección de tenso-activo, en donde el tenso-activo es generado dentro del yacimiento en vez de ser inyectado. El método es aplicable en situaciones donde el yacimiento de aceite contiene altas concentraciones de ácidos naturales, los cuales pueden reaccionar con productos alcalinos para producir tenso-activos. La aproximación más común es inyectar un bache de solución de sosa caústica (NaOH) delante del flujo de agua ordinaria. Las reacciones alcalinas con los ácidos del aceite in situ producen tenso-activos. Entonces, el proceso es convertido en un proceso de inyección de tenso-activos. Este método es menos costoso que el proceso regular de inyección de tenso-activo.

El objetivo de los métodos químicos es reducir la tensión interfacial entre el aceite y el agua, generalmente para desplazar el aceite entrampado discontinuo (saturación de aceite residual, Sor) que permanece después de la inyección de agua. Debido a que es aproximadamente 10 veces más difícil desplazar el aceite entrampado que el aceite continuo, los baches de surfactantes para esos procesos terciarios deben ser muy eficientes. Los mecanismos de desplazamiento del aceite son bien entendidos, y muchas formulaciones han sido planeadas para dar muy altas recuperaciones en los experimentos del laboratorio con rocas de yacimiento y fluidos actuales.

## **2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA LA MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO**

### **2.1. ÁNGULO DE CONTACTO**

#### **2.1.1. Definiciones**

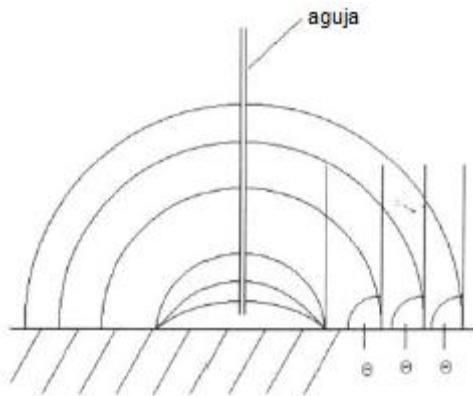
El ángulo de contacto mide la mojabilidad de una superficie específica. Es el mejor método de medición cuando son usados fluidos puros y núcleos artificiales puesto que no hay la posibilidad de que surfactantes u otros compuestos alteren la mojabilidad. El método es también usado para determinar si un aceite crudo puede alterar la mojabilidad y para determinar los efectos de la temperatura, presión, y química de la salmuera sobre la mojabilidad.

La medición del ángulo de contacto es un método clásico ampliamente utilizado en la ingeniería para determinar la mojabilidad, en un sistema de tres fases (gas-líquido-sólido, o líquido-líquido-sólido). El método fue introducido en la ingeniería petrolera hace más de 50 años.

La superficie del sólido a ser medida debe ser horizontal y debe estar perfectamente pulida. Una gota de líquido es colocada sobre el sólido. El ángulo de contacto no es independiente de los efectos del tiempo: puede cambiar rápidamente en segundos o minutos., dependiendo del líquido utilizado y de la naturaleza del sólido. Si el sólido se disuelve en el líquido o el líquido cambia su composición debido a las diferentes presiones de vapor de los diferentes componentes, el ángulo de contacto decrecerá rápidamente.

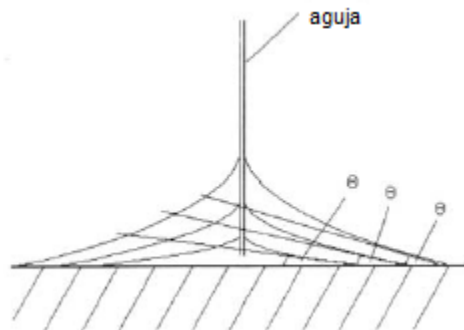
El ángulo de contacto dinámico describe las propiedades de interacción física entre las interfases sólido-líquido durante el proceso de mojabilidad y puede ser denominado ángulo de contacto *avanzando* o *retrocediendo* dependiendo de la forma en que se realice la medición de este, estos conceptos se describen a continuación.

Ángulo de contacto avanzando: un ángulo de contacto avanzando puede ser medido con un incremento en la gota de líquido sobre la superficie del sólido (**Figura 2.1**). Este puede ser hecho con una jeringa que permanece dentro de la gota durante la medición. Una gota de líquido es colocada sobre la superficie del sólido y es agrandada empujando más líquido a través de la aguja. Mientras el volumen se incrementa, la frontera entre el líquido y el sólido se mueve; sólo es medida la interacción física.



**Figura 2.1.** Ángulo de contacto avanzando producido por una jeringa

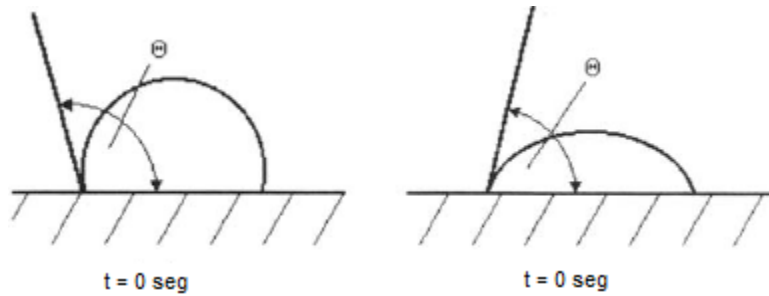
Ángulo de contacto retrocediendo: el ángulo de contacto retrocediendo provee información sobre la rugosidad macroscópica de la superficie. En este caso se coloca una gota relativamente grande sobre la superficie mientras la jeringa permanece dentro de la gota durante la medición, de esta forma el volumen de la gota comienza a disminuir al succionar el líquido al interior de la jeringa (**Figura 2.2**). Cuando la frontera entre el líquido y el sólido comienza a moverse, el ángulo de contacto tiene que ser medido.



**Figura 2.2.** Ángulo de contacto retrocediendo producido por una jeringa.

Entre los parámetros que afectan el ángulo de contacto se encuentran los siguientes:

- Temperatura, por esta razón es necesario mantener una temperatura estándar durante las mediciones.
- Tiempo, el ángulo de contacto puede cambiar durante el tiempo (**Figura 2.3**), causado por la evaporación del líquido o por las fuerzas entre la superficie y el líquido. La calidad de la superficie por sí misma es dependiente del tiempo; esto es especialmente válido para los polímeros.



**Figura 2.3.** Dependencia del tiempo de los ángulos de contacto en equilibrio.

- Volumen, densidad y gravedad: la influencia de la gravedad sobre el ángulo de contacto está cercanamente conectada a la densidad del líquido usado y al volumen de la gota.
- Tamaño de la gota.
- Medio ambiente de la gota, esto concierne a la fase gaseosa o líquida circundante y a la superficie sólida que debe ser examinada. La evaporación puede influenciar el ángulo de contacto, también como el proceso de adsorción del líquido prueba en la superficie sólida.
- Rugosidad de la superficie.
- Gasto de dosificación.

La mayoría de los parámetros anteriores serán descritos más adelante en este capítulo, así como su variación y los efectos que producen sobre el ángulo de contacto.

## **2.2. ESTADO DEL ARTE**

Diversos experimentos se han desarrollado utilizando el método del ángulo de contacto, en las **Tablas 2.1** y **2.2** se resumen los experimentos que han realizado varios autores con ayuda de este método.

**Tabla 2.1.** Estado del arte. Trabajos realizados por diversos autores para medir el ángulo de contacto en distintos sistemas roca-fluido.

Referencia	Sistema			
	Roca		Fluido	
	Tipo	Tratamiento	Gota	Fase embebida
Treiber et al. (1972)	Placas de cuarzo y calcita pulidas, lisas, y homogéneas.	-----	-----	-----
Anderson (1986 a,b)	Muestras de núcleos.	-----	Fluidos puros	-----
Abdel-Wali (1995)	Placas de arenisca extremadamente lisas del campo Safaniya, Arabia Saudita.	Rocas limpias. Se limpiaron con tolueno saturado con agua y metanol más mezclas de tolueno.	Aceite crudo del campo Safaniya, Arabia Saudita.	Salmuera del campo, salmuera con diferentes salinidades y concentraciones de componentes polares.
Buckley, Liu, Xie and Morrow (1996)	Vidrio de Borosilicato, placas de cuarzo y portaobjetos de microscopio.	Salmuera y aceite.	Aceite crudo, agua, y n – decano.	Salmuera, salmuera sintética, y aire.
Xie, Morrow, and Buckley	Vidrio de cuarzo	Procedimiento 1. Salmuera. Procedimiento 2. Aceite crudo.	Decano limpio, agua destilada, salmuera en placas limpias (sistema fuertemente mojado por agua). Tres tipo de aceite crudo (A-93, A-95, CS)	Salmuera de distintas concentraciones
Buckley, Liu & Monsterleet (1998)	Superficies de vidrio	Aceite crudo A-90,A-93, A-95,Lagrove, Moutray, Schuricht, ST-86, ST-87, SQ-94, y SQ-95, a diferentes temperaturas y tiempos de añejamiento. Salmuera sintética de yacimiento, tolueno, ciclohexano, n – decano, y mezclas de aceite con precipitantes.	Agua,	Aire, salmuera sintética de yacimiento
Orkoula et al. (1999)	Capas de carbonato de calcio colocadas en portaobjetos de microscopio	-----	-----	-----

**Tabla 2.1. Continuación...**

Yang, Hirasaki, Basu, Vaidya (1999)	Mica partida de muscovita fresca	Se remoja en salmuera una noche, se coloca en aceite y se centrifuga, se coloca nuevamente en aceite y se centrifuga. Por último se añeja en diferentes tiempos a Tyac.	Aceite M1 and SMY STO, solución al 40% M1/60% n-heptano, y solución 40% SMY/60% n-heptano, y salmuera	Cloruro de sodio, pH 6 ó 9 y fuerza iónica de 0.01 M NaCl, y decano.
Standnes & Austad (2000)	Cristales de caliza planas.	Se pusieron en un contenedor con aceite A (crudo ácido del mar del norte diluido con n – heptano) por 45h a 50°C. Se lavaron con tolueno y n – heptano. Se remojaron en surfactante por 30 min y se lavaron con agua destilada.	Agua destilada.	Aire.
Starkweather, Zhang, Counce (2000)	Superficies de acero inoxidable y vidrio	-----	Aceite mineral MAR-TEMP 355.	Solución de surfactante de sulfato dodecil sódico (SDS) en dos diferentes concentraciones.
Da Silva & Dawe (2003)	-----	-----	-----	-----
Zekri et al. (2003)	-----	-----	-----	Salmuera con concentraciones de 0, 1000, 10000 y 50000ppm
Hirasaki and Zhang (2004)	Placas de calcita pulidas (marble) y placas de vidrio.	Se limpiaron con solvente, se añejaron en salmuera de NaCl de 0.1 M toda una noche y finalmente en aceite por 24 hrs a t de cuarto o a 80°C.	Aceite MY1 y MY3	Salmuera (NaCl) y un surfactante alcalino (con 0.05% CS-330/0.5 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
Shedid & Mamdouh (2004)	Discos de roca de carbonato de 3.5 in de diámetro y 1.5 in de altura (Hafiet Mountain, Al Ain City, UAE). Porosidad: 18.45%-19.23%; Permeabilidad: 10.37 a 12.31 md.	Por efecto del volumen de la gota y la salinidad: agua y salmuera. Por efecto del líquido que satura la roca: salmuera de 100000ppm de NaCl, aceite crudo Buhasa, y un polímero de 100ppm de NaCl. Por efecto del número ácido: aceite Buhasa (crudo B), aceite Arab D (crudo S-D), aceite Arab C (crudo S-C). Por efecto de la temperatura: aceite Buhasa.	Aceite crudo “B” , Campo Buhasa, Emiratos Árabes Unidos (UAE). 36.68 °API.	Salmuera en concentraciones de 0, 50000,10000,y 150000 ppm

**Tabla 2.1. Continuación...**

Vijapurapu and Rao (2004)	Superficies de dolomía del yacimiento Yates, West Texas.	Salmuera del yacimiento Yates.	Aceite crudo de yacimiento Yates.	Diferentes concentraciones de ethoxy alcohol (surfactante) disuelto en la salmuera del yacimiento Yates.
Cipriano, Raghavan, and McGuiggan (2005)	Superficies de Mica	Se sumerge en solución de surfactante Im BF4 por hora y media, se remueve y se seca con gas nitrógeno.	Gotas de soluciones de surfactante Im BF4.	Soluciones de surfactante Im BF4
Wu et al. (2008)	Cristales de calcita limpios (Iceland Spar)	Diferentes ácidos nafténicos	Agua	Aire

**Tabla 2.2.** Equipo y observaciones realizadas por diferentes autores para medir el ángulo de contacto de diferentes sustancias sobre una superficie sólida tratada o no tratada.

Referencia	Equipo	Observaciones
Treiber et al. (1972)	-----	Indican que este tipo de rocas son necesarias para aplicar el método de la gota adherida.
Anderson (1986 a,b)	-----	a) En rocas mojadas por agua, ésta llena los pequeños poros y la mayor parte de su superficie. En rocas mojadas por aceite, éste llena los pequeños poros y la mayor parte de su superficie. Por lo tanto los fluidos no mojantes ocupan el centro de los poros más grandes. b) El ángulo de contacto es el mejor método para medir la mojabilidad si son usados fluidos puros y muestras de núcleos.
Abdel-Wali (1995)	Proyector de diapositivas.	El ácido oleico, que es un compuesto polar cargado negativamente, es adsorbido sobre la superficie de la arenisca de la misma acidez. La mojabilidad de la roca de arenisca puede ser alterada ya sea por componentes polares ácidos y básicos en presencia de sales. Además, la adsorción de componentes polares en la interface agua/aceite es afectada por el cambio de la concentración de sal y es consecuentemente reflejado en la reducción de la tensión interfacial.
Buckley, Liu, Xie and Morrow (1996)	-----	Líquidos orgánicos pueden ser clasificados como solventes o precipitantes en base de su efecto sobre la solubilidad y el tamaño de agregados de componentes de pesado peso molecular de un aceite crudo (asfaltenos). Las mediciones del índice refractivo pueden ser usadas para cuantificar las propiedades del solvente de esos líquidos y de sus mezclas con aceites crudos. 2. Las interacciones entre el aceite crudo, la salmuera, y el sólido son mejoradas conforme el tamaño de superficie activa incrementa. El tamaño de los agregados incrementa con la adición de precipitante o el decremento de la temperatura. La temperatura y la solvencia del aceite afectan el tamaño del agregado en una forma consistente con los cambios de mojabilidad por adhesión condicionalmente estable indicando la importancia del tamaño del agregado de aceite en la adsorción y la alteración de la mojabilidad. 3) Los cambios de mojabilidad y estabilidad de la adsorción de material orgánico sobre superficies sólidas desde el aceite crudo puede diferir marcadamente de aquellos resultados de experimentos con soluciones de precipitados de asfaltenos. En algunos casos, los asfaltenos, adsorbidos desde el tolueno en la presencia de una película de agua sobre la superficie sólida, fácilmente son desorbidos en contacto con mayor cantidad de agua.
Xie, Morrow, and Buckley	-----	La técnica de la placa de Wilhelmy es un método conveniente para caracterizar la mojabilidad de sistemas aceite/agua/sólido a través de la medición del ángulo de contacto bajo condiciones dinámicas. Los cambios de mojabilidad sobre superficies de cuarzo inducidos por el aceite crudo son fuertemente dependientes de la composición del aceite crudo. La mojabilidad de un sistema aceite/agua/sólido también depende del pretratamiento de la superficie, la composición de la salmuera y el pH. Las temperaturas de añejamiento son un factor muy importante en la alteración de la mojabilidad. Las superficies añejadas con aceite crudo a temperatura de cuarto exhibieron cambio en la mojabilidad, pero permanecieron mojadas por agua. Para el añejamiento a elevada temperatura, las superficies mojadas por agua llegan a ser intermediasmente mojadas o fuertemente mojadas por aceite. Dependiendo de la composición del aceite crudo. Los ángulos de contacto medidos a temperatura de yacimiento incrementan con el decremento de la concentración de la salmuera.



**Tabla 2.2. Continuación...**

Buckley, Liu & Monsterleet (1998)	-----	<p>1. La adsorción de los componentes del aceite crudo altera la mojabilidad de las superficies minerales. Muchas de las interacciones que cuentan para la adsorción son similares a aquellas que han sido estudiadas con surfactantes iónicos. La diferencia más importante es que el material activo interfacialmente en conjunto con el aceite crudo, salmuera, y roca se adsorbe sobre el sólido desde la interface aceite/agua, en vez que desde la fase agua o la fase aceite.</p> <p>2. A causa de la complejidad de los materiales naturales, es probable que más de un mecanismo de interacción contribuya a la alteración de la mojabilidad observada en experimentos de laboratorio usando superficies sólidas lisas y medio poroso. En estudios de superficie de vidrio, cuatro mecanismos han sido identificados. Esos incluyen interacciones polares entre los componentes del aceite y el sólido, superficie de precipitación que depende de la solvencia de la fase aceite con respecto a sus asfaltenos, e interacciones ácido/base o de enlaces iónicos entre los sitios ionizados en las interfaces aceite/salmuera y sólido salmuera. Esos mecanismos pueden ser diferenciados observando casos distintivos de acidez, basicidad, o aceites de alta gravedad.</p> <p>3. Valorar el potencial de cualquier aceite en particular para alterar la mojabilidad requiere considerar la composición del sólido, la salmuera, y el aceite crudo. Se puede caracterizar un aceite por tres mediciones, su densidad API, su número ácido, y su número básico (o también llamado perfil G-AB).</p>
Orkoula et al. (1999)	-----	El incremento en la temperatura y/o la cantidad de carbonato de calcio depositado causó un incremento en la mojabilidad de estas placas (reducción del ángulo de contacto).
Yang, Hirasaki, Basu, Vaidya (1999)	Goniómetro para medir el ángulo de contacto de Rame – Hart.	El ángulo de contacto y la medición AFM mostraron que la presencia de salmuera fue importante para la adsorción y la alteración de la mojabilidad del sustrato de mica.
Standnes & Austad (2000)	Una video cámara y magnificador de diámetro de 90 mm.	Se enfocan en el mecanismo de la alteración de la mojabilidad, de un estado mojado por aceite a un estado mojado por agua, en tobas de baja permeabilidad usando materiales de superficie activa.
Starkweather, Zhang, Counce (2000)	Imágenes de la dota sobre la superficie fueron adquiridas con un equipo ExtaPro manufacturado por Kodak y una video grabadora con un video cassette Omnivision S-VHS modelo PVM-1341 manufacturado por Sony y fueron impresas usando una video copiadora modelo P63UM manufacturado por Mitsubishi.	
Da Silva & Dawe (2003)	-----	Estudiaron los efectos de la heterogeneidad en la mojabilidad y en la permeabilidad de los yacimientos de un proceso de desplazamiento inmisible. La heterogeneidad tiene un severo efecto sobre el desplazamiento de aceite a través del medio poroso mediante inyección de agua. La mojabilidad es un importante parámetro usado para predecir mucho mejor el comportamiento de producción y permitir el diseño apropiado de pozos de inyección y de producción.
Zekri et al. (2003)	-----	Estudiaron el efecto de la salinidad sobre el ángulo de contacto, pero usando concentraciones menores a 50000 ppm. Concluyeron que la salinidad tiene un efecto sobre el ángulo de contacto.

**Tabla 2.2. Continuación...**

Hirasaki and Zhang (2004)	-----	Encontraron que el aceite usado para investigaciones interfaciales debe estar libre de contaminantes. La calcita, que normalmente está cargada positivamente en un pH neutral puede ser cargada negativamente en presencia de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La mojabilidad del aceite crudo/salmuera sobre placas de calcita es una función del tiempo de añejamiento. El aceite es retenido en los poros mojados por aceite por capilaridad. La recuperación de aceite de núcleos de dolomía mojada por aceite fue demostrada por imbibición espontánea con un surfactante aniónico alcalino.
Vijapurapu and Rao (2004)	Para la medición de la tensión interfacial se usó el equipo CADSA: computerized drop shape analysis. Para el análisis de la forma de la gota se ajustó la ecuación de Young – Laplace al perfil de la gota.	La condición inducida por el surfactante no iónico (ethoxy alcohol) diluido en salmuera redujo el ángulo de contacto (water advancing) significativamente cambiando la mojabilidad de la roca de un estado fuertemente mojado por aceite a uno mojado por agua. Se encontró que el efecto de la composición de la salmuera en este estudio fue muy sorprendente y significativo. Este estudio experimental ha identificado dos técnicas simples benéficas para alterar la mojabilidad y minimizar el entrapamiento capilar del aceite crudo en la roca de yacimiento: la adición de surfactantes y la dilución de salmuera.
Shedid & Mamdouh (2004)	Cámara de video de alta resolución marca SONY (DCR-PC100E). Fuente de luz de 200W. Se usó el software SigmaScan Pro 5.0 de SPSS Science Software (1998). Consiste de una cámara de alta resolución, un procesador de imagen, una PC Pentium, un monitor de imagen de alta resolución, y un monitor de texto de alta resolución.	Aplicando el método de la gota adherida estudiaron el efecto del volumen de la gota de aceite, la salinidad del agua, tipo de líquido que satura la roca, el número ácido del aceite, y la temperatura sobre la mojabilidad de rocas carbonatadas.
Cipriano, Raghavan, and McGuiggan (2005)	Aparato dinámico de medición del ángulo de contacto (KRÜSS 121 tensiometer, Charlotte, NC)	El surfactante Imidazolium BF4 se adsorbe sobre una superficie de mica, dando una superficie hidrofóbica.
Wu et al. (2008)	-----	Se enfocan en los mecanismos responsables para la recuperación mejorada de aceite (EOR por sus siglas en inglés) de yacimientos de carbonatados naturalmente fracturados, mediante surfactantes y métodos químicos efectivos. Una llave de este proceso de EOR son los surfactantes que revierten la mojabilidad de las superficies carbonatadas desde condiciones poco mojadas por agua a condiciones más mojadas por agua.

## 2.3. MÉTODOS DE MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO

Existe una variedad de métodos para la medición del ángulo de contacto tal como el método de la placa inclinada, el método gravitacional de Wilhelmy, método de la elevación capilar, método de la varilla vertical, método tensiométrico y el método del cilindro. El método usado comúnmente es la medición directa del ángulo de contacto de una gota del líquido posada sobre una superficie plana de sólido, así llamada método de la gota adherida.

La mayoría de esos métodos no son generalmente usados en la industria petrolera ya que son mucho más adecuados para fluidos puros sin adsorción o desorción de surfactantes. Además de que a causa de que existen agentes de superficie activa en los aceites crudos, un tiempo significativo es necesario para que un ángulo de contacto alcance el equilibrio.

### 2.3.1. Método de la placa inclinada

### 2.3.2. Método gravitacional de Wilhelmy

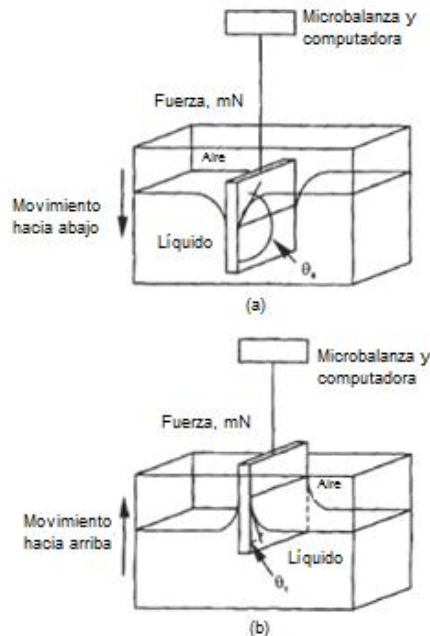
El método de Wilhelmy produce mediciones directas de la tensión de adhesión (**Figura 2.4**) que actúa sobre el perímetro de la placa, así como las el avance y retroceso de los ángulos de contacto. Conforme la placa es movida dentro y fuera de un líquido, el cambio de fuerza,  $F$ , debido a la tensión de adhesión es:

$$F = l\sigma \cos \theta \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

Y el ángulo de contacto es:

$$\theta = \arccos \left( \frac{F}{l\sigma} \right) \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

Donde:  $F$  = fuerza, mN.  
 $l$  = 2\*(ancho + espesor), m.  
 $\sigma$  = tensión interfacial, mN/m.



**Figura 2.4.** Método de la placa Wilhelmy para mediciones del avance del ángulo de contacto (a) y el retroceso del ángulo de contacto (b).

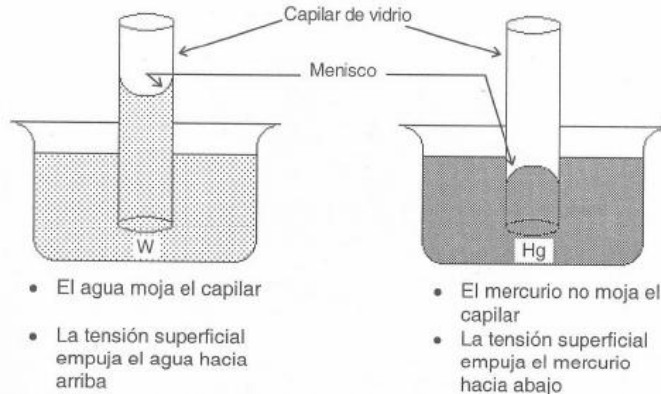
La placa está unida a un microbalance y su rango de movimiento es controlado por una computadora que calcula el valor instantáneo del ángulo de contacto. El avance del ángulo de contacto es obtenido conforme la placa es movida dentro del líquido y el retroceso del ángulo cuando la placa es retirada del líquido.

El constituyente principal de las arenas y los limos es el cuarzo y la calcita, respectivamente. Consecuentemente, placas pulidas de cuarzo y calcita son usadas como superficies representativas de las mediciones de una gota adherida y de los ángulos de avance y retroceso. Esas no son representativas de las rocas del yacimiento, no obstante, porque las placas no cuentan con superficies rugosas, la gran variedad de minerales, o capas delgadas de materiales orgánicos. La mojabilidad de esas superficies heterogéneas puede ser medida usando sólo uno de los métodos que mide el promedio de mojabilidad del núcleo, tal como el método USBM (United States Bureau of Mines) y el de Amott. Las mediciones de la gota adherida y del avance del ángulo de contacto son por consiguiente cualitativos, dan información sobre el comportamiento de los fluidos del yacimiento y la gradual depositación de componentes activos interfacialmente dentro de la superficie sólida. Los métodos son más usados para la medición de los efectos de mojabilidad de solutos en fluidos puros. Uno puede observar rápidamente los cambios de mojabilidad de la placa lisa para diferentes aceites y soluciones acuosas.

### **2.3.3. Método de la elevación capilar**

Si un tubo capilar se coloca en un recipiente con agua, el agua es empujada hacia arriba por su mojabilidad y su adhesión al tubo de vidrio. En cambio, con el

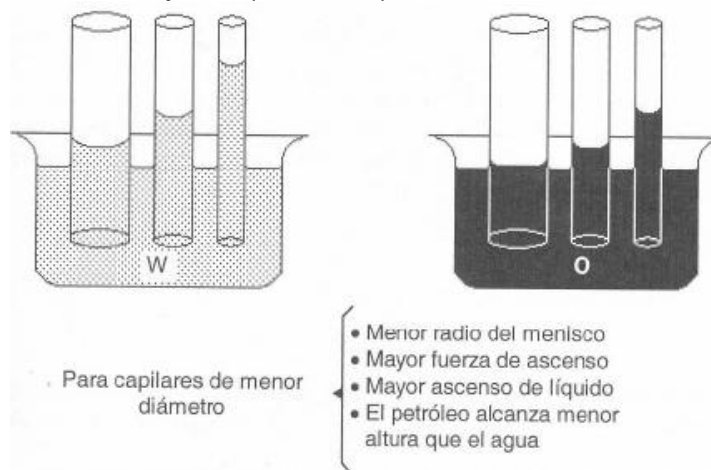
mercurio ocurre lo contrario debido a su falta de mojabilidad y a su alta tensión superficial (**Figura 2.5**).



**Figura 2.5.** Ascenso del agua y descenso del mercurio en un capilar de vidrio (basado en Clark, 1960).

El agua sube más alto en tubos de menor diámetro, hasta que la fuerza de ascenso es balanceada por el peso de la columna de agua. Pero allí ocurre otro efecto, la fuerza de gravedad que empuja hacia abajo hace que la película superficial se curve. Esta curvatura es más pronunciada en tubos de diámetros pequeños, puesto que el peso de la columna de agua por unidad de área de la película es mayor cuanto mayor sea el ascenso.

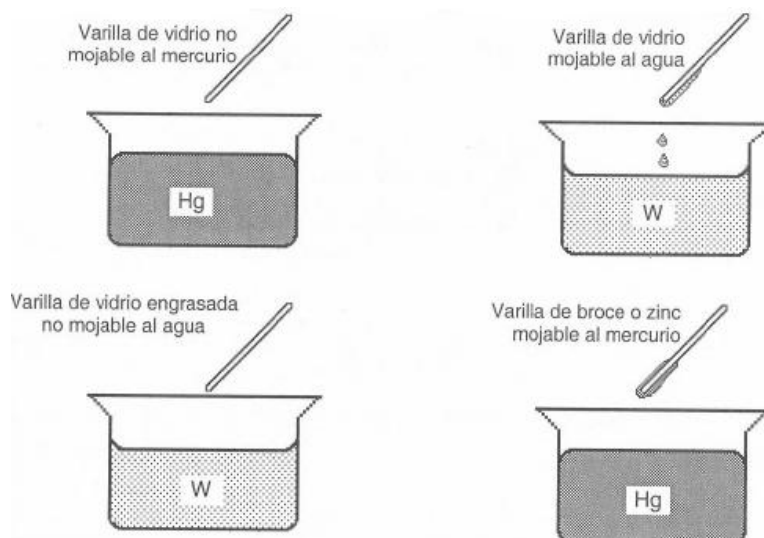
El petróleo se comporta en forma similar, pero su ascenso capilar es menor (aunque sea más liviano) porque su tensión superficial es menor (**Figura 2.6**). El ángulo de contacto que forma la curvatura del menisco con la pared de vidrio del tubo capilar es el que mide el grado de mojabilidad de un fluido y es conocido como el método de la elevación capilar. En pocas palabras, si el menisco es cóncavo hacia arriba se dice que el fluido (agua) es mojante y si es cóncavo hacia abajo se dice que es no mojante (mercurio).



**Figura 2.6** Efecto del tamaño capilar sobre la altura del líquido (basado en Clark, 1960).

### 2.3.4. Método de la varilla vertical

Si se sumerge una varilla de vidrio limpia y seca en mercurio la varilla se extrae perfectamente seca. Sin embargo, si es sumergida en agua, ésta la moja. El agua a su vez, no se adhiere a una varilla de vidrio engrasada. Finalmente, una varilla limpia de bronce o de zinc puede ser mojada por mercurio o por agua, indistintamente. A este método se le conoce como el método de la varilla vertical y es ilustrado en la **Figura 2.7**.

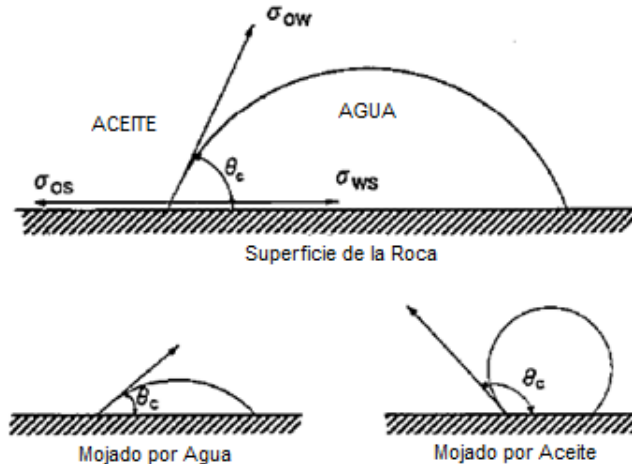


**Figura 2.7** Método de la varilla vertical. La mojabilidad depende del fluido mojante, del tipo de material sólido y de las condiciones de superficie (basado en Clark, 1960).

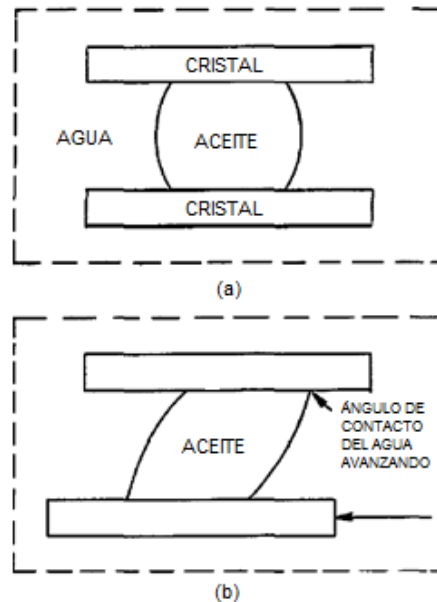
### 2.3.5. Método del cilindro

Los métodos que son generalmente usados en la industria petrolera son el método de la gota adherida y una forma modificada del método de la gota adherida descrita por Leach *et al* y Teiber *et al*.

En ambos métodos, el cristal mineral a ser probado es montado en una celda de prueba compuesta totalmente de materiales inertes para prevenir la contaminación. El método de la gota adherida usa un disco plano simple, de cristal mineral pulido (**Figura 2.8**). El método modificado de la gota adherida usa dos discos, de cristal mineral pulido que son montados en paralelo sobre postes ajustables, como es mostrado en la **Figura 2.9a**. Debido a que las arenas están a menudo compuestas principalmente de cuarzo y calcita, los cristales de cuarzo o calcita son usados para simular la superficie porosa de la roca del yacimiento. Obviamente, la mojabilidad de las arcillas en el yacimiento no puede ser examinada con este método.



**Figura 2.8.** Mojabilidad de un sistema aceite/roca/agua.



**Figura 2.9.** Medición del ángulo de contacto con el método modificado de la gota adherida.

El primer paso en la medición del ángulo de contacto es limpiar el aparato minuciosamente, porque incluso rastros pequeños de contaminantes pueden alterar el ángulo de contacto. Después la celda que contiene los cristales minerales se llena con salmuera (o también se puede hacer la medición en aire). Es usada salmuera de formación sintética desoxigenada para prevenir la introducción de iones metálicos extranjeros, los cuales en concentración de tan sólo unas pocas partes por millón pueden alterar la mojabilidad. Para el método modificado de la gota adherida, una gota de aceite es colocada entre los dos cristales de manera que la gota contacte la mayor parte del área de los dos cristales. Después de que la interfase cristal/aceite es añejada por pocos días, los dos cristales son desplazados en paralelo. Como es mostrado en la **Figura 2.9b** que se puede ver arriba, esto traslada la gota de aceite y le permite a la salmuera

moverse sobre una porción de superficie previamente cubierta por aceite. Los ángulos de contacto medidos de este modo son llamados ángulos de contacto “de avance del agua”. Un ángulo desequilibrado es observado inmediatamente después de que la gota es movida. Este ángulo decrece por un día o dos hasta que un valor constante es obtenido para ese periodo de la interfase aceite/sólido. Posteriormente, la superficie aceite/mineral es añejada más tiempo, el agua es avanzada nuevamente, y un nuevo valor es obtenido.

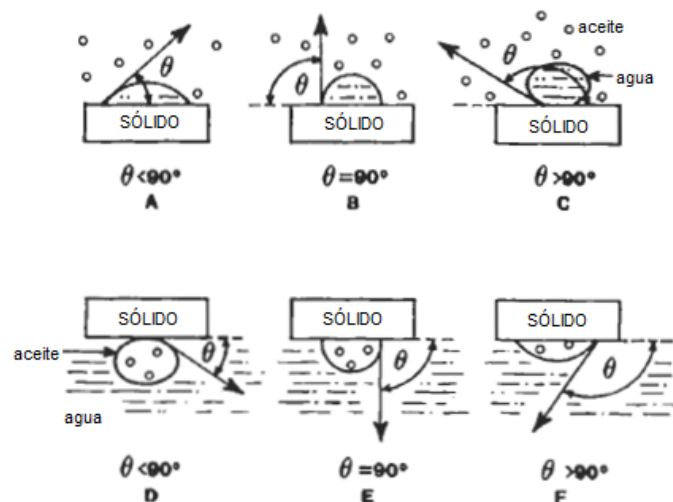
## 2.4. MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO

### 2.4.1. Método de la gota adherida (caso estudio)

El método de la gota adherida fue utilizado por Yan et al. para determinar los mecanismos de histéresis del ángulo de contacto y el avance del mismo.

La medición de los ángulos de contacto está basada en la ecuación de Young. Cuando se coloca una gota de líquido sobre una superficie sólida, un ángulo de contacto finito será observado en la mayoría de los casos. Sin embargo, el esparcimiento completo podría también ocurrir y entonces la ecuación de Young no serviría.

El método de la gota adherida es a menudo utilizado para realizar mediciones directas del ángulo de contacto para determinar la mojabilidad preferencial por un aceite o agua sobre un sólido dado. Es necesaria una superficie lisa y homogénea para hacer esta prueba. Dos métodos podrían ser usados, como se muestra en la **Figura 2.10**.



**Figura 2.10.** Medición de los ángulos de contacto para sistemas agua-aceite-sólido; A, B, y C muestran mediciones usando una gota de agua rodeada por aceite; y D, E, y F muestran gotas de aceite rodeadas por agua. El ángulo de contacto es medido a través de la fase más densa.



Las **Figuras 2.10 A, B, C** ilustran el procedimiento donde la placa sólida está suspendida horizontalmente por debajo de la superficie de un aceite limpio (o refinado) y una gota de agua es colocada sobre el sólido. Se toma una fotografía del sistema para la medición exacta del ángulo de contacto, tomando como valor el ángulo interno que forma la gota al entrar en contacto con el sólido. Por convención, el ángulo de contacto está medido a través de la fase más densa.

El segundo método es suspender la placa horizontalmente en el agua y colocar una gota de aceite en el fondo de la placa (**Figura 2.10 D, E, F**). El ángulo de contacto es medido a través de la fase acuosa y se aplica el mismo análisis, con la excepción de que ahora es tomado como valor el ángulo externo que forma la gota al entrar en contacto con la superficie sólida.

La medición del ángulo de contacto es un concepto simple, pero en la práctica es un tópico muy complejo y la interpretación de los resultados no son sencillos. La medición aloja severas demandas para los procedimientos de limpieza y preparación de los fluidos y la superficie sólida. El ángulo de contacto entre el aceite, el agua y una superficie sólida dependerá de lo siguiente:

- Composición del aceite crudo
- Propiedades de superficie eléctrica (PH y salinidad del agua)
- La superficie en sí
- Rugosidad y heterogeneidad de la superficie sólida
- Efectos dinámicos
- $P=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$

En la práctica, un material poroso es incluso más complejo a causa de las diferentes formas de los poros y la compleja mineralogía.

La superficie sólida debe ser cuidadosamente pulida, y las mediciones sobre superficies minerales son a menudo realizadas sobre un plano natural partido. Una gota de líquido es colocada sobre la superficie sólida y una imagen de la gota aumentada es obtenida mediante una fotografía. Las dimensiones de la imagen de la gota son medidas y usadas para determinar el ángulo de contacto.

La contaminación afectará el ángulo de contacto, así que los procedimientos de limpieza son críticos. La mayoría de las mediciones de los ángulos de contacto son realizadas a condiciones de laboratorio, esto es a menudo debido al tiempo que consumen los procedimientos de limpieza necesarios para medir a altas presiones y temperaturas, así como al complejo y costoso aparato requerido.

Generalmente, las formaciones de arenisca y carbonato son representadas por pequeños bloques de cuarzo y carbonato pulidos, respectivamente. Una pequeña gota ( $2\text{-}3\text{ mm}^3$ ) de agua es colocada sobre la superficie lisa de la roca la cual ha sido previamente sumergida en una celda transparente llena de aceite o viceversa (también se puede medir en aire). Entonces la imagen aumentada de la gota de

agua es obtenida mediante la grabación fotográfica o de video. Las dimensiones de la imagen de la gota son usadas para calcular el ángulo de contacto en el sistema mediante distintos métodos basados en la ecuación de Young. Tales métodos mencionados a continuación y se definirán más detalladamente en el capítulo 4.

- Método de la Tangente 1
- Método de la Tangente 2
- Método de la Altura/Anchura (H/W-Method)
- Método de Young-Laplace (Sessile Drop Fitting)
- Método del segmento circular (Fitting)

### **2.4.2. Factores que afectan la medición del ángulo de contacto en el sistema roca-fluido**

Un problema en las mediciones de ángulos de contacto es la histéresis, porque se encuentra de manera experimental que una gota de líquido sobre una superficie puede tener muchos ángulos de contacto estables. Los ángulos de contacto reportados en la literatura son ya sea los ángulos de contacto del “agua avanzando” o “retrocediendo” porque esos dos tipos de ángulos son los más reproducibles. El ángulo de contacto del “agua avanzando” también puede ser pensado como el ángulo de contacto del “aceite retrocediendo”. El ángulo de contacto avanzando,  $\theta_{adv}$ , es medido aumentando la periferia de una gota y haciéndola más grande mediante la inyección de más líquido todo esto sobre la superficie, mientras el ángulo de contacto retrocediendo,  $\theta_{rec}$ , es medido empujando el capilar hacia abajo y regresando el líquido a su interior. La diferencia,  $\theta_{adv} - \theta_{rec}$ , es la histéresis del ángulo de contacto y puede ser mayor que  $60^\circ$  [1rad].

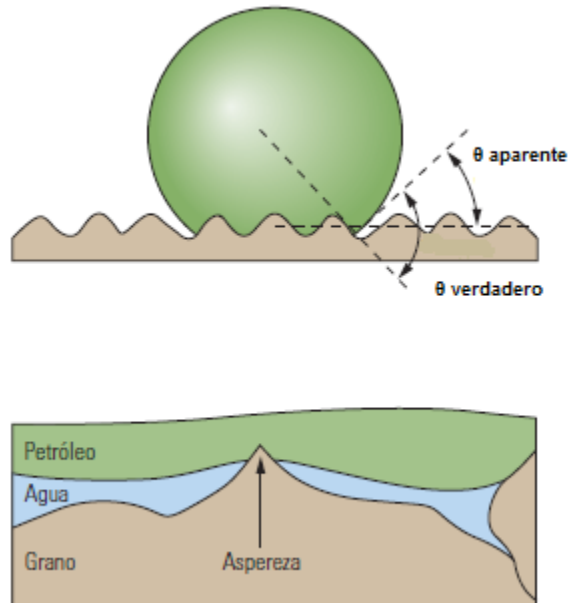
#### **2.4.2.1. Efecto de la rugosidad, heterogeneidad e inmovilidad de la superficie**

Johnson y Dettre y Adamson establecieron que parece haber tres causas de la histéresis del ángulo de contacto:

- La rugosidad de la superficie.
- La heterogeneidad de la superficie.
- La inmovilidad de la superficie en una escala macromolecular.

Para observar cómo la rugosidad de la superficie puede causar histéresis, se considera una placa horizontal, pero rugosa (**Figura 2.11**). Debido a que la superficie rugosa contiene picos y valles, una gota de líquido generalmente estará adherida a la superficie que no es horizontal. El ángulo de contacto observado macroscópicamente no será el mismo que el ángulo de contacto verdadero en una escala microscópica. La rugosidad de la superficie permitirá un gran número de

estados metaestables existentes de la gota con diferentes ángulos de contacto. La rugosidad de la superficie generalmente disminuirá el ángulo de contacto aparente para una roca mojada por agua, mientras que lo incrementará para una roca mojada por aceite.



**Figura 2.11.** Rugosidad de la superficie del medio poroso. El ángulo de contacto aparente, medido a partir del plano superficial promedio, puede diferir significativamente del ángulo de contacto verdadero en una superficie con inclinación local (extremo superior). Aunque un poro sea mojable por agua, puede suceder que el agua superficial no sea una capa doble pero podría poseer mayor espesor debido a la rugosidad de los poros (extremo inferior).

La histéresis resultante de la heterogeneidad de una superficie puede ser causada por la heterogeneidad en la composición de la superficie de la roca o por la adsorción diferencial de los componentes que alteran la mojabilidad. Este problema es generalmente evitado mediante la medición del ángulo de contacto sobre un simple cristal y mediante la limpieza rigurosa y total del aparato antes de la medición. Finalmente, la inmovilidad de la superficie puede causar histéresis impidiendo el movimiento necesario del fluido para que el ángulo de contacto alcance su valor de equilibrio. Por ejemplo, la lenta adsorción de un surfactante desde la interfase sólido/líquido puede causar histéresis en la mayor parte de un líquido. Algunos aceites crudos pueden formar una película sólida en la interfase aceite/agua. Esas películas son particularmente formadas si el crudo ha sido expuesto al oxígeno. Pero han sido encontradas en algunos crudos anaeróbicos.

Incluso aunque es posible, con gran cuidado, obtener mediciones exactas y reproducibles de ángulos de contacto, surge la cuestión de cómo son representativos esos resultados de la mojabilidad en núcleos de un yacimiento. El ángulo de contacto no puede tomar en cuenta la rugosidad, la heterogeneidad, y la

compleja geometría de la roca del yacimiento. Primero hay que considerar los problemas causados por la rugosidad. Morrow ha apuntado que la rugosidad y la geometría del poro influenciará la línea de contacto aceite/agua/sólido y puede cambiar el ángulo de contacto aparente. En una superficie plana, el ángulo de contacto es fijado; en los bordes afilados encontrados en una roca de yacimiento esta condición es despreciable, y hay un amplio rango de ángulos de contacto posibles. Morrow postula que la mayoría de las líneas de contacto aceite/agua/roca estarán localizados en los bordes afilados porque, en esos bordes, el ángulo de contacto puede cambiar sin mover la posición de la línea de contacto.

Un segundo problema al aplicar la medición del ángulo de contacto a rocas de yacimiento es que el ángulo de contacto no puede tomar en cuenta la heterogeneidad de la superficie de la roca. Los ángulos de contacto son medidos sobre un simple cristal mineral, mientras que un núcleo contiene muchos constituyentes diferentes. Como se discutió previamente, los surfactantes en el aceite crudo pueden afectar la mojabilidad de las arenas y las arcillas de formas diversas, causando una localizada mojabilidad heterogénea.

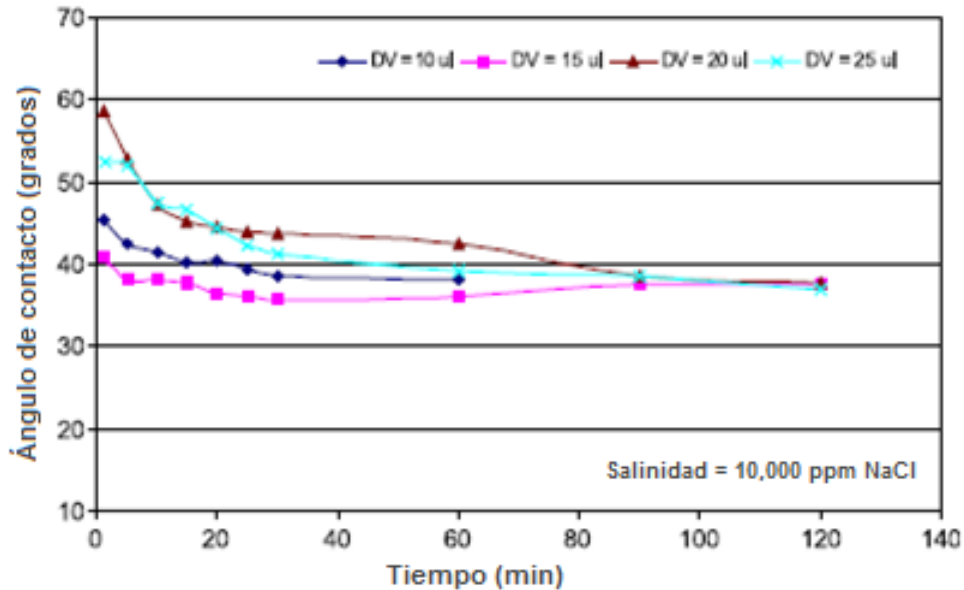
Una tercera limitación es que ninguna información puede ser adquirida acerca de la presencia o ausencia de capas orgánicas adjuntas permanentemente en las rocas de yacimiento. Esas películas pueden ser detectadas sólo haciendo otras mediciones de mojabilidad. Esto es particularmente importante cuando se trabaja con núcleos en estado restaurado. Antes de que la mojabilidad original pueda ser restaurada, todos los materiales adsorbidos deben ser removidos, los cuales generalmente dejan al núcleo en un estado fuertemente mojado por agua. La única forma para determinar si el proceso de limpieza ha sido exitoso es medir la mojabilidad del núcleo limpio. Si este no es fuertemente mojado por agua, una limpieza adicional es necesaria.

A continuación se resumen los problemas de la aplicación de la técnica del ángulo de contacto usando muestras de roca y fluidos de yacimiento reales tomando en consideración lo siguiente:

- 1) El ángulo de contacto no considera los efectos de la rugosidad, heterogeneidad, y la geometría compleja de la roca de yacimiento.
- 2) Las mediciones del ángulo de contacto no toman en cuenta la heterogeneidad de la superficie de la roca.
- 3) Ninguna información puede ser obtenida sobre el aumento o decremento en las capas orgánicas adheridas a las rocas del yacimiento.

#### **2.4.2.2. Efecto del volumen de la gota de aceite y la salinidad del agua saturante**

En investigaciones realizadas sobre los efectos del volumen de la gota de aceite y la salinidad del agua sobre el ángulo de contacto (Shedid et al. (2004)) se usaron placas de carbonato idénticas saturadas con cuatro diferentes salinidades de agua para cuatro distintos volúmenes de gota de aceite. En donde fue medida la variación del ángulo de contacto con el tiempo. Un ejemplo de los datos adquiridos está graficado en la **Figura 2.12**.

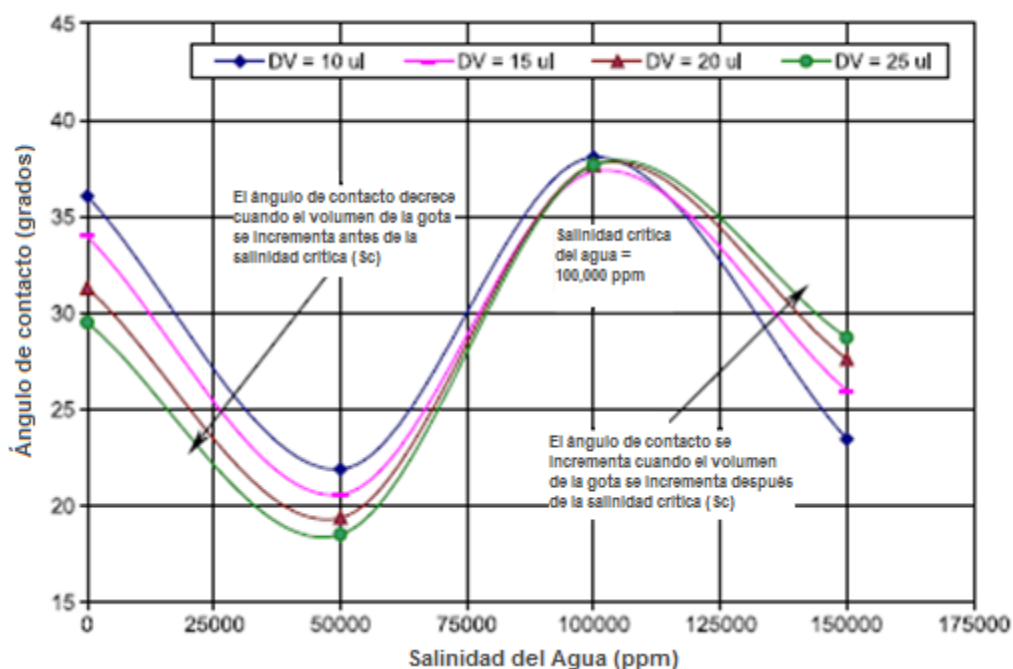


**Figura 2.12.** Variación del ángulo de contacto con el tiempo.

Como se puede observar en la **Figura 2.12** el ángulo de contacto es independiente del volumen de la gota usada pues este converge a un mismo valor, en este caso a  $37^\circ$  aproximadamente.

Sin embargo, la **Figura 2.13** revela importantes características acerca de los efectos del volumen de la gota de aceite y la salinidad del agua sobre el ángulo de contacto tales como:

1. Hay un efecto sistemático de la salinidad del agua sobre el ángulo de contacto para diferentes volúmenes de la gota de aceite
2. Hay dos puntos de inflexión para cada volumen de gota dependiendo de la salinidad de agua usada
3. El ángulo de contacto decrece debido al aumento de salinidad cuando la gota de aceite aumenta su volumen en los puntos donde la salinidad es de 0, 50,000 y 100,000 ppm, mientras que el ángulo de contacto se incrementa cuando la gota de aceite aumenta su volumen en el rango de 100,000 a 150,000 ppm
4. La salinidad del agua tiene un punto característico (a una salinidad de NaCl de 100,000ppm) en el cual el volumen de la gota no tiene efecto sobre el ángulo de contacto.



**Figura 2.13.** Efectos del volumen de la gota de aceite y la salinidad del agua sobre el ángulo de contacto.

La **Figura 2.13** muestra una reducción significativa en el ángulo de contacto para todos los volúmenes de gota probados con el incremento de la salinidad del agua en el rango de 0-50,000ppm. Esta reducción en el ángulo de contacto puede ser atribuido al efecto de la sal sobre la tensión interfacial entre las fases aceite crudo-salmuera. La presencia de sales en la fase acuosa tiene una fuerte capacidad para incrementar la acumulación de las especies de superficie activa; esas están disponibles en el aceite crudo, en la interface aceite crudo-salmuera, y así reduce la tensión interfacial y el ángulo de contacto (Standal et al. 1999).

En el rango de concentración de la salinidad de 50,000 a 100,000ppm, las fuerzas electrostáticas repulsivas de la doble capa y las fuerzas repulsivas de hidratación incrementan el impedimento del esparcimiento del aceite crudo. Esta influencia causa un incremento significativo en el ángulo de contacto en el rango de la concentración de NaCl de 50,000 a 100,000ppm.

Cuando la concentración de la salinidad excede las 100,000ppm, impide que el material de superficie activa se disuelva dentro de la fase acuosa. En vez de eso, el material de superficie activa se adsorberá sobre la superficie sólida, lo cual mejorará el comportamiento de mojabilidad por aceite sobre la superficie sólida.

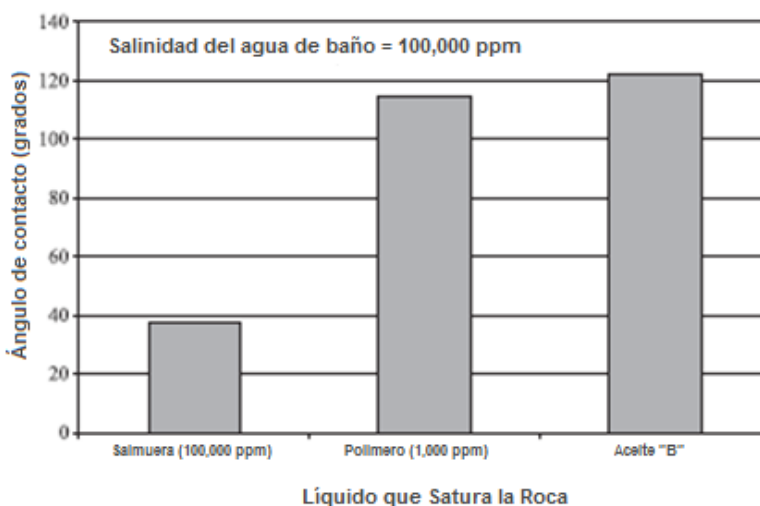
### 2.4.2.3. Efecto del líquido que satura la roca

Se han encontrado problemas en las mediciones de la gota adherida cuando son involucrados largos tiempos de añejamiento de la roca en el aceite crudo. Una alternativa es medir los ángulos de contacto con fluidos puros después del añejamiento. Este procedimiento requiere que la mayor parte del crudo sea lavado de la superficie sin remover simultáneamente las especies adsorbidas.

Es de interés revisar primero el comportamiento de mojabilidad de algunos de los aditivos del aceite sobre sólidos sin el tratamiento del aceite crudo. Enjuagar en tolueno una superficie (hasta que la solución enjuagante es decolorada) fue adoptado como el método de remoción del aceite crudo antes de la determinación de las propiedades de mojabilidad de una superficie mediante mediciones del ángulo de contacto. Sin embargo, la influencia del tolueno puro debe ser siempre considerada como un factor contribuyente si bajos ángulos de contacto son observados después del lavado con tolueno.

Posterior al uso del tolueno, se sumerge una superficie en decano después de que el aceite crudo ha sido removido y se mide el ángulo de contacto. Este es el método estándar de medición con gotas de agua adheridas. Sin embargo, es más común usar el agua como la fase más densa para poder medir el ángulo de contacto de gotas de aceites diferentes.

Para comparar el efecto del líquido que satura la roca, Shedid et. al. (2004) realizó investigaciones donde se realizaron tres experimentos usando diferentes líquidos para saturar tres discos de roca de carbonato similares, posteriormente, estos discos se sumergieron en la misma concentración de agua salada (100,000ppm). Las gotas de aceite fueron del mismo volumen (15  $\mu$ l). Los resultados son mostrados en la **Figura 2.14**, la cual indica que el tipo de líquido que satura la roca del yacimiento tiene un importante efecto sobre el ángulo de contacto.



**Figura 2.14.** Efecto del líquido que satura la roca sobre el ángulo de contacto.

#### 2.4.2.4. Efecto del número ácido

Las interacciones ácido-base son consideradas uno de los mecanismos en el cual los constituyentes del aceite crudo pueden modificar las propiedades de mojabilidad de una superficie de roca (Buckley et al., 1998). Las interacciones ácido-base influyen la carga de la superficie en las interfaces aceite crudo/salmuera y roca/salmuera (Cueic, 1975), las cuales alteran las características de mojabilidad del sustrato de la roca. Varios investigadores han concluido que los ácidos tienen la habilidad de adsorberse sobre superficies minerales y modificar las características de mojabilidad de dichas superficies (Thomas et al., 19993; Standal et al., 1999).

Para observar el efecto que causan estas interacciones en un sistema aceite-salmuera sólido Shedid et. al. (2004) hizo tres experimentos usando tres diferentes aceites, cada uno con un diferente número ácido. Las muestras de roca carbonatadas fueron saturadas con el mismo aceite crudo con el cual fue obtenida la gota de aceite. La roca fue sumergida en salmuera de 100,000ppm y el volumen de gota fue de 15  $\mu$ l.

La **Figura 2.15** muestra una fuerte reducción del ángulo de contacto con el incremento del número ácido del aceite crudo. La reducción reportada en el ángulo de contacto del aceite crudo podría ser referida como el cambio en la carga superficial del sólido promoviendo la adsorción del ácido disociado para incrementar la carga negativa sobre la superficie. Como el ácido se disocia, la interfase de la solución aceite crudo-salmuera llega a ser negativamente cargada. Las fuerzas repulsivas entre las interfaces aceite crudo-salmuera y sólido-salmuera estabilizan la delgada película que cubre el sustrato sólido y decrece el ángulo de contacto. Conforme el número ácido se incrementa, la carga negativa se incrementa en la interfase aceite crudo-salmuera, mejorando las fuerzas repulsivas entre las dos interfases aceite crudo-salmuera y sólido/salmuera. Por lo tanto, se espera que los yacimientos carbonatados que contengan aceites de bajo número ácido sean más mojables por aceite.



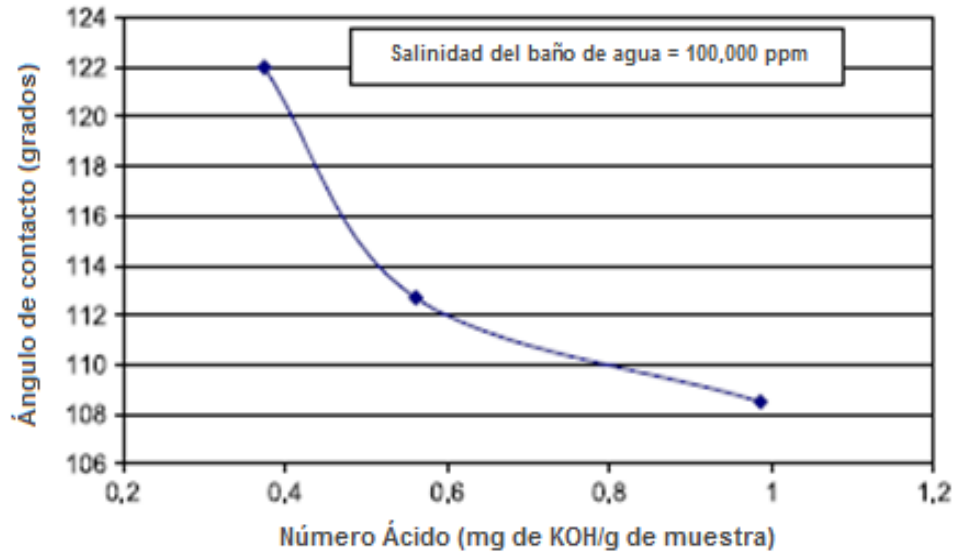


Figura 2.15. Efecto del número ácido sobre el ángulo de contacto.

#### 2.4.2.5. Efecto de la temperatura del baño de líquido

Shedid et. al. (2004) llevó a cabo tres corridas usando un solo aceite con baños de salmuera a diferentes temperaturas para investigar la influencia de la temperatura sobre el ángulo de contacto medido. La **Figura 2.16** muestra una reducción gradual en el ángulo de contacto conforme la temperatura se incrementa de 13 a 23 °C. Una reducción sostenida es medida en el ángulo de contacto cuando la temperatura fue incrementada de 23 a 38 °C. La reducción en el ángulo de contacto puede ser atribuida a la reducción en la viscosidad del aceite con el incremento en la temperatura.

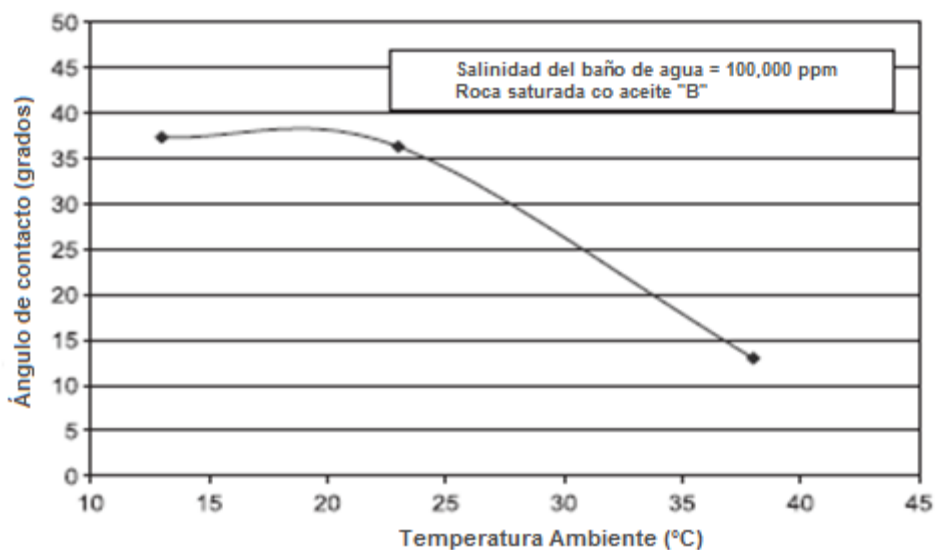
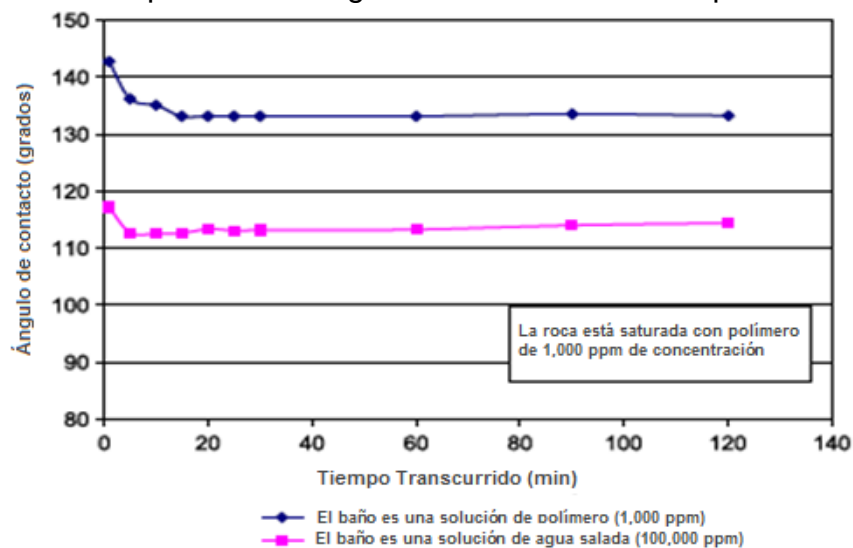


Figura 2.16. Efecto de la temperatura sobre el ángulo de contacto.

#### 2.4.2.6. Efecto de la viscosidad del baño líquido

Shedid et. al. (2004) hizo dos experimentos usando un polímero de 1,000ppm y agua salina de 100,000ppm como líquidos de baño, mientras que placas de carbonato similares de un núcleo fueron saturadas con el polímero de 1,000ppm. El ángulo de contacto incrementó cuando la solución de polímero fue usada como baño líquido, y decreció cuando la salmuera fue usada como baño líquido. Esto es atribuido a la alta viscosidad del polímero en comparación de la viscosidad de la salmuera. La viscosidad del baño líquido restringe el efecto de las fuerzas de adhesión y limita la expansión de la gota de aceite sobre la superficie de la roca.



**Figura 2.17.** Efecto del baño líquido sobre el ángulo de contacto para diferentes intervalos de tiempo transcurridos.

En consecuencia se puede decir que la influencia del volumen de la gota, la salinidad del agua, el tipo de líquido que satura la roca, el número ácido del aceite, la temperatura, y la viscosidad de líquido de baño sobre el ángulo de contacto usando el método de la gota adherida tiene los siguientes puntos a resaltar:

1. Se desarrolló un nuevo concepto de salinidad crítica en el cual el volumen de la gota no tiene efecto sobre el ángulo. Por lo tanto, el ángulo de contacto tiene que ser medido en esta salinidad crítica para eliminar el efecto del volumen de la gota y para asegurar mediciones confiables de mojabilidad usando el método de la gota adherida.
2. La salinidad del agua tiene efectos sistemáticos sobre el ángulo de contacto dependiendo del volumen de gota de aceite usado. Al desplazar el agua inyectada de diferente salinidad dentro de un yacimiento de aceite se puede

cambiar el ángulo de contacto y consecuentemente esto afecta el rendimiento de la inyección de agua del yacimiento bajo desarrollo.

3. El líquido que satura a la roca de yacimiento tiene un rol importante sobre la mojabilidad de esta.
4. El incremento del número ácido del aceite crudo hace a la superficie de la roca más mojada por agua. Por lo tanto, los yacimientos de aceite carbonatados que contienen aceites crudos de alto número ácido se espera que sean más mojados por agua que los que contienen aceite de bajo número ácido.
5. El incremento de la temperatura del baño líquido decrece el ángulo de contacto. Por lo tanto, el ángulo de contacto tiene que ser medido a la temperatura del yacimiento.
6. El incremento de la viscosidad del baño líquido incrementa el ángulo de contacto. Por lo que, la concentración del baño líquido influirá en las propiedades de mojabilidad de la superficie sólida.

### **3. MOJABILIDAD**

La comprensión de la mojabilidad de la formación es crucial para optimizar la recuperación del petróleo. El hecho de que una roca sea mojabable por aceite o por agua, incide en numerosos aspectos del desempeño del yacimiento, particularmente en las técnicas de inyección de agua y recuperación mejorada del aceite. Suponer que una formación es mojabable por agua, cuando en realidad no lo es, puede ocasionar daños irreversibles en el yacimiento.

En muchas aplicaciones de campos petroleros, la mojabilidad se trata como si fuera un elemento binario; la roca es mojabable por agua o por aceite. Esta simplificación extrema enmascara la complejidad de la física de la mojabilidad en la roca del yacimiento. Las rocas del yacimiento son estructuras complejas, que a menudo comprenden una diversidad de tipos de minerales. Cada mineral puede tener una mojabilidad diferente, lo que hace que el carácter de la mojabilidad de la roca compuesta sea difícil de describir. Habitualmente, los constituyentes primarios de los yacimientos, como el cuarzo, carbonato y dolomía son mojabables por agua antes de la migración del petróleo.

Esto genera una complejidad adicional: la historia de saturación del material puede incidir en la mojabilidad de la superficie, de modo tal que las superficies de los poros que habían sido contactadas previamente por aceite pueden ser mojabables por aceite, pero las superficies nunca contactadas con aceite pueden ser mojabables por agua. La mojabilidad no describe el estado de saturación: describe la preferencia del sólido a ser mojabable por un cierto fluido, cuando ese fluido se encuentra presente. Por ejemplo, una roca mojabable por agua puede ser limpiada, secada y completamente saturada con alcano, mientras que las superficies de los poros permanecen mojabables por el agua.

#### **3.1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES.**

##### **3.1.1. Mojabilidad.**

La mojabilidad es la adhesión relativa de dos fluidos en una superficie sólida. Con respecto a dos fluidos inmiscibles en un medio poroso, la mojabilidad es la medida de la tendencia preferencial de uno de los fluidos a mojar (adherirse o esparcirse) las superficies interfaciales del medio poroso en presencia del otro fluido. Las superficies de los poros en las rocas contienen una amplia variedad de minerales que tienen una preferente afinidad por agua, hidrocarburos o componentes suspendidos y disueltos en los fluidos. Por lo tanto para un sistema roca/agua/aceite, el término mojabilidad se refiere a la preferencia mojante relativa, promedio y total de la superficie intersticial de la roca.

Han sido reconocidos cinco estados generales de mojabilidad, los cuales son:

### **3.1.1.1. Mojabilidad por agua**

Un sistema roca/aceite/agua es considerado a ser mojado por agua cuando más del 50% de esta superficie es mojada por agua. El agua ocupa los poros más pequeños y los poros no comunicados, y existe en forma de una película cubriendo la superficie de los poros más grandes de la roca preferentemente mojados por agua. El aceite es alojado en los poros más grandes como gotas descansando en una película de agua; los glóbulos de aceite pueden extenderse a través de dos o más poros grandes y revestir algunas áreas de la superficie de los poros conteniendo minerales que son preferentemente mojados por aceite. Por lo tanto, el agua existe como una fase continua en todo el sistema poroso y la fase no mojante (aceite) es una fase discontinua consistiendo de glóbulos en los poros más grandes alrededor del agua. Si la saturación del agua es reducida a su saturación irreductible ( $S_{wi}$ ), el agua permanece como una fase continua en los poros pequeños y en las grietas a través del medio poroso. En  $S_{wi}$  la saturación de aceite es suficientemente alta para que también exista como una fase continua a través de los poros más grandes de roca. Cuando la saturación de agua incrementa, la fase no mojante rápidamente llega a ser discontinua, con glóbulos y dedos de aceite en los poros más grandes completamente rodeados por agua. La saturación de la fase mojante existe como una fase continua en toda la saturación igual o mayor que  $S_{wi}$ . Si un núcleo preferentemente mojado por agua está saturado con aceite y se puso en contacto con agua, el agua embeberá espontáneamente dentro de la roca desplazando al aceite hasta lograr un estado de equilibrio estático entre el capilar y la fuerza de energía superficial del fluido y la superficie de la roca. Si otra muestra de la misma roca es saturada primero con agua y puesta en contacto con aceite, el aceite no embeberá a la roca.

### **3.1.1.2. Mojabilidad intermedia**

En este estado de mojabilidad, la superficie de la roca tiene preferencia por las fases aceite y agua. La naturaleza precisa de la mojabilidad intermedia no está definida; por lo tanto, incluye las subclases de la mojabilidad fraccional y la mixta. En una mojabilidad neutral o intermedia, la superficie de la roca tiene la misma tendencia para el aceite y el agua de mojar la superficie de la roca. Un ángulo de contacto de  $90^\circ$  indica un sistema de mojabilidad neutral o intermedia, que es, que ambas fases tengan igual afinidad por la superficie sólida. Algunas veces, el sistema de mojabilidad neutral es también llamado sistema de mojabilidad intermedia. Los límites de la escala de mojabilidad neutral no están definidos, sin embargo, un rango de  $70$  a  $110^\circ$  es considerado como el promedio.

### **3.1.1.3. Mojabilidad Fraccional**

La realización de que la mojabilidad de la roca pueda ser alterada por los componentes del aceite crudo adsorbibles permiten la idea de que las formas heterogéneas de mojabilidad existan en la roca de un yacimiento. Generalmente, la superficie interna de las rocas de un yacimiento está compuesta de muchos minerales con diferentes superficies químicas y propiedades de adsorción, las cuales pueden provocar variaciones en la

mojabilidad. La mojabilidad fraccional – también llamada mojabilidad heterogénea o dálmata – fue propuesta por Brown y Fatt.<sup>27</sup> En la mojabilidad fraccional los componentes del aceite crudo son fuertemente adsorbidos en ciertas áreas de la roca, así que una porción de la roca es fuertemente mojada por aceite, mientras que el resto es fuertemente mojada por agua. Hay que hacer notar que esto es conceptualmente diferente de la mojabilidad intermedia, la cual asume que todas las porciones de la superficie de la roca tiene una ligera pero igual preferencia a ser mojada por aceite o agua.

#### **3.1.1.4. Mojabilidad por aceite**

Cuando un sistema es preferentemente mojado por aceite, la posición del agua y aceite en la roca son invertidos. El aceite ocupa los poros pequeños en la exclusión del agua y el aceite está en contacto con la superficie de la roca en los poros más grandes. Cuando el agua está presente en los poros grandes, esto es generalmente en el centro de los poros reposando en una película de aceite. El agua (la fase no mojante en un sistema mojado por aceite) también existe como una fase continua distribuida a través de los poros grandes cuando está presente como una saturación alta (cerca de la saturación residual de aceite  $S_{or}$ ). Si la saturación de agua está disminuyendo (por inyección de aceite), esta rápidamente perderá continuidad y llegará a estar incomunicada de los poros grandes como bolsas y dedos de agua que son rodeados por aceite. Por lo tanto en un sistema mojado por aceite, el aceite está en una fase continua para una saturación mayor o igual que la  $S_{or}$ .

#### **3.1.1.5. Mojabilidad mixta**

El término mojabilidad mixta definido por Salathiel (1973), es una condición donde los poros pequeños en la roca están mojados por agua y saturados con agua, pero los poros más grandes son mojados por aceite y saturados con aceite en contacto con las paredes de los poros que forman una trayectoria continua a través de la longitud de la roca. Salathiel razonó que esta discusión podría ocurrir durante la acumulación original del aceite en el yacimiento, si los componentes de superficie activa contienen aceite desplazando agua congénita de los poros más grandes; los componentes de superficie activa podrán desplazar gradualmente la película remanente de agua de la superficie de poros. El aceite no podrá entrar en los poros pequeños donde el umbral de presión capilar del desplazamiento de agua es tan grande.

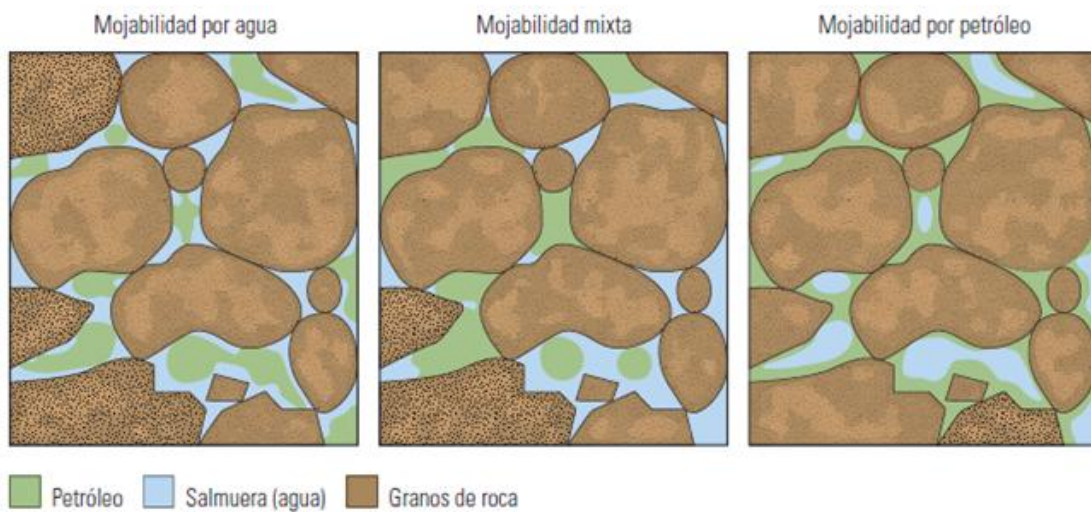
Los términos mojabilidad fraccional y mojabilidad mixta están incluidos frecuentemente en el término general de mojabilidad intermedia. Este término sólo implica que la mitad de la superficie de la roca es mojada por agua y la otra mitad mojada por aceite.

La mayoría de reservas de aceite en el mundo son encontradas ya sea en rocas areniscas o carbonatadas. La mojabilidad de las areniscas generalmente oscila entre condiciones mixta a fuertemente mojada por agua; sin embargo las rocas carbonatadas exhiben tendencias de mojabilidad por aceite de una condición mixta a fuertemente mojada por aceite. Algunas areniscas de yacimientos de aceite son mojadas por aceite porque el aceite contiene

componentes polares de superficie activa que son expulsados del volumen de aceite a la superficie interfacial donde son física y químicamente pegados a la superficie de la arenisca. La **Figura 3.1** muestra los tres tipos principales de mojabilidad que se pueden presentar en las rocas de un yacimiento.

La mojabilidad es el parámetro más importante que influye en:

1. La distribución microscópica de agua y aceite en los poros de la roca.
2. Las características de las curvas de presión capilar.
3. Las propiedades del flujo de fluido de aceite desplazado por agua.
4. La cantidad y distribución de saturación de aceite residual.



**Figura 3.1.** Mojabilidad en los poros de la roca.

Tweyo et al. observaron que los sistemas que presentan mojabilidad por agua exhiben una mayor recuperación de aceite al rompimiento del agua durante una prueba de desplazamiento, con muy poca producción de ahí en adelante. Progresivamente los sistemas que son mojados por aceite, tienen un largo periodo de producción significativa después de la irrupción del agua, y por último, en los sistemas de mojabilidad mixtos (50%/50% de mojabilidad) se obtiene la mayor cantidad de recuperación final.

### 3.2. IMPORTANCIA PRÁCTICA DE LA MOJABILIDAD

El precio favorable que posee actualmente el petróleo ha mejorado los aspectos económicos de los métodos de inyección de agua y de algunos métodos de recuperación mejorada del petróleo. Dado que en un yacimiento fluyen múltiples fases, es importante comprender la mojabilidad. No obstante, incluso durante la recuperación primaria, la mojabilidad incide en la productividad y en la recuperación del petróleo. La mojabilidad original de una formación y la mojabilidad alterada durante y después de la migración de hidrocarburos, incide en el perfil de saturación de saturación de agua inicial  $S_{wi}$  y en las características de la producción de la formación.

Dado que el impacto de la mojabilidad se extiende de la escala de los poros a la escala de yacimiento, la mojabilidad puede afectar la rentabilidad de los

proyectos. A través de los parámetros  $S_{wi}$  y  $S_{or}$ , la mojabilidad incide en la recuperación de petróleo, uno de los aspectos más importantes del negocio de exploración y producción E&P. En proyectos con enormes erogaciones de capital iniciales para las instalaciones, tales como las implementadas en áreas de aguas profundas, la falta de comprensión de mojabilidad y sus ramificaciones pueden ser costosas.

La mojabilidad afecta el desempeño de los proyectos de inyección de agua, lo que también puede implicar una inversión inicial significativa. Las fuerzas de imbibición, la tendencia de una formación a captar la fase mojante, determinan con qué facilidad se puede inyectar el agua y como se desplaza a través de la formación mojabable por agua. La irrupción de agua tiene lugar en las etapas tardías de un proceso de inyección de agua y se produce más petróleo antes de que irrumpa el agua en un yacimiento mojabable por agua que en un yacimiento mojabable por aceite.

La mojabilidad también puede influir en el desempeño de la inyección de gas. El frente de inyección o el banco de petróleo pueden desplazar al agua, si es móvil, generando nuevamente una variación de flujo sobre la base de las preferencias de la mojabilidad. Además, si existe asfaltenos presentes en el petróleo crudo, el contacto del gas de hidrocarburo inyectado altera la condición de equilibrio y puede conducir a la precipitación de los asfaltenos, modificando la mojabilidad de las superficies de poros. La mojabilidad es de vital importancia para la formulación del fluido de perforación, particularmente en los lodos a base de aceite. Por ejemplo, si se inyectan surfactantes para mantener en suspensión los sólidos. Un filtrado de lodo externo al petróleo, que contiene surfactantes mojables por petróleo, invaden la formación en la región vecina al pozo, alternado potencialmente la mojabilidad de los poros. Esto puede modificar la posición de los fluidos en los espacios porosos, lo que puede afectar la respuesta de los registros de pozos.

### **3.3. MEDICIÓN INDIRECTA DE LA MOJABILIDAD**

La evaluación relativa de mojabilidad de agua/aceite en los poros de la roca es un aspecto muy importante en la caracterización de yacimientos petroleros. La mojabilidad tiene una influencia decisiva en el ritmo de producción, en la razón de producción de agua/aceite después del rompimiento de agua. Una gran cantidad de investigaciones han conducido a la mojabilidad, empezando en 1930. Diferentes métodos de la evaluación de mojabilidad han sido desarrollados, basados en características observables en la interacción del agua, aceite y la roca.

En la actualidad se describen tres métodos cuantitativos como lo es; el método de Amott, medición del ángulo de contacto y el método U. S. Bureau of Mines (USBM). Así como también los métodos cualitativos; Método de imbibición, examinación microscópica, flotación, método del portaobjeto, curvas de permeabilidad relativa, método de capilarimetría, desplazamiento de presión capilar, relación de permeabilidad/saturación, registros de yacimiento, resonancia núcleo magnético y el método de absorción de tinta.



### 3.3.1. Métodos cuantitativos

#### 3.3.1.1. Método de Amott

El método de Amott combina la imbibición y el desplazamiento forzado para medir la mojabilidad promedio en un núcleo. Núcleos del yacimiento y fluidos pueden ser utilizados en la prueba. El método de Amott está basado en el hecho de que un fluido mojante generalmente embeberá espontáneamente en el núcleo, desplazando al fluido no mojante.

El núcleo es preparado bajo un centrifugado con salmuera hasta que la  $S_{or}$  es alcanzada. La medición de mojabilidad con el método de Amott consiste en los siguientes cuatro pasos:

1. Embeber el núcleo en aceite y medir el agua desplazada por la imbibición espontánea del aceite después de 20 horas, registrado como  $V_{wsp}$
2. Centrifugar el núcleo en aceite hasta que la  $S_{wi}$  es alcanzada y medir la cantidad total de agua desplazada, incluyendo el volumen desplazado por la imbibición espontánea, registrado como  $V_{wt}$ .
3. Embeber el núcleo en salmuera y medir el volumen de aceite desplazado espontáneamente por la imbibición del agua después de 20 horas, registrada como  $V_{OSP}$ .
4. Centrifugar el núcleo en aceite hasta alcanzar la  $S_{or}$  y medir la cantidad total de aceite desplazado, registrado como  $V_{ot}$ .

Nótese que el núcleo puede ser manejado a  $S_{or}$  y  $S_{wi}$  en el flujo en vez de un centrifugado, esto es especialmente necesario para materiales no consolidados que no pueden ser centrifugados. Los resultados de la prueba son expresados por:

- I. La proporción de desplazamiento por aceite ( $\delta_o = VWSP/Vwt$ )
- II. La proporción de desplazamiento por agua ( $\delta_w = VOSP/Vot$ )

El índice de mojabilidad de Amott es expresado como un índice relativo de mojabilidad, definido como la porción desplazada por aceite ( $VOSP/Vwt = \delta_o$ ):

$$I_w = VOSP/Vot - VWSP/Vwt = \delta_w - \delta_o \dots\dots\dots(3.1)$$

Donde:

- $I_w$  = Índice relativo de mojabilidad o índice de mojabilidad de Amott
- $VOSP$  = Volumen de aceite desplazado por la imbibición espontánea del agua
- $Vot$  = volumen total de aceite desplazado en la prueba
- $VWSP$  = Volumen de agua desplazada por la imbibición espontánea del aceite
- $Vwt$  = Volumen total de agua desplazada en la prueba
- $\delta_w$  = Proporción de desplazamiento por agua

$\delta_o$  = Proporción de desplazamiento por aceite

Preferentemente los núcleos mojados por agua son caracterizados por un desplazamiento positivo en la porción de agua,  $\delta_o$  y un valor de cero por el desplazamiento de la porción de aceite,  $\delta_w$ . Un valor próximo a 1 en el desplazamiento de la porción de agua,  $\delta_o$ , indica una muestra fuertemente mojada por agua, mientras que una muestra débilmente mojada por agua es caracterizada por un valor próximo a cero. La mojabilidad intermedia (50%/50%) es caracterizada por un valor de cero en ambas porciones. Los núcleos mojados por aceite muestran un valor positivo del desplazamiento en la porción de aceite,  $\delta_w$ , y cero para el desplazamiento en la porción de agua,  $\delta_o$ . Una muestra fuertemente mojada por aceite es caracterizada por un valor próximo a 1 del desplazamiento en la porción de aceite. De esta manera, el índice de mojabilidad de Amott varía de +1 a infinito en rocas mojadas por agua y de -1 a infinito en rocas mojadas por aceite, y con cero representan la mojabilidad neutral o intermedia.

El tiempo límite de 20 horas arbitrarias de los dos periodos de imbibición fueron probablemente elegidos para permitir la terminación de las pruebas en una razonable longitud de tiempo. La terminación de imbibición puede a veces tomar varias semanas y cuando el sistema está cerca de la mojabilidad neutral o intermedia, la imbibición espontánea puede ser muy lenta. Si la imbibición no es permitida en la terminación, los valores de  $\delta_w$  y  $\delta_o$  serán subestimados, induciendo conclusiones erróneas referidas a la mojabilidad de las muestras de roca. Es mejor colocar un límite de 20 horas en los periodos de imbibición espontánea, de esta manera la cantidad de fluido desplazado podría ser medido periódicamente y examinado gráficamente hasta obtener el valor de equilibrio estable.

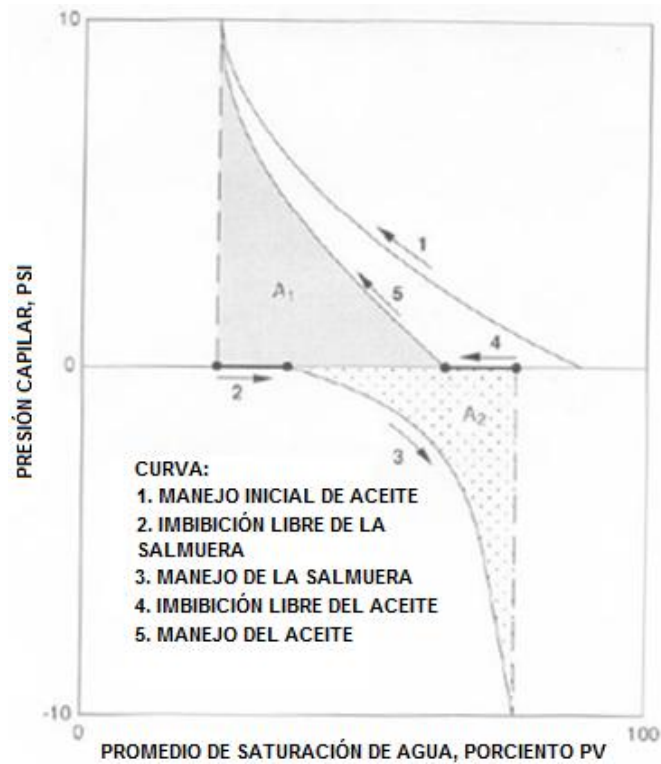
### **3.3.1.2. Método USBM**

Donalson et al. desarrollaron un método para determinar el índice de mojabilidad. La prueba es conocida como el método United States Bureau Of Mines (USBM). El método USBM también mide la mojabilidad promedio del núcleo. La prueba es relativamente rápida, solo requiere de unos pocos días. La mayor ventaja que tienen sobre Amott es su sensibilidad cerca de la mojabilidad neutral, su desventaja es que el índice de mojabilidad USBM sólo puede ser medido en muestras de tapones porque las muestra pueden ser giradas en una centrifuga. La prueba USBM compara el trabajo necesario por un fluido para desplazar al otro, el trabajo requerido para el fluido mojante para desplazar al fluido no mojante del núcleo es menor que el trabajo requerido para el desplazamiento opuesto. Esto ha mostrado que el trabajo requerido es proporcional al área bajo la curva de presión capilar. En otras palabras, cuando un núcleo es mojado por agua, el área bajo la curva de presión capilar (cuando el agua desplaza al aceite) es más pequeña que el área bajo la curva de presión capilar del desplazamiento inverso. Antes de que la prueba sea corrida, los tapones son preparados por centrifugación bajo aceite a alta velocidad y son manejados a  $S_{wi}$ .

El índice de mojabilidad del método USBM es calculado a partir de las áreas bajo las curvas de presión capilar  $A_1$  y  $A_2$ :

$$W = \log \frac{A_1}{A_2} \dots\dots\dots (3.2)$$

Donde  $A_1$  y  $A_2$  son definidos en la **Figura 3.2**:



**Figura 3.2.** Curvas de presión capilar para la prueba de mojabilidad del método USBM

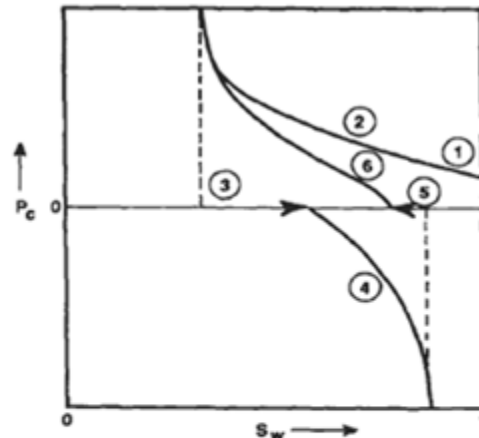
### 3.3.1.3 Método del ángulo de contacto

Este método por razones del objetivo de la tesis se describió con mayor detenimiento en el capítulo anterior.

### 3.3.1.4. Método combinado de Amott-USBM

Este método es el resultado del procedimiento combinado de los métodos de Amott y USBM (United States Bureau Of Mines), ambos arrojan el índice de mojabilidad del método USBM y la relación de Amott. De acuerdo a diferentes autores, se mejora la resolución del índice USBM, que es capaz de tomar en cuenta los cambios de saturación que ocurren a una presión capilar igual a cero. La **Figura 3.3** ilustra esta combinación de métodos, en cada punto donde la presión capilar es igual a cero. La muestra es sumergida en fluido (agua) por 20 horas, la cantidad de fluido invadido es registrado y usado para determinar la relación de Amott. De las pruebas combinadas, se grafica la información de la presión capilar vs el promedio de la saturación (las saturaciones no son las de la entrada de la cara de los núcleos). A continuación se mencionan los pasos básicos que realiza el método descrito:

- 1) Saturación del núcleo con agua
- 2) Desplazamiento inicial del agua a  $S_{wi}$  (manejo de aceite)
- 3) Imbibición espontánea de salmuera
- 4) Desplazamiento de aceite por salmuera (manejo de salmuera)
- 5) Imbibición espontánea de aceite
- 6) Desplazamiento final de agua por aceite (tratamiento de aceite).



Pasos de la secuencia

1. Muestra 100% Saturada con Agua
2. Aceite Desplazando Agua como un Incremento Positivo de la Presión Capilar
3. Imbibición Libre del Agua
4. Agua Desplazando Aceite como un Incremento Negativo de la Presión Capilar
5. Imbibición Libre del Aceite
6. Aceite Desplazando Agua como un Incremento Positivo de la Presión Capilar

**Figura 3.3.** Ilustración del método combinado Amott – USBM para determinar el índice de mojabilidad

El índice de Amott es calculado a partir de la espontaneidad, del desplazamiento total de agua y aceite, mientras que el índice de USBM es calculado por las áreas bajo las curvas.

### 3.3.2. Métodos cualitativos

#### 3.3.2.1. Método de imbibición

El método de imbibición es comúnmente el más usado en la medición cualitativa de la mojabilidad, porque da una rápida, pero aproximada idea de la mojabilidad sin requerimiento de algún equipo complicado. El aparato de imbibición original determina la mojabilidad a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  de laboratorio.

Recientemente, KYTE et al. describieron una modificación en los aparatos que permiten medir la mojabilidad a condiciones de yacimiento, un núcleo a  $S_{wi}$  es primero sumergido en salmuera en un cilindro graduado y el gasto y cantidad de aceite desplazado por la imbibición de salmuera son medidos. El núcleo es fuertemente mojado por agua, sí volúmenes grandes de salmuera son rápidamente embebidos, mientras a gastos más bajos y volúmenes pequeños

implica núcleos débilmente mojados por agua. Si el agua no es embebida, el núcleo es ya sea mojado por aceite o tiene mojabilidad mixta. Mientras que núcleos no mojados por agua son entonces manejados a  $S_{or}$  y sumergidos en aceite. La imbibición del aparato es invertida para medir el gasto y volumen de agua desplazada por la imbibición del aceite. Si el núcleo embebe aceite este es mojado por aceite. La fuerza mojante del aceite está indicada por el gasto y volumen de aceite embebido. Si ni el aceite ni el agua son embebidos, por lo tanto el núcleo estará mojado neutralmente. Finalmente algunos núcleos embeberán agua y aceite, por lo tanto estos núcleos tienen mojabilidad fraccional o mixta.

### **3.3.2.2. Examinación microscópica**

La examinación microscópica es algunas veces usada en estudios de laboratorio para la visualización del flujo. La mojabilidad es determinada por la descripción del flujo en un sólo nivel de poro en un medio poroso idealizado durante la inyección de agua. Esta descripción incluye la estructura del aceite residual y el cambio en la localización del aceite y agua que ocurre durante la inyección de agua.

El método para la determinación cualitativa de la mojabilidad por examinación microscópica es particularmente importante en el estudio de la inversión de mojabilidad. Una de los mecanismos propuestos para la EOR es la inyección de agua alcalina, en este experimento el químico que cambia la mojabilidad es inyectado dentro del medio poroso, provocando una zona de inversión de mojabilidad propagada a través del núcleo. En la cual un microscopio es usado para seguir el cambio de mojabilidad y determinar si ocurrirá la EOR por este mecanismo.

### **3.3.2.3. Método de flotación**

Los métodos de flotación son rápidos, pero sólo se utilizan para sistemas fuertemente mojantes. Es el método más simple, el cual se realiza de la siguiente forma, agua, aceite y arena son colocados en una botella de vidrio. La botella es agitada y se observa que es lo que pasa con los granos de arena. Este método es recomendado por API para determinar los efectos del surfactante en la mojabilidad. Si el sistema es fuertemente mojado por agua, los granos de arena limpia se colocarán en el fondo de la botella mientras que los granos de arena colocados en el aceite se agregarán y formarán grupos pequeños de granos rodeados por una capa pequeña de agua. Si el sistema es mojado por aceite, algunos granos pueden estar suspendidos en la interfase aceite/agua. Los granos de arena mojados por aceite en el agua se agruparán, formando glóbulos pequeños de aceite cubiertos con arena. Además de la mojabilidad, las partículas de flotación también dependen del tamaño y densidad de partícula, de la IFT.

#### **3.3.2.4. Método del portaobjeto**

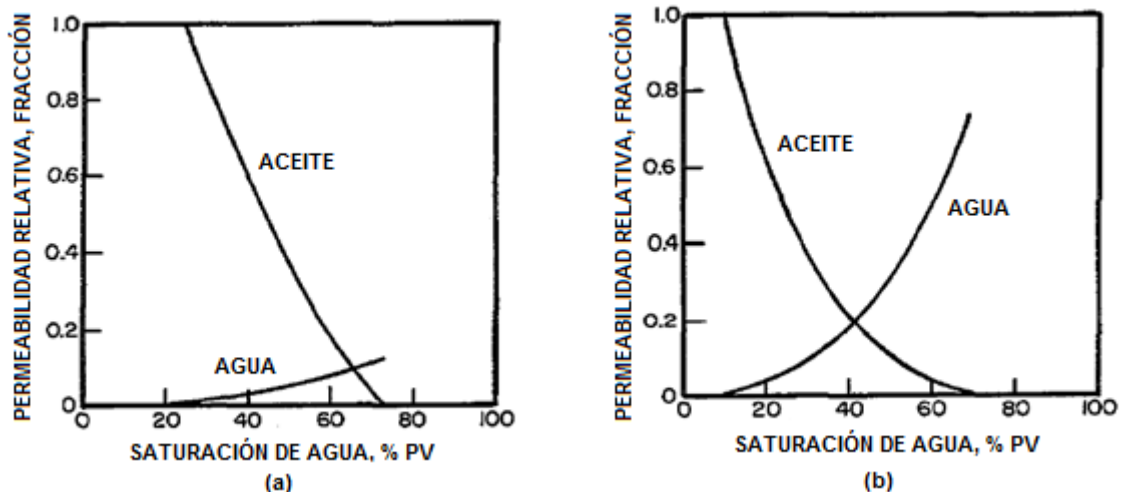
Otra técnica de la medición cualitativa de mojabilidad es el método del portaobjeto, el cual asume que la superficie de vidrio es representativa de la roca de yacimiento. Este método se realiza de la siguiente forma, en un portaobjeto de un microscopio limpio y seco, tiene suspendida una capa de aceite crudo el cual está flotando sobre agua en un contenedor transparente. El portaobjeto de vidrio es entonces sumergido dentro del agua. Si el portaobjeto es mojado por agua, el agua rápidamente desplazará al aceite del portaobjeto. De otra forma, si el portaobjeto es mojado por aceite, una película estable mojada por aceite se forma y el aceite es muy lentamente desplazado. Reisberg y Doscher añejaron los portaobjetos en aceite crudo y encontraron que tomó 30 días para ser alcanzada la mojabilidad final.

#### **3.3.2.5. Método de permeabilidad relativa**

Varios métodos cualitativos se basan en el efecto de mojabilidad sobre la permeabilidad relativa. Sin embargo, todos son adecuados solo para la distinción entre núcleos fuertemente mojados por agua y mojados por aceite. Un cambio pequeño en la mojabilidad entre fuerte y moderadamente mojado por agua puede ser no notificado por estos métodos. Un método desarrollado por Ehrlich y Wygal está basado en las reglas propuestas por Craig para diferenciar entre núcleos mojados fuertemente por agua y núcleos mojados por aceite. Las reglas de Craig son las siguientes:

1. La saturación de agua connata es usualmente mayor de 20 a 25% en rocas mojadas por agua, pero menores de 10% en una roca mojada por aceite.
2. La saturación de agua en la cual las permeabilidades relativas al aceite y agua son iguales es generalmente mayor de 50% para núcleos mojados por agua y menores de 50% para núcleos mojados por aceite.
3. La permeabilidad relativa al agua en la salida de flujo es generalmente menor de 30% en rocas mojadas por agua, pero de 50 a 100% en rocas mojadas por aceite.

Estas permeabilidades relativas están basadas en la permeabilidad del aceite en la saturación de agua connata. Ejemplos de curvas de permeabilidades relativas en núcleos fuertemente mojados por agua y aceite realizadas por Craig se muestran en la **Figura 3.4**.



**Figura 3.4.** Curvas de permeabilidad relativa de agua/aceite basadas en la permeabilidad efectiva del aceite a saturación de agua connata: (a) roca fuertemente mojada por agua, (b) roca fuertemente mojada por aceite.

### 3.3.2.6. Método de la relación permeabilidad/saturación

Dos métodos cualitativos basados en la permeabilidad del aire y la saturación del fluido han sido propuestos. Ambos métodos son estadísticos y requieren de un gran número de muestra además dan solo una muy aproximada idea de la mojabilidad. La ventaja de este método es que solo son requeridas mediciones de análisis de núcleo rutinariamente. Sin embargo la fiabilidad de este método no es bien conocida. Los métodos están también limitados en muestras de núcleos sin fracturas insignificantes o bugúlos, en la cual la estructura del poro determina la permeabilidad del aire.

Reza et al. Propuso un método empírico para determinar la mojabilidad del yacimiento basado en la saturación de agua congénita y la permeabilidad del aire. Para obtener la saturación de agua congénita, el núcleo es obtenido con un fluido de perforación base aceite, entonces el núcleo es analizado por su contenido de agua. Los núcleos son extraídos y secados y la permeabilidad del aire es medida. Una medida cualitativa de la mojabilidad es obtenida al graficar la saturación de agua congénita vs la permeabilidad del aire. El método de Raza et al es empírico y no se sabe si es generalmente valido.

### 3.3.2.7. Método de capilarimetría

Johansen y Dunning desarrollaron la medición cualitativa de mojabilidad al medir la tensión de adhesión en un tubo de vidrio capilar. En este método capilarimétrico, la parte superior del tubo está conectada a una columna llena con aceite, mientras que en el fondo está conectada a una columna llena con agua como se ve en la **Figura 3.5**. La parte superior de la columna de agua puede aumentar o disminuir relativamente en la columna de aceite, cambiando la cabeza hidrostática. Como la carga hidrostática se cambia, la interfase agua/aceite aumentará o disminuirá en el tubo hasta balancear la fuerza capilar en la fuerzas gravitacionales.

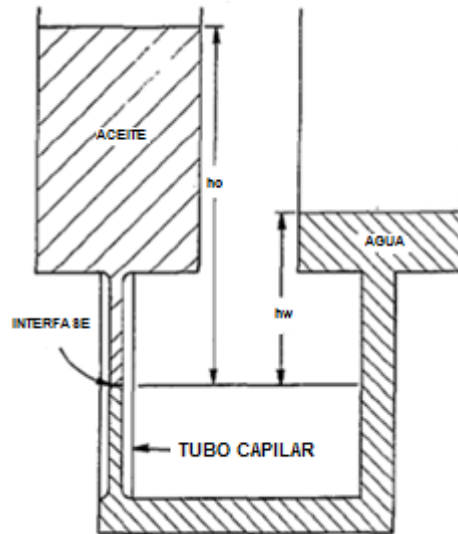


Figura 3.5. Método capilarimétrico

### 3.3.2.8. Desplazamiento de la presión capilar

Una de las primeras mediciones sobre la mojabilidad fue el método de desplazamiento de presión capilar, el cual usa un desplazamiento de presión capilar para calcular un ángulo de contacto aparente. Este método no es frecuentemente usado en la actualidad, porque el efecto de la geometría de poro puede causar una mayor diferencia en el ángulo de contacto medido con respecto al ángulo de contacto medido en placas planas. El desplazamiento de presión capilar es la presión capilar en la cual el fluido no mojante entrará primero al núcleo inicialmente saturado al 100% con el fluido preferencialmente mojante. El ángulo de contacto aparente es calculado por el desplazamiento de presión capilar por el modelamiento de la roca como un tubo capilar cilíndrico.

$$P_T = \frac{2\sigma \cos \theta_a}{r_{m\acute{a}x}} \dots\dots\dots (3.3)$$

Donde  $P_T$  es el desplazamiento de presión capilar,  $\sigma$  es la IFT,  $\theta_a$  es el ángulo de contacto aparente  $r_{m\acute{a}x}$  es el radio del poro en el cual el fluido no mojante llega a entrar al núcleo. Una de las limitaciones de este método es que examina la mojabilidad de solo los poros más grande

### 3.3.2.9. Registro de yacimiento

Graham propuso un método para medir la mojabilidad de una roca de yacimiento in situ con registros basados en la resistividad eléctrica de una roca mojada por aceite la cual tiene mayor resistividad que la resistividad de rocas mojadas por agua a una misma saturación. En el método de Graham, se le inyecta salmuera a la formación y se corre el registro de resistividad. Posteriormente se inyecta un agente reversible de mojabilidad el cual cambia a la formación mojada por agua a una formación mojada por aceite. Después de que los registros son nuevamente corridos, la mojabilidad de la formación puede ser determinada por la comparación de las dos mediciones de



resistividad. Si la formación fue originalmente mojada por agua, el cambio de mojabilidad (roca ahora mojada por aceite) incrementará la resistividad. Si la formación fue mojada por aceite, la resistividad no cambia.

### **3.3.2.10. Relajación núcleo magnética**

Brown y Fatt propusieron el método de resonancia núcleo magnético para la determinación fraccional del núcleo que es mojado por aceite contra un núcleo mojado por agua con mojabilidad fraccional. El método usa un tiempo de relajación núcleo magnética termal sobre los protones de agua (hidrógeno) en el medio poroso. Para medir el tiempo de relajación, en la cual la muestra es primero expuesta a un campo fuertemente magnético, el cual hace que los átomos de hidrogeno del núcleo se alinean con el campo. El tiempo de relajación núcleo magnética es el tiempo que toman los átomos para ajustarse al nuevo campo. Po lo tanto se toman dos tiempos de relajación: la relajación del componente paralelo al campo es llamado "relajación termal" y la relajación del componente perpendicular al campo es llamado "relajación transversal". El tiempo de relajación termal es el tiempo usado para medir la mojabilidad fraccional.

La relajación termal ocurre después de que el campo magnético es cambiado, algunos protones puedes disiparse de su energía para alcanzar el movimiento termal de las moléculas. Los protones requieren un tiempo en el orden de segundos para ajustarse al nuevo campo magnético. El uso del tiempo de relajación núcleo magnética para medir la mojabilidad está basado en la observación de que la superficie del medio poroso pueda significativamente reducir el tiempo de relajación medido. Cuando un protón esta cerca de la superficie, este puede ser temporalmente unido a la superficie. Una superficie mojada por aceite causa reducciones más pequeñas en la relajación del tiempo que una superficie mojada por agua.

### **3.3.2.11. Método de adsorción de tinta**

Holbrook y Bernard usaron la adsorción del azul de metileno en soluciones acuosas inyectadas en un núcleo para medir la mojabilidad fraccional. Este método midió exitosamente la mojabilidad de paquetes de arena mojados fraccionalmente conteniendo mezclas de arenas mojadas por aceite y agua. Sin embargo, el método probablemente no se utiliza para núcleos con alto cantidad de arcilla.

La técnica está basada en la observación, si la roca está cubierta con agua esta absorberá una gran cantidad de azul de metileno y si es cubierta con aceite no ocurre lo mismo. La adsorción de tinta en la prueba del núcleo es medida a  $S_{or}$  donde esencialmente toda la fase mojante es continua. Esto permite a la tinta adsorberse sobre toda el agua y en las superficies mojadas por agua. Una referencia de la medición de la absorción de tinta está hecha en un núcleo que se limpia para ser totalmente mojado por agua. El núcleo de referencia limpio se satura con salmuera, así toda la superficie de la roca está cubierta por agua. La mojabilidad fraccional se establece por la división de la

adsorción de tinta en el núcleo de prueba porque el núcleo de referencia está mojado al 100% de agua.

La prueba de adsorción de tinta mide la fracción de la superficie total del núcleo que está en contacto con el agua inyectada. Debido a esto, el aceite y el agua pueden estar presentes en el núcleo cuando la adsorción de tinta es medida. El método de adsorción de tinta hace dos suposiciones adicionales: la fase del agua es continua en la  $S_{or}$ , y así todo el contacto de la superficie cubierta de agua es teñida; la película delgada de aceite y la capa de agua de la superficie de la roca no son afectadas por cambios grandes debido a la saturación. Experimentos realizados han mostrado que esencialmente el agua es continua en la  $S_{or}$  para núcleos mojados por agua y aceite.

### **3.3.2.12. Medición de la mojabilidad mixta**

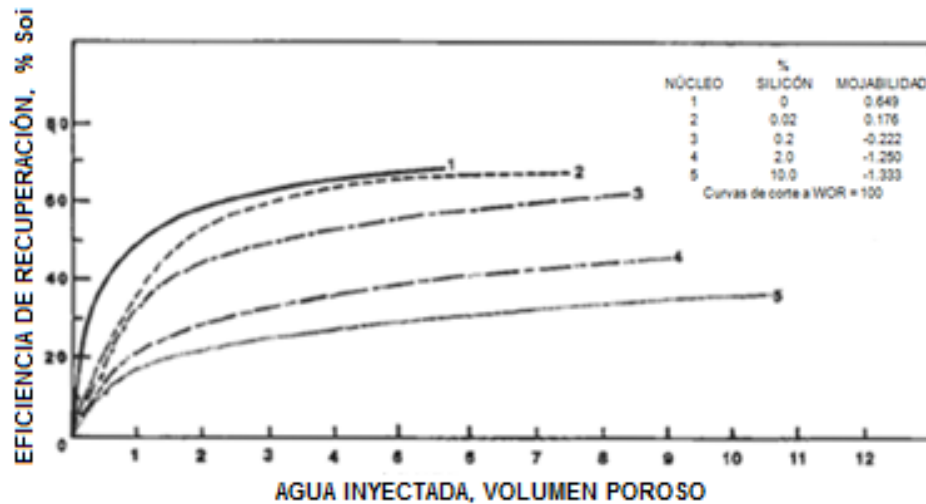
En la actualidad no hay una sola prueba de mojabilidad que determine si un núcleo tiene mojabilidad mixta. Sólo se realizan posibles determinaciones con los siguientes métodos: 1) prueba de mojabilidad en portaobjetos, 2) inyección de agua en núcleos en estado natural, 3) inyección de agua en núcleos restaurados que fueron añejados con diferentes concentraciones de salmuera. La mojabilidad mixta puede ocurrir en la roca si el aceite forma una capa gruesa en la superficie. Esto puede ser probado con el método del portaobjeto, al colocar la mitad del portaobjeto en aceite y la otra mitad en salmuera. El núcleo puede tener mojabilidad mixta si la mitad del portaobjeto añejado en aceite forma una gruesa capa mojada por aceite, mientras que la mitad añejada en salmuera permanece mojada por salmuera.

La segunda medición para indicar la mojabilidad mixta es la inyección de agua en núcleos en estado natural. Si el núcleo tiene mojabilidad mixta, el aceite será producido con una baja  $S_{or}$ . Los núcleos de mojabilidad uniforme generalmente tienen una corta duración en la producción o tendrán una gran  $S_{or}$ . Finalmente, puede ser usada una serie de inyecciones de agua en núcleos restaurados para confirmar la mojabilidad mixta en estos. Salathiel encontró que la recuperación en núcleos con mojabilidad mixta en estado restaurado tiene un máximo valor de saturación de salmuera durante el añejamiento. Cuando la saturación del agua fue más baja que este valor, algunos de los poros pequeños llegaron a ser mojados por aceite, bajando la recuperación. Consecuentemente, a mayor saturación de agua, la trayectoria del aceite a través del núcleo llega ser discontinua. Otras dos mediciones que algunas veces ayudan a la determinación si un núcleo tiene mojabilidad mixta son las mediciones de imbibición y comportamiento de la presión capilar.

### **3.4. EFECTO DE LA MOJABILIDAD SOBRE LA RECUPERACIÓN DE ACEITE**

La recuperación primaria de aceite es afectada por la mojabilidad ya que un sistema mojado por agua este exhibirá una mayor recuperación primaria de aceite, pero, la relación entre la recuperación primaria y la mojabilidad aún no ha sido desarrollada. Estudios de los efectos de mojabilidad sobre la recuperación de aceite están confinados al flujo de agua y al análisis del

comportamiento de las curvas de permeabilidad relativa. Los cambios en el comportamiento de flujo de agua conforme el sistema de mojabilidad es alterado son claramente mostrados en la **Figura 3.6**. Donaldson et al. trataron núcleos grandes con diferentes cantidades de organoclorosilanos con el objetivo de cambiar progresivamente su mojabilidad, de ser en un principio mojados por agua a ser fuertemente mojados por aceite. Después de determinar la mojabilidad, usando una pequeña pieza del núcleo, inyectaron agua en el núcleo. Los resultados muestran que conforme el sistema llega a ser más mojado por aceite, menos aceite es recuperado a cualquier cantidad de agua inyectada. Emery et al. y Kyte et al han reportado resultados similares.



**Figura 3.6.** Eficiencia de la recuperación como una función del agua inyectada

### 3.4.1. Importancia de la mojabilidad en EOR

Aproximadamente la tercera parte del aceite original de un yacimiento es recuperado mediante procesos de recuperación primaria y secundaria, quedando dos de esas terceras partes de aceite atrapadas en el yacimiento en forma de aceite residual. Aproximadamente la mitad de las reservas de aceite descubiertas en el mundo están en yacimientos de carbonatos y muchos de esos yacimientos son naturalmente fracturados (Roehl and Choquette 1985). La recuperación de aceite en esos yacimientos es muy baja mediante la inyección de agua convencional debido, en parte, a que los yacimientos de carbonatos fracturados (cerca del 80%) son muy poco mojados por agua. Es decir, el agua inyectada no penetra fácilmente dentro de la matriz porosa y por lo tanto no desplaza aceite en el yacimiento.

### 3.5. ALTERACIÓN DE LA MOJABILIDAD

La mojabilidad es quizá el factor más importante que afecta el gasto de recuperación de aceite y la saturación residual del aceite. La mojabilidad controla el gasto, la cantidad de aceite producido por medio de imbibición espontánea del agua, y la eficiencia del desplazamiento por inyección de agua con o sin aditivos. El estudio de los efectos de la mojabilidad sobre la recuperación de aceite se facilita por el uso de aditivos que sirven para tratar la superficie de una roca, también con los cambios producidos en un sistema roca-

fluido. Además, el agua y los aditivos solubles en aceite son usados para cambiar o establecer un estado de mojabilidad particular.

La fuerte mojabilidad original del agua, en la mayoría de yacimientos minerales, puede ser alterada por la adsorción de componentes polares y/o la depositación de material orgánico que se encuentra disuelto originalmente en el aceite crudo. Se creó que los agentes de superficie activa en el aceite, son generalmente los componentes polares que contienen oxígeno, nitrógeno y/o sulfuro. Dichos componentes contienen una parte polar y una parte que presenta afinidad a los hidrocarburos. La parte polar se adsorbe en la superficie de la roca, exponiendo la parte afin al petróleo y hace a la superficie más mojada por aceite. Diversos experimentos han mostrado que algunos de estos surfactantes naturales son suficientemente solubles en agua para adsorberse sobre la superficie de la roca y llegan a atravesar la delgada capa de agua que en un principio hacía que la roca fuese mojada por agua. Además de la composición del aceite, el grado en el cual la mojabilidad es alterada por estos surfactantes es también determinada por la presión, la temperatura, la superficie mineral, la química de la salmuera, incluyendo la composición iónica y el pH. Diferentes investigaciones han encontrado que algunos componentes polares afectan la mojabilidad en superficies de areniscas y carbonatos en forma diferente. La química de la salmuera puede también alterar la mojabilidad. Los cationes multivalentes algunas veces mejoran la adsorción de surfactantes en la superficie mineral. El pH de la salmuera también es importante en la determinación de la mojabilidad y de otras propiedades interfaciales del sistema roca/salmuera/aceite. En la inyección alcalina, por ejemplo, los químicos alcalinos pueden reaccionar con algunos aceites para producir surfactantes que alteran la mojabilidad de una roca.

### **3.6. EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD (ASPECTOS FUNDAMENTALES)**

#### **3.6.1. Modelo desarrollado para una mojabilidad mixta**

Entre las diversas posibilidades en que un yacimiento pueda ser mojado por un fluido dado, la mojabilidad mixta como la descrita por Salathiel (1973) puede ser la más probable. Esto es una consecuencia de la distribución de los fluidos gobernada por las condiciones que hacen que el yacimiento este inicialmente mojado por agua, y subsecuentemente por las interacciones aceite-salmuera-roca (COBR por sus siglas en ingles).

En el medio poroso que presenta una mojabilidad mixta, no toda la superficie porosa tiene la misma mojabilidad. Las diferencias podrían surgir a causa de la distribución de los diferentes minerales que forman los poros o a causa de las limitaciones impuestas por la distribución inicial de los fluidos. Esas situaciones están incluidas en la definición de mojabilidad mixta. Un medio poroso que tiene mojabilidad mixta podría imbibir tanto al agua como al aceite o no imbibir a ninguna fase.

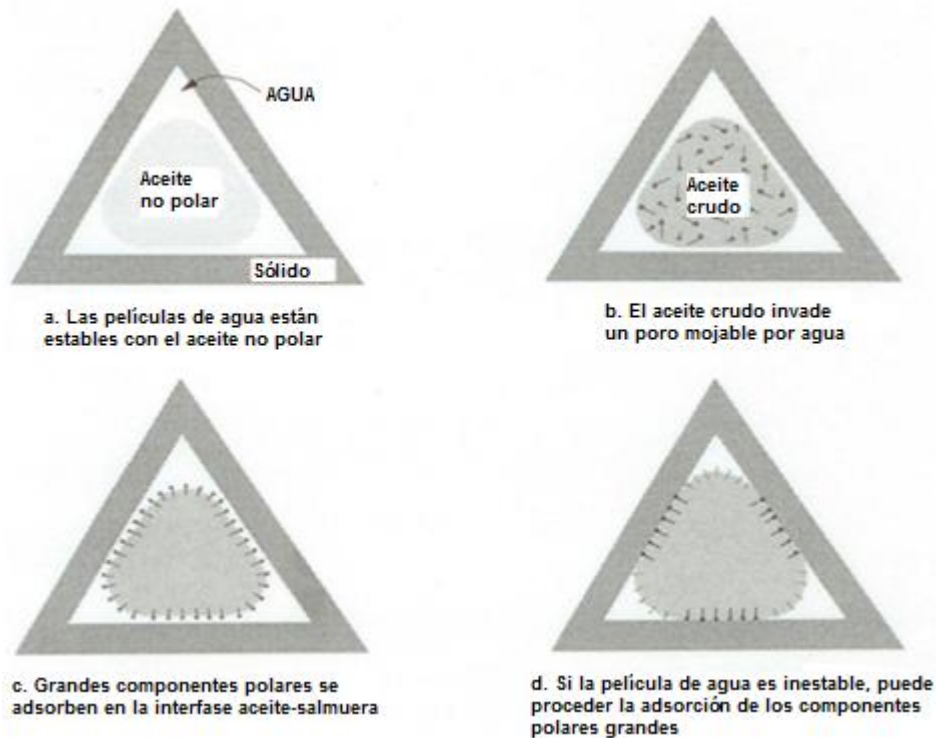
Es importante notar que el flujo multifásico a través del medio poroso que presenta una mojabilidad mixta es influenciado por el grado y distribución de la

mojabilidad. El efecto de la mojabilidad en un medio con mojabilidad mixta no puede ser inferido por interpolaciones hechas entre estudios que han presentado una mojabilidad fuertemente por agua o una mojabilidad fuertemente por aceite. Así que, una descripción más fundamental de la distribución y grado de mojabilidad en una superficie porosa, debe ser esencial para desarrollar la habilidad para predecir la recuperación de aceite.

### 3.6.2. Estabilidad de la película de agua

Si los componentes de la fase aceite pueden o no adsorberse en superficies sólidas y alterar sus propiedades de mojabilidad depende, primero, en si existe una película de agua estable entre el aceite y el sólido. La estabilidad de esta película depende de las fuerzas DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbee) y otras fuerzas que surgen a partir las propiedades de las interfases sólido-salmuera y aceite-salmuera (Buckley et.al., 1989). En estudios previos de las interacciones COBR (crude oil-brine-rock) se ha demostrado que las regiones de estabilidad e inestabilidad pueden ser delineadas por las observaciones de adhesión (o no adhesión) de una gota de aceite crudo que se encuentra sobre una superficie sólida lisa sumergida en salmuera (Buckley et. al., 1997). Por ejemplo, existen experimentos que demuestran las regiones de estabilidad e inestabilidad para un aceite crudo y para superficies de vidrio limpias, en estos fueron realizadas pruebas de adhesión estándar para definir aquellas regiones donde el pH de la salmuera y la concentración de NaCl producen películas de agua estables e inestables. La comparación de pruebas de adhesión a temperatura de laboratorio con pruebas a temperatura elevada (80°C) mostró que hay una región, correspondiente a cierta composición de salmuera, donde la estabilidad depende de la temperatura. En la mayoría de los casos, la adhesión fue observada a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas no existió adhesión.

La **Figura 3.7** es una ilustración simple de la secuencia de los eventos que podrían ocurrir cuando el aceite crudo invade un poro lleno de agua. El espacio poroso está representado como un tubo capilar de sección transversal triangular lleno de salmuera dentro del cual el aceite se mueve como la fase no mojante. Si la fase aceite es un hidrocarburo puro, tal como decano, las interacciones están restringidas por las fuerzas de dispersión; el agua se mantiene como una película en la superficie sólida de drenado (**Figura 3.7 a**). En el equilibrio, hay una presión de separación en la película de agua igual a la presión capilar a través de la interfase aceite-agua. El acceso a la superficie sólida podría ser restringido por una película estable de agua como es mostrada en la **Figura 3.7 b**. Los componentes polares en el aceite crudo se adsorben en la interfase aceite-agua como se muestra en la **Figura 3.7 c**. Si la película es inestable se rompe, exponiendo a la superficie sólida a los componentes de la interfase salmuera-aceite como se ilustra en la **Figura 3.7 d**.



**Figura 3.7.** Ilustración de las interacciones COBR. Cuando el aceite inicialmente entra al poro, es el fluido no mojante (Figura a o b), con una película de agua entre el aceite y la superficie mineral. Los componentes del aceite crudo pueden agruparse en la interfase aceite-agua (Figura c), y pueden adsorberse y cambiar la mojabilidad si la película es inestable (Figura d).

### 3.6.3. Factores que afectan la mojabilidad de la roca (Interacciones COBR)

Muchos factores pueden afectar las interacciones entre el aceite crudo, la salmuera, y el sólido (interacciones COBR por sus siglas en inglés).

Liu y Buckley demostraron que la alteración de la mojabilidad sobre superficies secas no es análoga a las interacciones COBR sobre superficies mojadas, y que los cambios en la mojabilidad pueden ser mejorados usualmente, pero algunas veces inhibidos por la presencia de salmuera, dependiendo de su composición. Debido a que la salmuera está presente en todos los yacimientos petroleros, las interacciones COBR son de interés primario. Por lo tanto, los estudios deben ser enfocados en las cuestiones que rodean el efecto del cambio de la composición del aceite a partir de las interacciones COBR. Debe ponerse gran énfasis en el estado de agregación de los componentes pesados, que se encuentran en la fase aceite, conforme se relacionan a la adsorción y al cambio de mojabilidad.

### **3.6.3.1. Componentes de superficie activa del aceite crudo**

Los componentes polares en el aceite, especialmente las fracciones pesadas como los asfaltenos y las resinas, son las que exhiben una superficie activa y una influencia mojante. Se cree que los surfactantes naturales son los componentes polares que contienen oxígeno, nitrógeno y/o sulfuro, y son usualmente ácidos y básicos.

La composición del aceite crudo es crucial para el estudio de la alteración de la mojabilidad en dos formas:

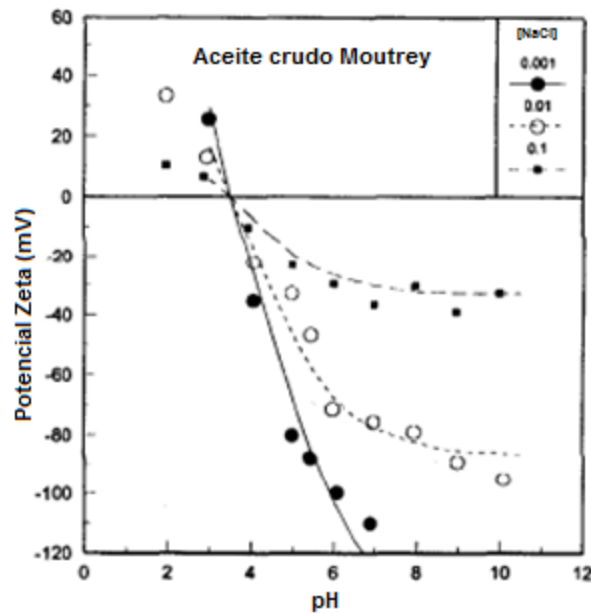
1. Los componentes polares presentes en el aceite crudo, especialmente en los asfaltenos pesados y en las fracciones de resina, son aquellos que exhiben actividad superficial e influyen la mojabilidad.
2. El aceite por sí mismo es un solvente que tiene influencia en los componentes de superficie activa presentes en este y que reaccionan al cambio de cualquier parámetro de las interfases aceite/agua o aceite/agua/sólido.

El primer punto ha sido ampliamente reconocido, pero la importancia del segundo es a menudo suprimida.

#### **3.6.3.1.1. Ácidos y bases**

La fuerte dependencia del pH exhibida por los aceites crudos es evidente para la contribución de las especies ácidas y básicas en el fenómeno de adhesión del aceite. Otro fenómeno fuertemente dependiente del pH incluye la movilidad electroforética y la tensión interfacial.

La electrofóresis demuestra que las interfases del aceite crudo están cargadas positivamente cuando existe un bajo pH y están negativamente cargadas en un alto pH, como es mostrado en la **Figura 3.8**, este comportamiento es consistente con la disociación de ácidos y bases orgánicos que componen la interfase aceite/salmuera (Buckley et al., 1989; Dubey and Doe, 1993).



**Figura 3.8.** Potenciales Z de emulsiones de aceite crudo Moutrey en salmueras de distinto pH y fuerzas iónicas (después de Buckley et al., 1989).

Para una superficie con sitios ionizables, la densidad de carga superficial depende, en turno, de las concentraciones superficiales de especies ácidas y básicas. La concentración del ión hidrógeno  $[H^+]_s$  en la superficie cambia la posición del equilibrio y por lo tanto la carga de la superficie.

Si están presentes grupos funcionales que contienen nitrógeno y oxígeno (por ejemplo amidas cíclicas tales como 2-quinolona) podrían dar carácter anfotérico, o incluso zwitteriónico a la interfase.

Muchos de los aceites crudos presentan sitios ionizables ácidos y básicos en la interfase aceite/salmuera (Buckley et al., 1989; Dubey and Doe, 1993). Conforme las dos interfases se aproximan una con otra, las fuerzas DVLO entre ellas variarán con la carga neta como una función del pH de la salmuera y de la existencia de sitios discretos de carga positiva y negativa. Estos llegan a ser de gran importancia en el cambio de la mojabilidad de una superficie.

Los ácidos y bases orgánicos solubles en aceite disminuyen la IFT entre el aceite y la salmuera. La IFT depende del pH de la fase acuosa y la composición iónica de la misma. La relación entre la IFT y las propiedades de la fase acuosa pueden ser explicados tratando los grupos funcionales ácidos o básicos como sitios de superficie ionizable. La IFT decrece en proporción al incremento de carga positiva o negativa de la interfase aceite/salmuera.

### 3.6.3.1.2. Resinas y Asfaltenos

Con base en la solubilidad, las resinas son la fracción del petróleo crudo insoluble en propano líquido y butano líquido, pero soluble en heptano normal a condiciones ambientales (Koots y Speight, 1975), así mismo se definen desde el punto de vista cromatográfico como la fracción soluble en heptano que no puede ser desadsorbida con heptano de una superficie de sílica o con arcillas (Speight, 1999, capítulo 7). Son materiales oscuros, semi-sólidos, muy



viscosos, de gran adherencia, de alto peso molecular y cuya composición depende del líquido precipitante empleado. En la **tabla 3.1** se muestra el análisis elemental de varias resinas de diferentes orígenes obtenidas bajo un mismo procedimiento (Speight, 1999, capítulo 11), se puede observar que la composición elemental (C, H, O y N) varía relativamente poco de una muestra a otra, excepto en lo que respecta al azufre.

Las resinas pueden ser consideradas como un paso intermedio en la gradual y continua transición entre los cúmulos de asfaltenos, altamente polares, y el aceite esencialmente no polar.

**Tabla 3.1.** Composiciones elementales de varias resinas, en % peso (Speight, 1999, capítulo.10)

Procedencia	C	H	N	O	S	%H / %C	Peso molecular
Canadá	86.1	11.9	0.5	1.1	0.4	0.14	786
Canadá	83.6	11.8	0.5	1.0	3.1	0.14	819
Iraq	77.5	9.0	0.3	3.1	10.1	0.12	-
Kuwait	83.1	10.2	0.5	0.6	5.6	0.12	860
E.U.A	85.1	9.0	0.2	0.7	5.0	0.11	-
Italia	79.8	9.7	trazas	7.2	3.3	0.12	-

Por otra parte, los asfaltenos son los componentes más pesados del petróleo crudo. Están disueltos en el petróleo crudo bajo condiciones iniciales en el yacimiento. Sin embargo, los cambios de presión, temperatura y composición en el yacimiento pueden causar la precipitación de asfaltenos. Por consiguiente, los asfaltenos pueden precipitarse durante la recuperación primaria de aceite (cambio de presión), durante una estimulación (cambio de temperatura y composición), inyección de CO<sub>2</sub> (cambio de composición), inyección de hidrocarburos miscibles (cambio de composición). Consecuentemente, los asfaltenos precipitados separados del petróleo pueden depositarse sobre la superficie porosa y taponar las gargantas de poro. Esto provoca un decremento en el espacio poroso y la reducción de la capacidad del fluido a fluir dentro de la formación. Por consiguiente, la depositación de asfaltenos en yacimientos petroleros durante la producción puede inducir significativamente el daño a la formación y declinar drásticamente la producción de los pozos.

El definir a los asfaltenos es muy difícil. Generalmente, no hay una definición aceptada de los asfaltenos. Materiales de diferentes fuentes podrían tener propiedades muy diferentes. Incluso aquellos derivados de la misma fuente pueden tener diferentes características para alterar la mojabilidad si han sido usados diferentes métodos de aislamiento. Si los asfaltenos han sido separados del aceite, son generalmente redisueltos en tolueno o en otros solventes orgánicos. Sus características para alterar la mojabilidad pueden

variar de un ambiente de solvencia a otro. Existen muchos procedimientos estándar similares para separar los asfaltenos (por ejemplo, ASTM D2007-80), todos basados en la insolubilidad de los asfaltenos en parafinas de bajo peso molecular.

Cuantificar las interacciones asfalto/sólido es otro importante problema. Las isotermas de adsorción han proveído información acerca de los mecanismos de adsorción y la cantidad de material involucrado. Las alteraciones de las propiedades de la superficie han sido mostradas a menudo por los cambios en los ángulos de contacto sobre superficies planas. El intentar relacionar una medida con otra o el generalizar acerca de los efectos de los asfaltenos en la mojabilidad revela muchas inconsistencias.

La falta de un acuerdo para definir la naturaleza de los asfaltenos ha llevado a muchas disputas, sin resolver el rol que los asfaltenos juegan en establecer las condiciones de mojabilidad en los yacimientos petroleros. Hoy en día es aceptado que los asfaltenos no constituyen una clase químicamente distinta. Incluyen un amplio rango de especies químicas, generalmente de alto peso molecular, aromaticidad, y polaridad (Long, 1981; Cimino et al., 1995).

La depositación de asfaltenos puede tener un fuerte rol en la alteración de la mojabilidad en el yacimiento. Entender el rol de los asfaltenos en la mojabilidad de los fluidos de los yacimientos sobre superficies sólidas y su reversibilidad nos ayudará a planear procesos de recuperación de aceite más eficientes. La depositación de los asfaltenos es considerada como la mayor causa de alteración de la mojabilidad dentro de un yacimiento.

### **3.6.3.2. Alteración de mojabilidad por el tipo de superficie mineral**

El tipo de superficie mineral en un yacimiento es también importante para la determinación de la mojabilidad. Las rocas de un yacimiento son estructuras complejas que a menudo comprenden una diversidad de tipos minerales. Cada mineral puede tener una mojabilidad diferente, lo que hace que el carácter de la mojabilidad de la roca sea difícil de describir. Habitualmente, los constituyentes primarios de los yacimientos (cuarzo, carbonato, dolomía) son mojables por agua antes de la migración del petróleo. Treiber et al., Chilingar y Yen encontraron que los yacimientos carbonatados son más mojados por aceite que los yacimientos de areniscas.

Cuando los efectos de la química de la salmuera no son tomados en cuenta, la sílica tiende a adsorber bases orgánicas simples, mientras que los carbonatos tienden a adsorber ácidos orgánicos simples. Esto ocurre porque la sílica normalmente está cargada negativamente (la superficie débilmente ácida) cuando esta se encuentra inmersa en agua, está cerca del pH neutral, mientras que los carbonatos están cargados positivamente, y tienen superficies débilmente básicas.

Estas superficies adsorberán preferencialmente compuestos de polaridad opuesta (ácidos) mediante una reacción ácido-base. La mojabilidad de la sílica

será más afectada por las bases orgánicas, mientras que los carbonatos serán más afectados por los ácidos orgánicos.

Los componentes ácidos tienen un pequeño efecto sobre la sílica, y los componentes básicos tienen un pequeño efecto sobre los carbonatos. Sin embargo, la mayoría de los compuestos adsorbidos cambian la mojabilidad solamente de un estado fuertemente mojado por agua a un estado intermedio, en vez de pasar a un estado mojado por aceite.

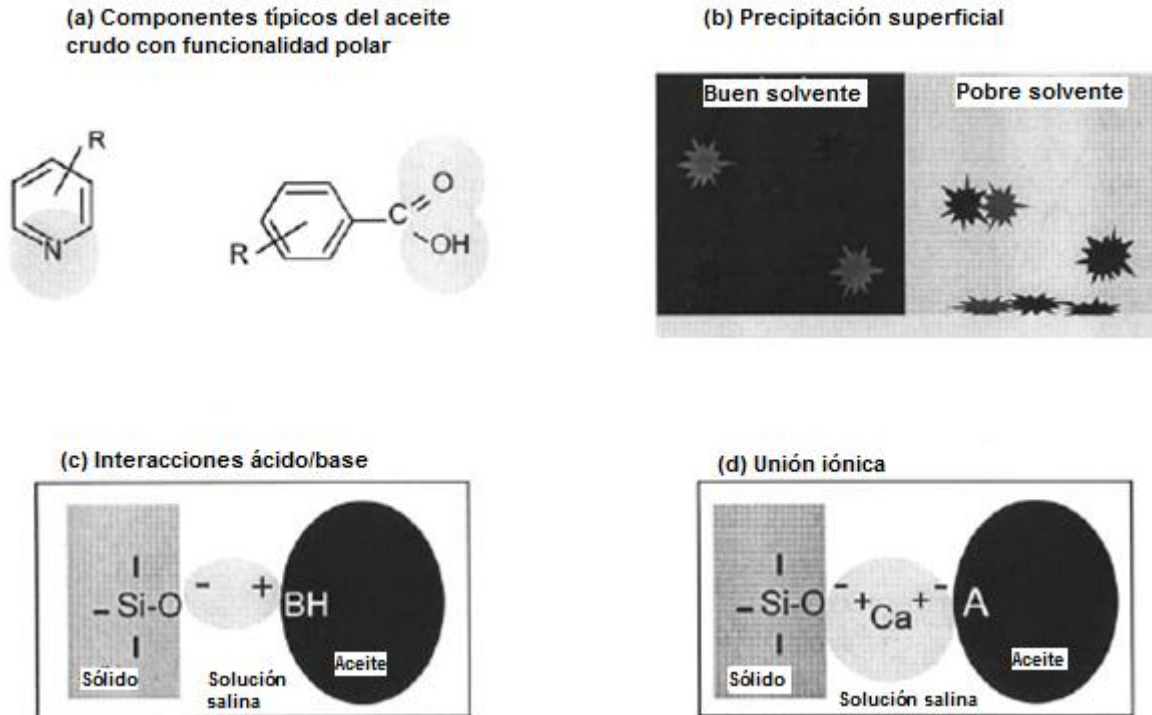
### **3.6.3.3. Adsorción del aceite (Mecanismos de interacción)**

#### **3.6.3.3.1. Interacciones polares**

Predominan en la ausencia de la película de agua entre el aceite y el sólido. Las variables que afectan la adsorción son:

- Tipo de mineral (roca) y su interacción catiónica
- Contenido de nitrógeno en el aceite
- El disolvente en el cual los componentes polares están disueltos.

Algunas variables importantes que afectan la adsorción sobre las arcillas minerales, en la ausencia de agua, incluyen el tipo de arcilla y sus cationes intercambiables, el contenido de nitrógeno del aceite crudo, y el aceite (visto como solvente) en el cual los componentes polares están disueltos. Debido a lo anterior, se crea una monocapa de adsorción cuyos espesores dependen del aceite usado. El material adsorbido puede estar enriquecido en nitrógeno, oxígeno, y sulfuro. Dos de los muchos tipos de grupos funcionales que probablemente están involucrados en interacciones polares son sugeridos en la **Figura 3.9 a**, la variedad de formas de esas especies pueden interactuar con superficies y son agrupadas bajo el concepto general de interacciones polares, para distinguirlas de las interacciones entre especies iónicas.



**Figura 3.9.** Mecanismos de interacción entre los componentes del aceite crudo y las superficies sólidas.

### 3.6.3.3.2. Superficie de precipitación

La adición de fluidos parafínicos a los aceites crudos puede llevar a la formación de una fase sólida separada, comúnmente referida como asfaltenos. Con respecto a los asfaltenos, los líquidos orgánicos pueden ser divididos en dos grupos, aquellos que, en suficiente cantidad, pueden causar precipitación y aquellos que no. El primero será referido como precipitante y el último como solvente, reconociendo que esos son términos relativos. Si un fluido orgánico en particular es un precipitante o solvente depende del aceite crudo en particular o del asfalteno con el cual este se encuentra mezclado. Para este caso en particular la superficie de precipitación depende principalmente de las propiedades del disolvente del aceite con respecto a los asfaltenos.

Los aceites crudos varían ampliamente en su habilidad para actuar como solventes de sus asfaltenos. Si el aceite es un pobre solvente para sus asfaltenos, la tendencia de la alteración de la mojabilidad es mejorada, como se ilustra en la **Figura 3.9b**. Las mediciones del material adsorbido, los ángulos de contacto y el gasto de imbibición en núcleos de arenisca Berea indican que son logradas más condiciones de adsorción y menos condiciones de mojabilidad por agua conforme el aceite se vuelve un solvente pobre de sus asfaltenos. Esas observaciones elevan la importante cuestión de cómo cuantificar la calidad de la solvencia de un aceite en las interacciones entre un aceite crudo y una roca.

Si el aceite es un pobre solvente de asfaltenos, los asfaltenos pueden precipitarse. Incluso antes de que la precipitación pueda ser detectada en el aceite puede haber un efecto sobre la mojabilidad. Las superficies llegan a

incrementar la mojabilidad al aceite conforme el aceite se aproxima al punto de precipitación, como se muestra en las **Figuras 3.9a y 3.9b**.

La densidad, gravedad, e índice refractivo son todos indicadores de la calidad de solvencia del aceite.

### **3.6.3.3.3. Interacciones ácido/base**

Estas interacciones controlan la carga superficial en las interfases agua/aceite y sólido /agua. El agua juega varios roles importantes en la mediación de las interacciones aceite/sólido. En la presencia de agua, las interfases entre el sólido y el aceite se cargan. Grupos funcionales pertenecientes a la fase mineral y del aceite crudo pueden tener un comportamiento ácido (cediendo un protón y llegando a ser negativamente cargada) y básico (ganando un protón y por lo tanto cargándose positivamente). Hay dos grandes formas en las cuales el fenómeno de carga superficial impacta las interacciones entre los aceites crudos, la salmuera, y la superficie sólida:

La carga neta afecta la estabilidad de la película de agua. La influencia de las fuerzas DLVO que estabilizan una delgada película de agua entre el mineral y el aceite es más significativa cuando la salinidad de la fase salmuera es baja (a altas salinidades, son encontradas limitaciones de la teoría DLVO; otras fuerzas diferentes a las electrostáticas y las de van der Waals llegan a ser incrementalmente importantes). Para una superficie sólida y un aceite dado, la carga de la superficie depende de la extensión de las reacciones de disociación ácido/base las cuales dependen del pH en la superficie. Para algunas composiciones de salmuera, las interfaces aceite/agua y sólido/agua tendrán una carga probable y las repulsiones resultantes estabilizarán la película de agua que interviene. Si la película de agua es estable, se pueden mantener fuertes condiciones de mojabilidad por agua. Si no, el colapso de la película de agua permite que procedan las interacciones de alteración de la mojabilidad.

El colapso de la película de agua es sólo el primer paso en la alteración de la mojabilidad. En esta etapa, los componentes del aceite crudo en la interfase aceite/salmuera pueden adsorberse sobre la superficie sólida. Las superficies de sílica están cargadas negativamente por arriba de un pH de 2; pueden ser adsorbidas bases de nitrógeno cargadas positivamente, como es ilustrado en la **Figura 3.9 c**. Las superficies de calcita son más complejas, pero podrían estar cargadas positivamente por debajo de un pH de 9.5; mejorando la adsorción de las especies ácidas.

### **3.6.3.3.4. Enlace iónico**

Cuando se presente, los iones  $\text{Ca}^{2+}$  enmascaran las interacciones ácido/base. Varias interacciones son posibles en este aspecto:

Aceite – Ca – aceite      mineral – Ca – mineral      aceite – Ca – mineral

Los primeros dos pueden limitar la alteración de la mojabilidad, mientras que el último puede promoverla, como es ilustrado en la **Figura 3.9d**. Se han mostrado interacciones similares para promover la adsorción de surfactantes.

#### **3.6.3.4. Efecto de la composición química de la salmuera**

Han sido reportados varios estudios previos en la literatura que describen los efectos de la composición de la salmuera sobre el daño a la formación y la inyección de agua. Mungan investigó el rol del pH y el cambio de la salinidad sobre el daño en núcleos. Concluyó que la causa principal de la reducción de la permeabilidad fue el bloqueo de las gargantas de los poros por partículas dispersas. Un cambio en la concentración de la sal (salinidad) o el pH del yacimiento puede liberar esas partículas de arcillas y causar que los poros se hinchen u obstruyan, resultando así una baja permeabilidad.

Kwan et al. investigaron el daño a la permeabilidad debido a la migración de finos en material de núcleos extraídos de la formación Clear-Water de Cold Lake, Alberta, y concluyó que la permeabilidad y el aceite recuperado fueron cercanamente independientes de la composición de la salmuera. Tang and Morrow investigaron el efecto del añejamiento y las temperaturas de desplazamiento, la composición de la salmuera y del aceite sobre la mojabilidad y la recuperación de aceite crudo por imbibición espontánea e inyección de agua. Mostraron que la salinidad de la salmuera inicial y la de invasión podrían tener una mayor influencia sobre la mojabilidad y la recuperación de aceite.

La salinidad y el pH de la salmuera son muy importantes en la determinación de la mojabilidad porque estos afectan fuertemente la carga en la superficie de la roca y en la interfase del fluido, en la cual sucesivamente puede afectar la adsorción de los surfactantes. Los surfactantes catiónicos cargados positivamente serán atraídos a superficies cargadas negativamente e inversamente si una superficie está cargada negativamente. En este aspecto la efectividad en un proceso de EOR durante la inyección de un surfactante depende del pH, la salinidad de la salmuera, la acidificación del crudo y la mojabilidad original del sistema.

Las tensiones interfaciales y los ángulos de contacto pueden depender no sólo de un aceite y sólido específico, sino que pueden depender de la composición de la salmuera y del largo tiempo en que las varias fases estén en contacto antes de que sea hecha una medición. Los efectos de varios grupos funcionales sobre las propiedades interfaciales aceite/salmuera son considerados como un paso hacia la interpretación de las interacciones más complejas involucradas en el fenómeno de mojabilidad observadas para el conjunto aceite crudo, salmuera, y roca.

La IFT aceite crudo/salmuera es a menudo reportada como una función del pH de la salmuera debido a las bajas tensiones que contribuyen a mejorar la recuperación de aceite. Un decremento en la IFT podría ocurrir a bajos (menos de 4) y altos (mayores de 8) pH's. En el extremo superior del pH, algunos aceites muestran tensiones interfaciales transitorias (ultra bajas), pero para los

valores de pH en el extremo menor, la IFT cambia y probablemente está relacionada a la disociación.

La reducción de la IFT en el aceite crudo con un alto pH es a menudo atribuido a la disociación de especies ácidas. De hecho, parece que una descripción más exacta de la carga interfacial de las interfases aceite/salmuera es que hay una transición desde una superficie zwitteriónica a una superficie cargada negativamente en un alto pH y que esta transición corresponde a reducir los valores de la IFT. En términos de la carga neta, esas dos descripciones son indistinguibles. Sin embargo, las implicaciones por adsorción y alteración de la mojabilidad son muy diferentes. La tensión interfacial parece ser un indicador sensitivo de la transición desde condiciones zwitteriónicas a una superficie que tiene exclusivamente sitios cargados positiva o negativamente.

Las interfases aceite crudo/salmuera tienen sitios ácidos y básicos. La composición de la salmuera afecta la extensión de la carga. Sobre un amplio rango de condiciones, los sitios de cargas positiva y negativa pueden coexistir. La coexistencia de los sitios de carga opuesta tiene importantes aplicaciones para las interacciones de rango corto que afectan la mojabilidad en un yacimiento de aceite.

El cambio en la IFT aceite crudo/salmuera conforme se incrementa el pH corresponde a una transición de una interfase zwitteriónica (con sitios cargados positivos o negativos) a una interfase que es exclusivamente cargada negativamente.

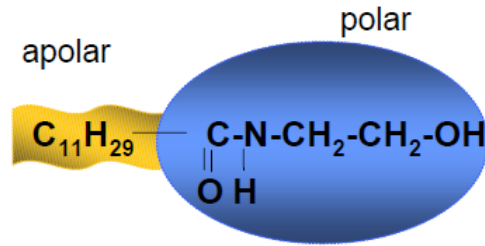
Por lo tanto, las sales afectan fuertemente la carga superficial sobre la roca y las interfases de los fluidos, las cuales pueden afectar la adsorción de los componentes polares.

A causa del complejo sistema roca/aceite/salmuera, la superficie mineral no necesariamente tendrá una preferencia por los componentes de acidez opuesta. Además, la adsorción de cualquier componente polar simple en el crudo podría ser mejorada o deprimida por la adsorción de otros componentes.

Por ejemplo, la mojabilidad de la roca de arenisca puede ser alterada ya sea por componentes polares ácidos o básicos cuando existe presencia de sales. Además, la adsorción de componentes polares en la interfase agua/aceite es afectada por el cambio de la concentración de sal y es consecuentemente reflejado en la reducción de la tensión interfacial.

### **3.6.3.5. Efecto de los tenso-activos**

Los tenso-activos son moléculas que poseen en su estructura grupos polares (hidrofílicos) y apolares (hidrofóbicos); lo que les permite tener actividad superficial en un sistema sólido-gas y líquido-gas y/o interfacial en sistemas líquido-líquido y sólido-líquido (**Figura 3.10**).



**Figura 3.10.** Representación esquemática de un surfactante.

Su carácter polar y apolar también les otorga la posibilidad de auto asociarse para formar agregados como las micelas y vesículas, con capacidad solubilizante.

El uso de surfactantes ha sido ampliamente considerado en la industria petrolera para los procesos de recuperación mejorada de aceite. Los dos principales mecanismos inducidos por los surfactantes para mejorar la recuperación de aceite son la reducción de la tensión interfacial y la alteración de la mojabilidad. Para que este mecanismo sea efectivo en términos de recuperación mejorada de aceite, los surfactantes deben de ser capaces de reducir la tensión interfacial aceite-agua. Los surfactantes capaces de lograr este efecto deseado son caros y se necesitan grandes cantidades y concentraciones, volviéndolos no económicos para su aplicación en el campo. Sin embargo, las alteraciones a la mojabilidad pueden ser inducidas por surfactantes de bajo costo y moderada concentración. Por otra parte, la habilidad de esos surfactantes para alterar la mojabilidad ha recibido poca atención y está ampliamente inexplorada.

La inyección de surfactantes es uno de los procesos de recuperación mejorada de aceite considerado como el más prometedor pero a menudo no es económicamente bueno debido a las pérdidas de los químicos por adsorción, precipitación sobre las rocas de yacimiento y los cambios que resultan en la mojabilidad de la roca. Además, los minerales solubles, que se encuentran en muchos yacimientos, pueden causar cambios en la mojabilidad. La adsorción y la mojabilidad son también afectados por la presencia de otros aditivos inorgánicos, orgánicos o poliméricos.

### **3.6.3.5.1. Adsorción de tenso-activos**

Las moléculas de surfactante contienen propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas. Pueden adsorberse significativamente incluso a muy bajas concentraciones. También pueden formar agregados en soluciones y en la interfase sólido/líquido mediante interacciones hidrofóbicas encima de una concentración (concentración de la micela crítica). Tal adsorción de surfactantes en un sólido puede dominar los cambios en una gran variedad dentro del fenómeno interfacial tal como el comportamiento de mojabilidad (desplazamiento de aceite, flotación, detergencia) y la estabilidad coloidal (dispersión, floculación). Existe un gran número de mecanismos de adsorción tales como atracción/repulsión electrostática, intercambio iónico, quimisorción, interacciones cadena-cadena, enlaces de hidrógeno y enlaces hidrofóbicos. La naturaleza de los surfactantes, los minerales y las condiciones de una solución



también como la composición mineralógica de las rocas de yacimiento juegan un rol gobernante para determinar las interacciones entre los minerales del yacimiento y los reactivos agregados externamente (surfactantes/polímeros) y sus efectos sobre las propiedades interfaciales sólido/líquido tal como la carga superficial y la mojabilidad.

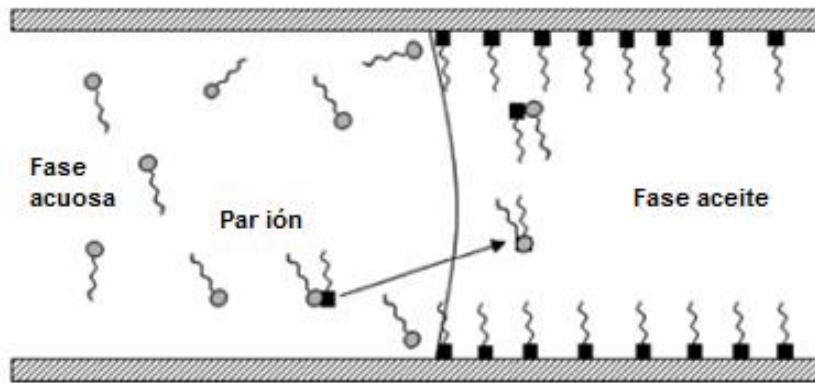
La mojabilidad de los minerales y por lo tanto el desplazamiento del aceite es determinado por la adsorción de surfactantes en los minerales y la orientación que el surfactante asume. La mojabilidad depende de la adsorción de surfactantes en las interfases sólido-líquido y líquido-líquido.

Se ha propuesto que el cambio en la hidrofobicidad de las partículas es el resultado de los correspondientes cambios en la orientación de las cadenas de los hidrocarburos en la interfase.

### **3.6.3.5.2 Alteración de la mojabilidad por surfactantes catiónicos (formación de iones pares)**

Standnes y Austad observaron valores de imbibición acelerados con los surfactantes catiónicos presentes en la fase acuosa para núcleos de caliza mojados por aceite (vuelto mojados por aceite por inyección y añejamiento en el aceite crudo) y relacionaron la habilidad del surfactante para volver a la superficie de caliza más mojada por agua. Propusieron que la formación de iones pares entre las cabezas positivas de las moléculas del surfactante catiónico y el material adsorbido cargado negativamente, en su mayoría grupos carboxílicos del aceite crudo sobre la superficie de la caliza, es el mecanismo responsable para volver al núcleo más mojado por agua.

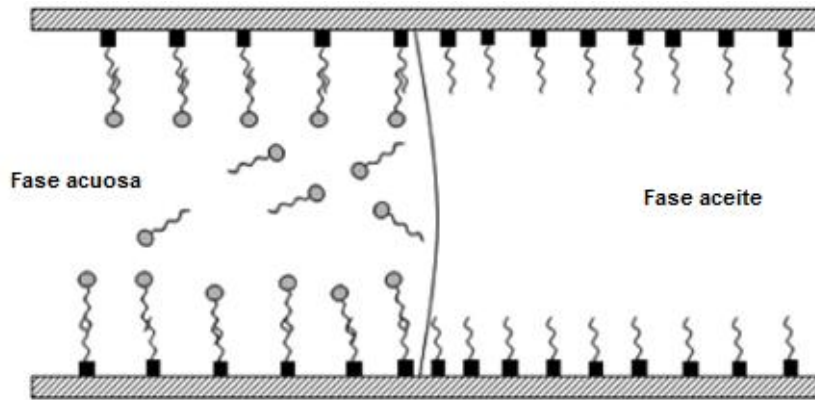
La formación de iones pares es manejada por interacciones electrostáticas entre las cabezas de los grupos (orgánicos y del surfactante) y también está estabilizada por interacciones hidrofóbicas entre las secciones traseras de los mismos. Como es mostrado en la **Figura 3.11** la formación de iones pares puede desprender la capa adsorbida de los componentes del aceite crudo de la superficie de la roca, exponiendo la superficie de la roca originalmente mojada por agua. Los iones pares formados durante el proceso no serían solubles en agua en gran medida, y por lo tanto se moverían fácilmente a través de la interface aceite-agua dentro de la fase aceite, dejando las moléculas del surfactante libres en la fase acuosa para asociarse con los componentes del aceite crudo adsorbido cerca de la interface aceite-agua (**Figura 3.11**). De esta forma, los surfactantes pueden cambiar la mojabilidad de la superficie de la roca exitosamente a un estado más mojado por agua.



**Figura 3.11.** Modelo esquemático del mecanismo de alteración de la mojabilidad sugerido por el surfactante catiónico C12TAB. Los círculos son las moléculas del surfactante catiónico, y los cuadros son los materiales orgánicos aniónicos del aceite crudo (después de Standnes).

### **3.6.3.5.3. Alteración de la mojabilidad por surfactantes aniónicos (formación de una bicapa)**

Standnes y Austad observaron que los surfactantes aniónicos pueden también mejorar la imbibición espontánea del agua en núcleos de caliza mojados por aceite, aunque no tan efectivamente como los surfactantes catiónicos. Para los surfactantes aniónicos la formación de los iones par no puede ser responsable de la alteración de la mojabilidad debido a la alteración electrostática entre las cabezas de los grupos aniónicos y los componentes del aceite crudo adsorbidos cargados negativamente en la superficie de la caliza. Hipotetizaron que los surfactantes aniónicos pueden alterar la mojabilidad de la roca formando una mono capa de surfactante sobre la superficie de la roca mojada por aceite. Apuntaron que los surfactantes adsorbidos por la vía de una interacción hidrofóbica, con la capa de hidrocarburos adsorbida en la superficie de la caliza, como se muestra en la **Figura 3.12** deja la cabeza de los grupos solubles en agua del surfactante orientada hacia la solución. Esto resultaría en la formación de una delgada zona de agua y crearía fuerzas capilares débiles durante el proceso de imbibición. Este proceso ocurriría secuencialmente en la interface surfactante-aceite-roca. A causa de las débiles interacciones hidrofóbicas este proceso debe ser fácilmente reversible. Si esta teoría es correcta, los surfactantes deben ser adsorbidos sólo por la parte posterior hidrofóbica de la molécula sobre una superficie hidrofóbica, cambiando la mojabilidad de la superficie a un estado menos mojado por aceite y teniendo las cabezas hidrofílicas de grupo orientadas hacia la solución. La adsorción del surfactante debe ser también en forma de una mono capa de moléculas, y no habría posibilidad de formar una bicapa debido a que las moléculas del surfactante permanecen en la solución teniendo la misma carga que aquellas adsorbidas.



**Figura 3.12.** Modelo esquemático del mecanismo de alteración de la mojabilidad sugerido para un surfactante aniónico y la formación de una bicapa. Los círculos son las moléculas del surfactante aniónico y los cuadros son los materiales orgánicos aniónicos del aceite crudo (después de Standnes).

### 3.6.3.6. Efectos de la temperatura y presión

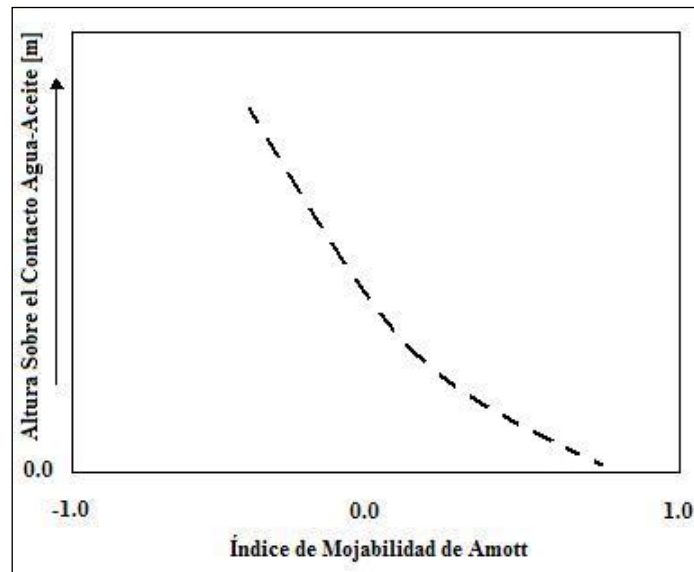
El efecto de la  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  del yacimiento sobre la mojabilidad puede ser percibido en muchas formas. La mayoría de los efectos de  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  sobre la mojabilidad son reflejados a través de los cambios que ocurren en las características de los fluidos (aceite o agua) con la variación en las condiciones de  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$ . Las presiones y temperaturas del yacimiento pueden causar cambios en la composición del aceite crudo, eso puede influenciar la precipitación de asfaltenos desde el aceite crudo. Los asfaltenos precipitados pueden impactar la mojabilidad y las rocas del yacimiento. Similarmente la mojabilidad podría cambiar como una función de la presión y la temperatura a través de los cambios que ocurren en la tensión interfacial aceite-agua. Sin embargo, la presión o la temperatura no parecen tener influencia significativa en los valores de la TIF aceite-agua. Cuando la medición del ángulo de contacto es considerado como una medida de la mojabilidad, la influencia de la presión y la temperatura en la mojabilidad puede ser evaluada en base a las mediciones del ángulo de contacto a diferentes presiones y temperaturas.

Varios estudios han demostrado que el incremento en el grado de mojabilidad por agua con el incremento de la temperatura no parece ser significativo. Por otro parte, otros investigadores han demostrado la tendencia del decremento de la mojabilidad por agua conforme se incrementa la temperatura y además que la temperatura de añejamiento ha mostrado un efecto dominante en el comportamiento de mojabilidad. Por lo tanto, el cambio de mojabilidad depende del sistema en estudio.

### 3.6.3.7. Efecto de la profundidad del yacimiento

Otra variable a considerar para la mojabilidad es la localización relativa del contacto gas-aceite y agua-aceite. En un yacimiento de condiciones equilibradas, es decir, homogéneo, al graficar el índice de mojabilidad de Amott contra la altura sobre el contacto agua-aceite, se aprecia un cambio en los

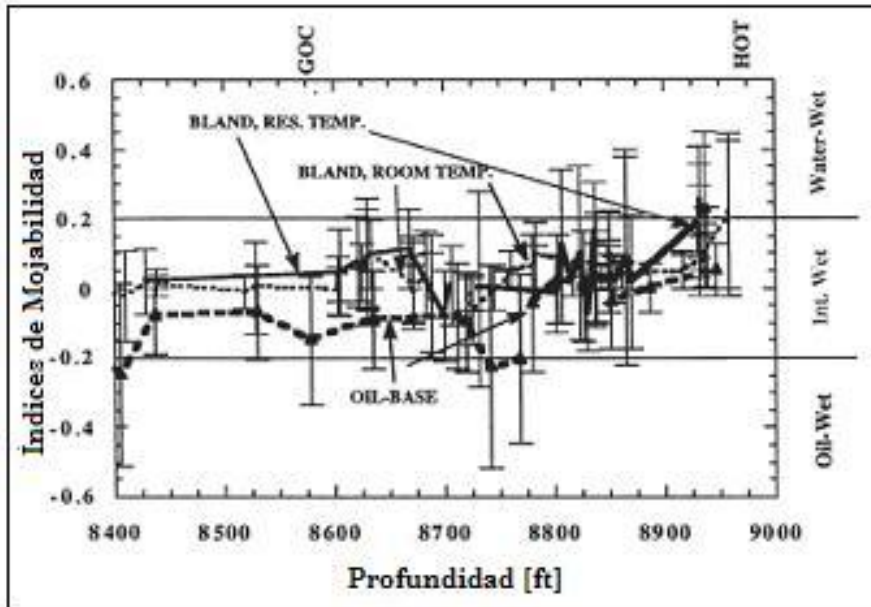
índices ya que cerca del contacto de agua-aceite se muestra una tendencia a que el sistema sea mojado por agua, y conforme avanza hacia el yacimiento la mojabilidad va cambiando gradualmente a un sistema mojado por aceite, tal como lo muestra la **Figura 3.13**.



**Figura 3.13.** Efecto de la profundidad sobre la mojabilidad.

Jerauld y Rathmell, documentaron la mojabilidad del yacimiento Prudhoe Bay, en función de la profundidad. Obtuvieron núcleos de diferentes profundidades del yacimiento y determinaron la mojabilidad utilizando el método de Amott.

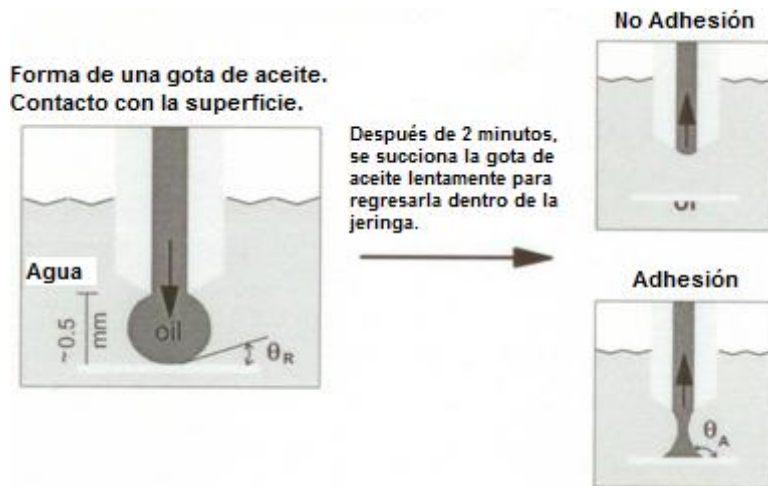
Los resultados fueron, que cerca del contacto agua-aceite existía una preferencia de mojabilidad por agua, más arriba del contacto agua-aceite se encontraron con una mojabilidad mixta, y conforme avanzaban más arriba del contacto gas-aceite se fue mostrando una mojabilidad al aceite. Con ello se demostró que en el yacimiento existía una transición de la mojabilidad. En la parte inferior del yacimiento la mojabilidad era preferente al agua y conforme ascendían hacia la cima del yacimiento, la mojabilidad fue cambiando hasta tener una mojabilidad preferente al aceite. La **Figura 3.14** es la gráfica que presentó Jerauld y Rathmell.



**Figura 3.14.** Gráfica de profundidad vs índice de mojabilidad, del yacimiento Prudhoe Bay.

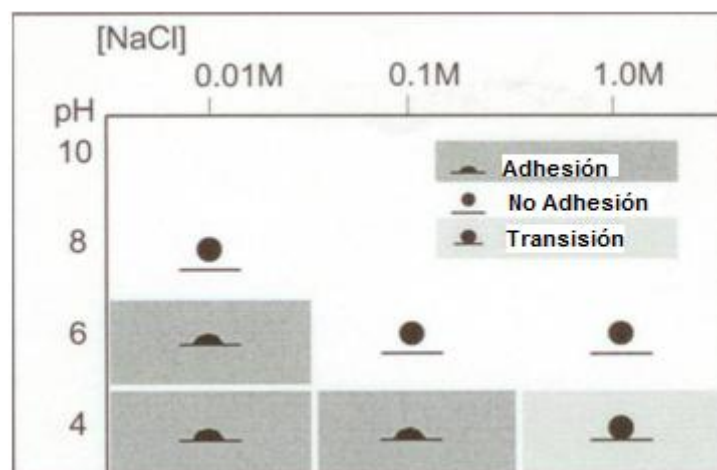
### 3.6.4. Adhesión

Las observaciones de una gran histéresis entre las condiciones de retroceso y avance de un ángulo de contacto permiten el desarrollo de una prueba de adhesión descrita por Morrow et. al. (1986), y le dan una base racional a la teoría de DLVO de Buckley et. al. (1989). La prueba por sí misma es aparentemente simple: una gota de aceite es formada dentro del agua en la punta de una micro bureta o jeringa mantenida tan rígidamente como sea posible para evitar vibraciones durante los cambios en el volumen de la gota. El volumen de la gota de aceite puede variar, pero es usualmente muy pequeño (micro litros o menos). Las variaciones en el ángulo de contacto con el volumen de la gota son de importancia secundaria en esas mediciones. La gota de aceite permite contactar una superficie sólida lisa, también sumergida en la fase acuosa. Después de algún tiempo de contacto entre el aceite y el sólido (usualmente dos minutos), la gota es regresada al interior de la jeringa o en la bureta. En esa etapa, un fenómeno muy diferente se observa, este fenómeno es ilustrado en la **Figura 3.15**, para los dos extremos de resultados posibles.



**Figura 3.15.** Ilustración de la adhesión y no adhesión entre una gota de aceite y una superficie sólida sumergida en agua o salmuera.

Cuando la gota de aceite no se adhiere, existe muy poca diferencia entre los ángulos de contacto de avance y retroceso ( $\theta_A$  y  $\theta_R$  respectivamente). En el otro extremo, la línea de contacto de las tres fases está inmobilizada y como el volumen de la gota de aceite es reducido, la forma de la gota es distorsionada. La mayor reducción del volumen de la gota resulta en la separación de la gota adherida del aceite en la bureta. Las gotas de aceite por arriba de  $0.5 \mu\text{l}$  en volumen pueden permanecer en superficie. Usando esta simple distinción entre condiciones de adherencia y no adherencia, se puede elaborar un mapa de composiciones de salmuera con distinciones dibujadas entre áreas de adhesión y no adhesión. Un típico ejemplo es mostrado en la **Figura 3.16**. A menudo son observadas condiciones intermedias en las cuales gotas muy pequeñas se adhieren, o en donde el ángulo  $\theta_A$  es grande y son gotas muy grandes que también se adhieren. Con el tiempo, sin embargo, el ángulo de contacto externo comienza a decrecer y eventualmente la gota se desprende y flota a la superficie.

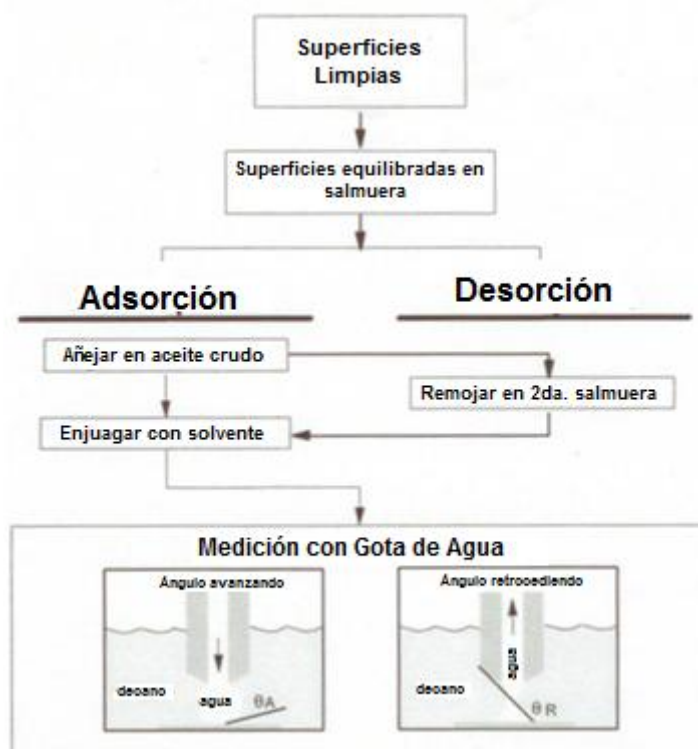


**Figura 3.16.** Mapa típico de adhesión muestra las condiciones del la concentración de NaCl y el pH bajo la cual ocurre la adhesión.

Por supuesto, está división arbitraria acorde a los extremos de adhesión y no adhesión es una simplificación. Puede ser observado un mayor trato de detalle adicional en esas pruebas. La línea de las tres fases no siempre está inmóvil, pero podría deslizarse en un ángulo de contacto de avance bien definido. El volumen y ángulo de contacto final de las gotas que se adhieren puede variar. En principio, la gota que se adhiere podría esparciarse. Esta situación ha sido observada sólo una vez (por ejemplo, para un aceite crudo en contacto con una salmuera de composición simple) en muchas mediciones de diferentes aceites crudos. Las variaciones en el procedimiento estándar (por ejemplo, permitir largos tiempos de contacto) pueden proveer información adicional, pero el procedimiento estándar provee un punto de inicio fijo en este universo de variables.

### 3.6.5. Adsorción

Para observar periodos mucho más grandes de interacción entre superficies sólidas lisas, como salmueras y aceites crudos, se desarrolló una segunda prueba estándar (Buckley and Morrow, 1991; Liu and Buckley, 1997). Un bosquejo del procedimiento estándar adoptado por esta prueba de adsorción es mostrado en la **Figura 3.17**.



**Figura 3.17.** Procedimiento estándar para las pruebas de adsorción y desorción.

Primero se limpian muy bien las piezas sólidas en salmuera, después son removidas y se les permite drenarse, pero no secarse, antes de ser inmersas en aceite crudo. Las variables de este experimento incluyen composiciones de salmuera y aceite, tiempo de añejamiento y temperatura. En el final del periodo de añejamiento por aceite, las muestras son removidas y lavadas ligeramente

con solvente para remover la mayor parte del aceite. El tolueno es usado como el solvente estándar, el ciclohexano obtiene cercanamente los mismos resultados. Los aceites que son pobres solventes de sus asfaltenos-decano son evitados debido a que hacen a las superficies uniformemente mojadas por aceite. Después del lavado, la superficie tratada es inmersa en un solvente de asfaltenos muy pobre para que no ocurran mayores cambios conforme los ángulos de contacto del agua avanzando y retrocediendo sean medidos (**Figura 3.17**).

Como paso adicional, se sumerge la superficie tratada en otra solución de salmuera para añejarla otra vez, esto muestra cuales componentes adsorbidos pueden ser removidos. La desorción varía con el tiempo, temperatura, y composición de la salmuera.



## **4. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS.**

### **4.1. Caracterización de las rocas de yacimiento.**

En esta sección se describen los métodos experimentales para la caracterización de las muestras de roca del yacimiento utilizados en el desarrollo de este trabajo. Las diferentes pruebas de laboratorio permitirán obtener información necesaria y suficiente para la caracterización mineralógica y de composición química de las rocas de yacimiento.

Las muestras de rocas usadas en este trabajo fueron rocas de caliza Bedford (roca sintética) y de dolomía (roca de la formación productora de petróleo).

#### **4.1.1. Difracción de rayos X.**

La difracción de rayos X está basada en la irradiación de una muestra; esto es, los rayos X son difractados dependiendo de las características de los componentes presentes en la muestra. Midiendo los ángulos y la intensidad de la difracción de los rayos X, por comparación con espectros patrones, se determina el tipo y la cantidad de los minerales cristalinos contenidos en la muestra.

Para observar microscópicamente la muestra de roca, primeramente se preparó una porción delgada de la misma muestra de roca (30 $\mu$  de espesor aproximadamente); posteriormente se analizó con una técnica llamada "pigmentación con resina al azul" y finalmente se analizó en el microscopio electrónico de barrido (MEB) (Equipo Philips XL30ESEM) acoplado a un detector EDS (identificador de rayos X característico) con el que fue posible obtener la composición elemental del tapón del núcleo de caliza Bedford y de dolomía, mediante la difracción por rayos X (XRD por sus siglas en inglés).

#### **4.1.2. Fluorescencia de rayos X.**

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto

cuantitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc.) y líquidas, porque permite hacerlos sin preparación de la muestra.

De esta forma se llevó a cabo el análisis elemental de la muestra de roca mediante la técnica de fluorescencia de rayos X y la técnica de difracción de rayos X, para determinar el mineral predominante en las muestras de roca.

#### **4.1.3. Taladro corta-tapones.**

El taladro corta-tapones (**Figura 4.1**) fue utilizado para obtener los tapones del núcleo de caliza Bedford; los tapones de núcleo de la roca de yacimiento se obtuvieron de núcleos de diámetro completo obtenidos de la formación productora. El bloque o núcleo de roca es colocado y ajustado de tal forma que no se mueva para que la broca pueda ser colocada encima de la roca y esta sea cortada en núcleos cilíndricos de diámetro deseado.



**Figura 4.1.** Taladro corta-tapones de núcleo.

#### **4.1.4. Dispositivo de corte y pulido de placas de rocas.**

Después de realizar el corte de los tapones de núcleo, se utilizó una cortadora con disco de cinturón de diamante para el corte de las placas de roca (caliza Bedford y dolomía). La **Figura 4.2** muestra una fotografía del aparato para el corte y pulido de las placas de roca.

Las placas fueron cortadas en forma de paralelepípedo cuadrangular, al realizarse el corte de las placas y con ayuda del disco de desbaste, se realizó el pulimiento de las rocas en ambas caras; esta técnica consiste en aplicar una pequeña cantidad de carburo de silicio en una de las caras de las placas de roca y colocarla sobre del disco de desbaste, el cual se encuentra girando por lo que la fricción de éste con la cara de la muestra la desbasta hasta llegar al punto en donde la roca se encuentra totalmente pulida.



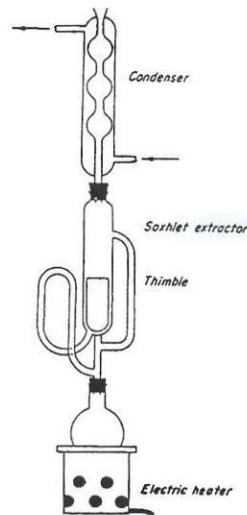
**Figura 4.2.** Fotografía de la cortadora de disco de cinturón de diamante.

#### **4.1.5. Sistema de extracción Soxhlet.**

Para la limpieza de las placas de roca se utilizó el método de extracción Soxhlet, que es el método más común para realizar la limpieza de muestras de roca (polvo fino, tapón de núcleo y placas de rocas). La **Figura 4.3** muestra un diagrama esquemático del método Soxhlet; en este método, el tolueno es calentado lentamente en un matraz de vidrio Pyrex, de tal manera que sus vapores se desplazan hacia arriba y la muestra de roca empieza a cubrirse con los vapores del tolueno (a una temperatura de aproximadamente 383.15 K). Si la muestra contiene agua, se vaporizará a la temperatura de 383.15 K. Los vapores de tolueno y agua entran al interior de la cámara del condensador y la circulación del agua de enfriamiento alrededor de la cámara condensa ambos vapores a líquidos inmiscibles. El tolueno recondensado junto con el agua líquida caen desde la base del condensador hasta el interior de la muestra contenida en el dedal o tapón de núcleo; el tolueno moja la muestra y disuelve cualquier aceite (materia orgánica) con el cual llega a ponerse en contacto. Cuando el nivel del líquido dentro del extractor Soxhlet alcanza la parte alta del arreglo de tubo sifón, los líquidos del extractor Soxhlet son vaciados completamente por un efecto sifón y fluye dentro del matraz de calentamiento. Este proceso se repite las veces que sean necesarias hasta eliminar cualquier fluido contenido en la muestra.

Es importante mencionar que una extracción completa puede tomar varios días, e incluso semanas en el caso de un aceite crudo de gravedad API baja o en presencia de depósitos de hidrocarburos residuales pesados dentro de un tapón de núcleo.

Una vez realizada la extracción completa (limpieza) de las muestras de roca, éstas se colocaron en un horno de vacío (a una temperatura de aproximadamente 373.15 K) durante 24 horas; luego, las muestras fueron colocadas en un desecador permaneciendo así durante un par de horas hasta alcanzar la temperatura ambiente.



**Figura 4.3.** Diagrama esquemático del aparato de extracción "Soxhlet".

#### **4.1.6. Poropermeámetro.**

Las muestras de tapón de núcleo se colocaron en un poropermeámetro (CMS-300) para determinar la porosidad y permeabilidad de las muestras de yacimiento.

El poropermeámetro (**Figura 4.4**) determina la porosidad efectiva de una muestra de roca e indirectamente calcula la permeabilidad absoluta.



**Figura 4.4.** Poropermeámetro CMS-300

## 4.2. Caracterización de los fluidos.

En esta sección se describen los métodos experimentales utilizados para la caracterización de los fluidos de yacimiento; estos son: crudo ligero y pesado, aceite mineral, salmuera de formación y agua HPLC. El análisis tanto del aceite muerto como de la salmuera de formación ayudará en la determinación del efecto que tienen sobre la superficie de la roca.

### 4.2.1. Medidor de la densidad.

Para la medición de la densidad del líquido se utilizó un densímetro (Anton Paar, modelo 4500m) que proporciona un técnica digital de medición de alta calidad, tiene un diseño robusto y un manejo sencillo. Este densímetro proporciona mediciones de densidad precisas y confiables ( $0-3000 \text{ kg/m}^3$ ) en un amplio intervalo de temperatura (273.2 a 363.2 K) y en el intervalo de presión de 0 a 10 bar.

### 4.2.2. Método ASTM D891-95 para la densidad API.

La densidad específica ( $\gamma$ ) se define como la relación entre la masa de un volumen de líquido y la masa de un volumen igual de agua a la misma temperatura. A pesar de que la densidad y la densidad específica se usan ampliamente en la industria petrolera, la densidad API (American Petroleum Institute) es el parámetro más usado para establecer el grado de fluidez del petróleo. Este parámetro está relacionado con la densidad específica mediante la siguiente expresión:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5 \dots\dots\dots(4.1)$$

La densidad API de los crudos, generalmente se encuentran en un intervalo de 47 API para los aceites más ligeros, a 10 API para los aceites más pesados (Ahmed, 1989). Con base en este parámetro es posible clasificar a los aceite crudos. La **Tabla 4.1** muestra la clasificación del aceite crudo de acuerdo a los valores de densidad API.

**Tabla 4.1.** Clasificación de los aceites crudo con base en la densidad API.

Aceite crudo	
Extra pesado	$API < 10.0$
Pesado	$10.1 < API < 22.3$
Mediano	$22.4 < API < 31.1$
Ligero	$31.2 < API < 38.9$
Super ligero	$39.0 < API$

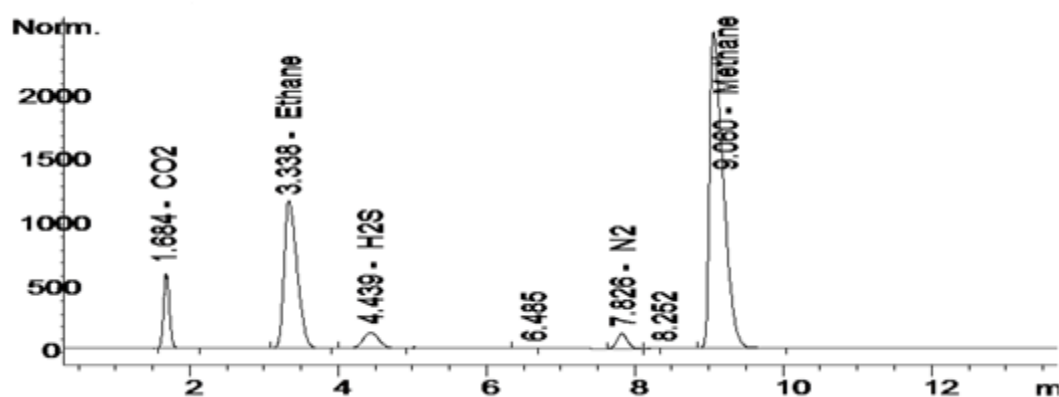
La densidad específica del crudo se realiza mediante un picnómetro (de 25 ml de capacidad con un tapón de vidrio esmerilado con una abertura capilar) con adaptaciones desarrolladas por el laboratorio a la Norma ASTM D891-95,

aplicada a productos industriales. Una vez obtenida la densidad específica ( $\gamma$ ) del crudo se procede a calcular el valor API mediante la Ec. (4.1).

### 4.2.3. Cromatografía de gases.

La cromatografía es el método físico de separación en el cual los componentes a ser separados se distribuyen entre dos fases, una de las cuales es estacionaria (fase estacionaria) mientras que la otra (fase móvil) se mueve en dirección definida (IUPAC). Los procedimientos cromatográficos se dividen con base en la naturaleza de la fase móvil, de esta forma, en cromatografía de gases, la fase móvil es un gas.

La separación cromatográfica se efectúa con base en la afinidad de cada componente por la fase estacionaria (columna), esto es, si la afinidad del componente "x" hacia la columna es mayor, "x" será retenido más tiempo en la columna (su tiempo de retención será mayor). Los detectores son instrumentos que miden la cantidad de cada soluto (componente) presente en la muestra, generando una señal eléctrica que se transforma en un "pico" como se muestran en la **Figura 4.5**.



**Figura 4.5.** Cromatograma típico de compuestos ligeros del aceite crudo.

### 4.2.4. Métodos para determinar el contenido de asfaltenos en el crudo.

La sugerencia de determinar el contenido de asfaltenos en un aceite nace a partir de que la separación sistemática del petróleo es afectada por el tratamiento con disolventes. Si se selecciona cuidadosamente, los disolventes tienen efecto sobre la separación de los residuos, los materiales bituminosos, y el petróleo, con base en las diferencias en el peso molecular y el carácter aromático. La naturaleza y la cantidad de los componentes separados dependen de las condiciones del experimento, principalmente, el grado de dilución, la temperatura y la naturaleza del disolvente (Mitchell and Speight, 1973; Speight et al., 1984).

Con base en la solubilidad de una variedad de disolventes, es posible distinguir entre varios constituyentes del petróleo y el bitumen. El aceite crudo

generalmente no contiene carboides y carbenos; de hecho, algunos de los aceites crudos altamente parafínicos pueden contener sólo pequeñas cantidades de asfaltenos.

Así que, la separación del aceite crudo en las fracciones de asfaltenos y maltenos se realiza por medio de hidrocarburos parafínicos de masa molecular baja. Los más complejos, los compuestos de masa molecular alta son precipitados particularmente adicionando 40 volúmenes de n-pentano o n-heptano (Speight et al., 1984; Speight, 1994) (ver **Tabla 4.2**). Este proceso es sin duda el que separa a los componentes químicos con las estructuras más complejas de la mezcla de hidrocarburos, y es cualitativamente y cuantitativamente reproducible.

**Tabla 4.2.** Métodos para la separación de asfaltenos

<b>Método</b>	<b>Disolvente líquido usado</b>	<b>Volumen mL/g</b>
ASTM D-893	n-pentano	10
ASTM D-2006	n-pentano	50
ASTM D-2007	n-pentano	10
IP 143	n-heptano	30
ASTM D-3279	n-heptano	100
ASTM D-4124	n-heptano	100

Si el método de precipitación (separación de asfaltenos) involucra el uso de un disolvente y un residuo o bitumen que esencialmente se filtra del aceite desasfaltado desde el residuo insoluble, este proceso puede ser referido como una *extracción*. Sin embargo, en las condiciones prevalecientes en el laboratorio, esto es, usando petróleo convencional o aceite pesado, o una solución de los residuos o bitumen en tolueno (o un disolvente similar), el término precipitación es más correcto y descriptivo del método.

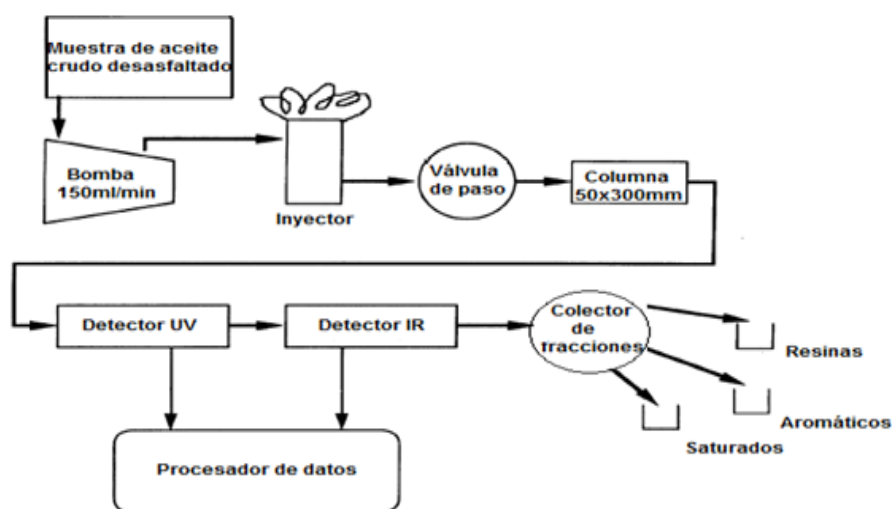
#### **4.2.5. Cromatografía de líquidos de alta resolución.**

La fase líquida (aceite crudo muerto) también fue caracterizada mediante la técnica de cromatografía de líquido de alta resolución (después de extraerle los asfaltenos) para determinar las fracciones de hidrocarburos más importantes del aceite crudo.

Se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés); la cromatografía de alta resolución (HPLC) es más eficiente y precisa para este tipo de separación de las fracciones de hidrocarburos que la cromatografía de placa y la de columna abierta a base de sílica, ya que reduce notablemente el tiempo requerido para el análisis, proporciona una mayor reproducibilidad y permite una separación más precisa de las fracciones del aceite crudo.

En resumen, el método consiste en disolver la muestra de aceite en heptano normal para separar las fracciones insolubles (asfaltenos), la fracción soluble en heptano normal se llama aceite total desasfaltado o ATD. Una muestra de ATD se inyecta al equipo de HPLC con una columna especialmente preparada para la separación eficiente de las fracciones saturada, aromática y resinosa.

Las características de cada grupo determinan su tiempo de retención dentro de la columna. Las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos eluyen con heptano normal, saliendo primeramente los saturados e inmediatamente después los aromáticos. La elución (desplazamiento, por medio de un eluyente, de una sustancia fijada en una interfase; es el proceso inverso de la adsorción) de los hidrocarburos saturados se observa con el detector de índice de refracción, mientras que los aromáticos son observados con un detector de arreglo de diodos que mide la absorción UV de la muestra. En la siguiente etapa se invierte la dirección del flujo y se inyecta una secuencia de disolventes polares: diclorometano y cloroformo, que permiten la elución de los hidrocarburos polares, la cual es observada con ambos detectores. Conforme las fracciones eluyen, éstas son recolectadas automáticamente en diferentes recipientes. Finalmente, las fracciones son vaciadas a viales, se remueven totalmente los disolventes para determinar la masa de las fracciones obtenidas y se hacen los cálculos pertinentes para determinar la composición de la muestra en términos de las fracciones separadas (**Figura 4.6**).



**Figura 4.6.** Análisis SARA por la técnica de HPLC.

Con el análisis SARA se obtiene un parámetro conocido como el índice de inestabilidad coloidal, que es la relación entre los componentes no favorables (asfaltenos+saturados) y los componentes favorables (aromáticos+resinas), esto es,

$$IIC = \frac{Asfaltenos + Saturados}{Aromáticos + Resinas} \dots\dots\dots(4.2)$$

Si el valor del *IIC* es mayor que 1.0, la cantidad de elementos no favorable es mayor, lo que indicaría una inestabilidad de los asfaltenos en el crudo y que se traduciría en la precipitación de éstos.

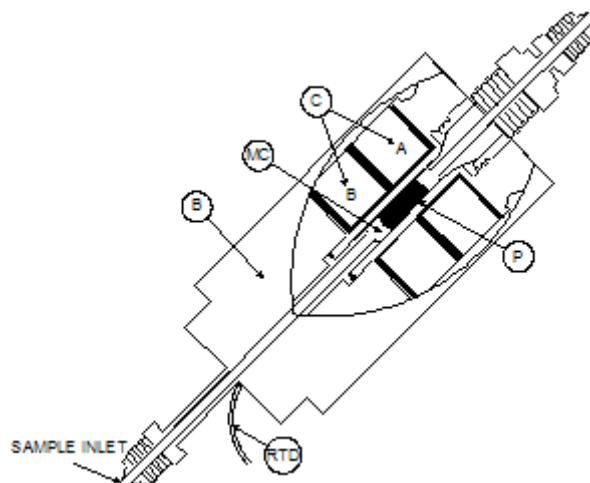
**4.2.6. Viscosimetría electromagnética a fuerza constante.**

El viscosímetro electromagnético (modelo SPL440) es preciso, confiable, fácil de usar e instalar. Este viscosímetro se basa en un concepto electromagnético



simple, el cual utiliza solamente un elemento móvil a través de un fluido a una fuerza constante. El tiempo requerido para que el pistón recorra una distancia fija es relacionado a la viscosidad absoluta del fluido confinado en una cámara de medición. Se requiere un volumen pequeño de fluido para llevar a cabo la medición a una temperatura constante. La temperatura en el interior de la cámara de medición es medida con una sonda de temperatura que está conectada a un indicador de temperatura. Un indicador de presión está conectado al viscosímetro para monitorear la presión en el sistema.

El principio de operación del viscosímetro electromagnético tipo pistón es bastante simple. La **Figura 4.7** muestra un diagrama esquemático de viscosímetro SPL440. Un pistón (P) es inmerso en una cámara de medición (MC) que es llenada con el fluido a ser analizado; este viscosímetro contiene dos bobinas magnéticas (C) "A" y "B" dentro de un tubo cilíndrico (B), las cuales están colocadas alrededor de la MC. El P dentro de la MC es forzado magnéticamente para recorrer una distancia fija a través del fluido. Cuando la MC se llena con el fluido, la bobina "B" es activada y la fuerza magnética ejercida sobre P lo atrae hacia la base de la MC; de esta manera, obliga a que el fluido fluya alrededor del P hacia la apertura del detector. En forma simultánea, la bobina "A" se activa para monitorear magnéticamente el movimiento del P corriente abajo.



**Figura 4.7.** Viscosímetro electromagnético a fuerza constante.

### **4.3. Descripción del equipo para la medición del ángulo de contacto.**

Si una gota pendiente está en equilibrio hidromecánico, entonces puede usarse el análisis de su contorno para la determinación de la tensión superficial o interfacial. Este método ofrece varias ventajas particulares: (i) es igualmente conveniente para líquidos con alta y baja viscosidad y la viscosidad no tiene influencia sobre la medición; (ii) líquidos con baja tensión interfacial pueden medirse con pequeños extremos capilares con exactamente la misma exactitud como líquidos con alta tensión interfacial; (iii) pueden medirse sistemas con sustancias capilares-activas; (iv) solo pequeñas cantidades de sustancia son requeridas idealmente para investigar sustancias de alto costo; (v) los cálculos matemáticos necesariamente complejos y correcciones pueden realizarse en

un muy corto tiempo mediante la tecnología moderna de cálculo, de modo que determinaciones “en línea” pueden realizarse sobre una imagen digital de la gota.

El programa DSA (Drop Shape Analysis) adicionalmente proporciona la determinación de ángulos de contacto sobre una gota depositada. La extensión del sistema de medición de ángulo de contacto conocido como KRUSS G2 o G10 tiene un software que está adaptado a las mas altas frecuencias de reloj de las modernas computadoras que trabajan bajo los sistemas operativos Windows 95® o Windows NT®.

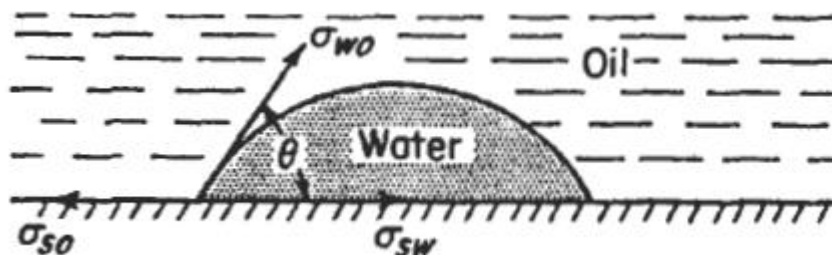
En detalle el programa DSA proporciona las siguientes posibilidades: (1) determinación de la tensión interfacial de algunos líquidos rodeados por vapor o líquidos; (2) determinación del ángulo de contacto en algunos sistemas consistentes de líquido–vapor y sólidos planos; (3) registro secuencial y evaluación de imágenes de gota a intervalos presentes; (4) determinación de energía superficial por medio de varios métodos; (5) almacenaje de imágenes de gotas como archivos de mapas de bits; (6) función “Check Focus” para comprobar contraste de imagen; (7) creación de protocolos de medición y gráficos.

#### 4.3.1. Principio de operación.

Cuando la interfase está en contacto con las paredes de un contenedor, por ejemplo un tubo capilar, la interfase intersecta la superficie sólida en un ángulo,  $\theta$ , el cual es una función de la tensión adhesiva relativa de los líquidos a los sólidos; este ángulo está descrito por la ecuación de Young ec. (4.3). La relación se ilustra en la **Figura 4.8**, en donde dos líquidos, agua (w) y aceite (o), están asociados con una superficie sólida (s). El ángulo de contacto (medido a través de la fase más densa) es:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{so} - \sigma_{sw}}{\sigma_{wo}} \dots\dots\dots(4.3)$$

donde:  $\sigma_{so}$  es la tensión interfacial entre el sólido y el aceite;  $\sigma_{sw}$  es la tensión interfacial entre el sólido y el agua;  $\sigma_{wo}$  es la tensión interfacial entre el agua y el aceite.



**Figura 4.8.** Tensiones inter-faciales para el sistema agua-aceite-sólido en equilibrio.

Las mediciones directas de las tensiones superficiales sólido–fluido no son posibles; sin embargo, si se considera un sistema de tres fases se puede eliminar las tensiones superficiales sólido-fluido para obtener una relación medible entre los tres ángulos de contacto. Escribiendo las ecuaciones para las tres condiciones: (1) agua, aceite, sólido; (2) agua, gas, sólido; y (3) gas, aceite, sólido, se obtiene:

$$\begin{aligned} \sigma_{so} &= \sigma_{sw} + \sigma_{wo} \cos\theta_{wo} \\ \sigma_{sg} &= \sigma_{sw} + \sigma_{wg} \cos\theta_{wg} \dots\dots\dots(4.4) \\ \sigma_{sg} &= \sigma_{so} + \sigma_{og} \cos\theta_{og} \end{aligned}$$

La eliminación algebraica de las tensiones interfaciales sólido-fluido produce:

$$\sigma_{wo} \cos\theta_{wo} = \sigma_{wg} \cos\theta_{wg} = \sigma_{og} \cos\theta_{og} \dots\dots\dots(4.5)$$

Las condiciones de mojabilidad pueden ser determinadas mediante la medición de las tensiones inter-faciales y los ángulos de contacto usando la Ec. (4.5).

La tensión de adhesión,  $\tau$ , es definida como la diferencia entre las tensiones inter-faciales sólido–aceite y sólido–agua:

$$\tau = \sigma_{so} - \sigma_{sw} = \sigma_{wo} \cos\theta \dots\dots\dots(4.6)$$

Tres condiciones de mojabilidad surgen de la Ec. (4.6) y están ilustradas en la Figura 4.8:

- 1) Cuando la tensión de adhesión es positiva, el sistema es mojado por agua ( $\theta < 90^\circ$ ,  $\cos \theta = +$ ).
- 2) Cuando  $\tau$  es cero, el sistema es neutralmente mojado ( $\theta = 90^\circ$ ,  $\cos \theta = 0$ ).
- 3) Cuando  $\tau$  es negativo, el sistema es mojado por aceite ( $\theta > 90^\circ$ ,  $\cos \theta = -$ ).

Cuando el líquido se esparce sobre un sólido, o sobre la superficie de otro líquido inmiscible, el balance de fuerzas está definido como el coeficiente de esparcimiento  $C$ , como sigue:

- (1) Agua esparcida sobre un sólido en presencia de aceite (mojado por agua):

$$C_{swo} = \sigma_{so} - \sigma_{wo} - \sigma_{sw} \dots\dots\dots(4.7)$$

- (2) Aceite esparcido sobre un sólido en la presencia de agua (mojado por aceite):

$$C_{sow} = \sigma_{sw} - \sigma_{wo} - \sigma_{so} \dots\dots\dots(4.8)$$

- (3) Un líquido esparcido sobre la superficie de un sólido en presencia de gas:

$$C_{slg} = \sigma_{sg} - \sigma_{wg} - \sigma_{sl} \dots\dots\dots(4.9)$$

Definir el comportamiento de la mojabilidad relativa de los fluidos en una roca es complejo porque existen variaciones del comportamiento de propagación en puntos o áreas, dentro de la roca y la mojabilidad medida es un promedio de las interacciones físicas y químicas de los fluidos. Las cantidades relativas de la superficie de roca mojada por un fluido o por otro define la mojabilidad total del sistema.

### **4.3.2. Métodos para evaluar el ángulo de contacto.**

A continuación se describen los cinco métodos con los que cuenta el Medidor de Ángulo de Contacto Krüss G10.

#### **4.3.2.1. Método de la tangente 1.**

El perfil completo de una gota yacente es fijado para una ecuación general de sección cónica. La derivada de la ecuación en la línea base da la pendiente en el punto de contacto de tres fases y así el ángulo de contacto.

#### **4.3.2.2. Método de la tangente 2.**

El perfil de una gota yacente en la región de la línea base es fijada para la función rotacional ( $y = a + bx + cx^{0.5} + d/\ln x + e/x^2$ ). De los parámetros fijos, la pendiente del punto de contacto de tres fases en la línea base se determina primero y luego se usa para determinar el ángulo de contacto.

#### **4.3.2.3. Método de altura/anchura.**

Este es un método estándar en el cual se considera que el ángulo de contacto para gotas pequeñas no es influenciado por el tamaño absoluto de la gota. A partir del cociente de la altura y anchura máximas de una gota yacente puede dibujarse el ángulo de contacto.

Si el diámetro de la aguja es conocido pueden determinarse los valores absolutos para largo, ancho y volumen de la gota yacente. Esto se realiza introduciendo el diámetro de la aguja como un parámetro conocido del sistema.

#### **4.3.2.4. Método de Young-Laplace.**

El contorno de gota puede describirse matemáticamente por adaptación de la ecuación de Young-Laplace para áreas curvas limitadas. El ángulo de contacto es determinado como la pendiente de la línea del contorno en el punto de contacto de tres fases.

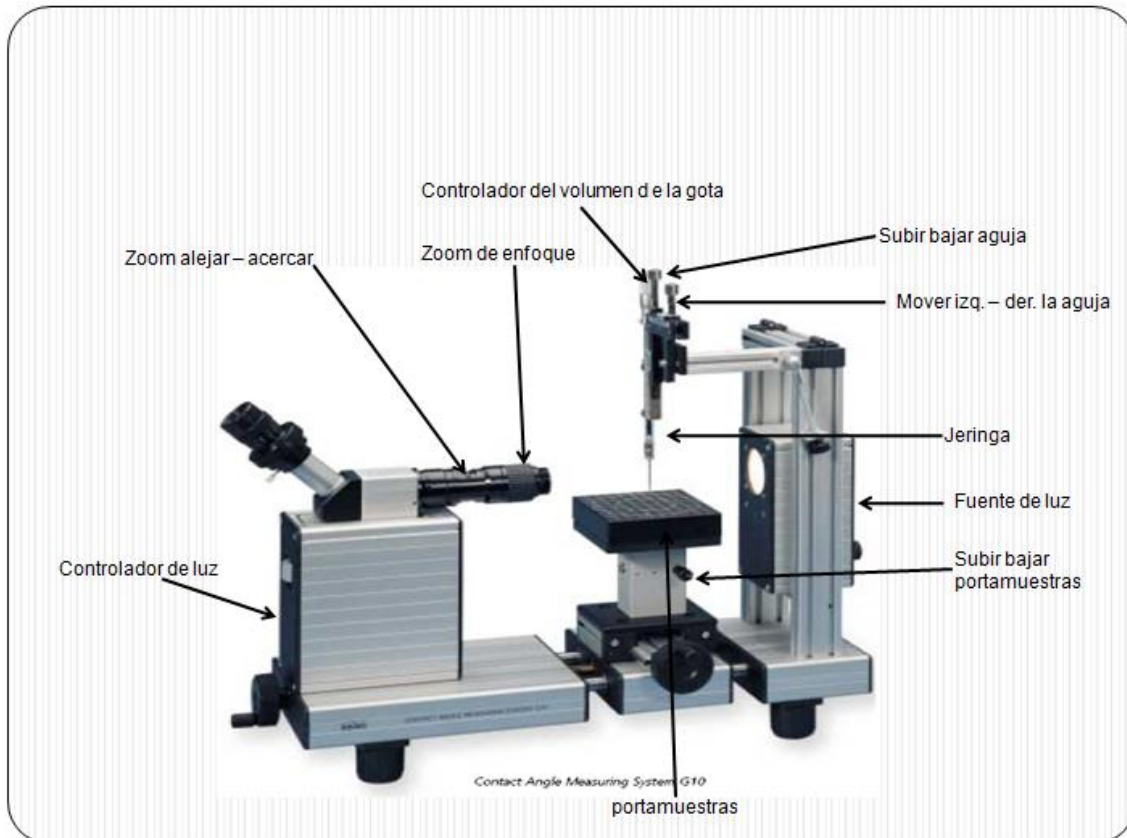
Además, si el diámetro de la aguja y la densidad de la gota son conocidos, entonces puede determinarse la tensión inter-facial. Para hacer esto, el diámetro de la aguja y la densidad de la gota deben introducirse en el sistema de medición. Se obtienen valores confiables para la tensión inter-facial para ángulos de contacto que están alrededor de  $30^\circ$ .

#### **4.3.2.5. Método del segmento circular.**

Este método es conveniente sobre todo para pequeños ángulos de contacto ( $<30^\circ$ ). El perfil de la gota es matemáticamente adaptado a una forma de segmento circular. De esta manera, el perfil global de la gota puede evaluarse y no solo el área de intersección con la línea base.

#### **4.3.3. Periféricos/Accesorios.**

En la **Figura 4.9** se muestran los diferentes accesorios y periféricos del Sistema de Medición de Ángulo de Contacto Krüss G10. Para usar el programa DSA (Drop Shape Analysis, por sus siglas en inglés) requiere: (i) un instrumento de medición de ángulo de contacto KRÜSS G2 o G10 con accesorios incluidos; (ii) un sistema de captura de video para grabar la imagen de la gota; (iii) una tarjeta de video BFP-AT o Martos; (iv) una computadora IBM-AT o 100% compatible con procesador 80586 (Pentium) o mayor con sistema operativo MS-Windows 95 o Windows NT de Versión 4.0; (v) un ratón; (vi) manual de operación.



**Figura 4.9.** Equipo de medición DSA KRÜSS G10 para medición del ángulo de contacto.

#### **4.3.4. Procedimiento para la medición del ángulo de contacto.**

Las siguientes secciones describen de forma detallada el modo de utilizar el equipo Krüss G10.

##### **4.3.4.1. Medición rápida del ángulo de contacto de un líquido sobre un sólido.**

Para la medición del ángulo de contacto de una gota adherida después de sólo unos minutos, sin necesidad de saber cada detalle del programa, se debe seguir las instrucciones dadas a continuación.

Cuando se opere el programa se tendrá a menudo que seleccionar y confirmar el cuadro, menú, funciones o parámetros requeridos. Se debe proceder como sigue: (i) mover el ratón a la entrada requerida; (ii) confirmar la selección presionando el botón izquierdo del ratón.



Las funciones importantes para una ventana en particular se agrupan juntas en los menús correspondientes, también llamados menús contexto. Estos se abren moviendo el cursor del ratón a la ventana requerida y entonces presionando la tecla derecha del ratón.






La **Tabla 4.3** muestra un resumen de las instrucciones funcionalmente ligadas para usar el equipo de medición de ángulo de contacto; las instrucciones están numeradas consecutivamente:

**Tabla 4.3.** Instrucciones de inicio rápido del DSA

Parámetro	Instrucciones
Encendido del instrumento	1-2
Inicio del programa	3-4
Preparación del instrumento	5-6
Preparación de la medición	7-9
Ajuste de video-imagen	10-15
Grabación de la imagen de la gota.	16-20
Evaluación de la imagen de la gota	21-27

La siguiente lista es un algoritmo que permite el manejo fácil del equipo de Medición del Ángulo de Contacto Krüss G10:

1. Encender el instrumento medidor de ángulo de contacto y monitor.
2. Encender la computadora y periféricos (impresora o trazador).
3. Seleccionar el símbolo del programa DSA en el escritorio de Windows.
4. Comenzar el programa dando doble clic al símbolo del programa DSA.
5. Colocar la jeringa en el contenedor de su instrumento medidor de ángulo de contacto.
6. Llenar la jeringa del instrumento de medición de ángulo de contacto con el líquido a medirse y sujetar la aguja conveniente de diámetro conocido; colocar la jeringa sobre la superficie sólida a ser medida.
7. En el submenú "Option/Drop Type" seleccionar la opción "Sessile Drop" (gota depositada o yacente).
8. En el submenú "Option/Subtype" seleccionar la dirección correcta de la gota. Para una gota que yace sobre la superficie horizontal en la imagen seleccionar "Normal Sessile Drop".
9. Abrir la ventana FG ("FG-Window") para mostrar la imagen de la gota.
10. Seleccionar "File/FG-Window" 
11. Presionar el ícono ; la imagen de la gota aparece en el segundo recuadro del video-monitor.
12. Llevar la aguja hacia el video-imagen ajustando el contenedor de la jeringa.
13. Seleccionar una magnitud tan grande como sea posible con el botón "zoom" del lente; cuidar que la parte baja de la aguja permanezca en la pantalla. Enfocar claramente la imagen del ojo de la aguja mediante el ajuste apropiado del lente de prueba.
14. Seleccionar una magnitud mediana en el lente del botón "zoom".
15. Llevar la punta de la aguja hacia la parte media de la imagen.

16. Formar una gota y colocarla cuidadosamente sobre la superficie del sólido; regular la iluminación de la gota de tal modo que no haya reflejos visibles sobre la imagen de la gota.
17. Optimizar la magnitud del lente del "zoom" hasta que la gota ocupe cerca de 80 % de la pantalla; la punta de la aguja debe permanecer en la pantalla.
18. Usar el asistente de enfoque "Focusing Assistant" para checar la claridad de la imagen, presionando el ícono . Una ventana aparece en la pantalla en la cual un incremento de imagen clara se indica por el número más pequeño posible; regular la distancia del lente a la gota hasta que los números en la ventana de enfoque sean lo más pequeños como sea posible (entre 1 y 10 aproximadamente).
19. Presionar el ícono  para grabar la imagen de la gota; la imagen de la gota aparece en la Ventana FG ("FG-Window").
20. Seleccionar "Option/Drop Info...". Una ventana de menú aparece en la cual varios datos de la puede introducirse (densidad, fase de la gota, fase embebida y el diámetro de la aguja).
21. Si aparte del ángulo de contacto otra medición adicional de gota es calculada, entonces puede determinarse el factor de magnitud; en este caso colocar las dos líneas límite superiores ("Limit Lines") manteniendo presionada la tecla izquierda del ratón; estas líneas determinan la sección para el cálculo de la magnitud ("MAG" factor).
22. La línea inferior representa la superficie de la muestra; colocar esta llamada línea base presionando las teclas de flechas. Las teclas de flechas "↑", "↓" son usadas para mover la línea base verticalmente. Las teclas de flechas "←", "→" son usadas para modificar la inclinación de la línea base. La línea base puede determinarse automáticamente para ángulos de contacto  $< 90^\circ$  activando la función "Substrate Detection" en el menú "Option".
23. Para realizar la determinación del ángulo de contacto, seleccionar un método en el submenú "Profile/Contact Angle Using...". Cinco métodos están disponibles: "Tangente 1", "Tangent 2", "Método-H/W", "Circular Fitting" y "Sessile Drop Fitting". El cálculo puede también realizarse dando clic en el ícono ; el cálculo se realiza de acuerdo a cuál de los 5 métodos se ha seleccionado como estándar fijo.
24. Cuando los cálculos han sido completados, el resultado aparece en la línea al margen inferior de la pantalla.
25. Se puede desplegar el resultado junto con la densidad usada y otros parámetros de prueba y tamaño geométrico de gota en forma tabular en la ventana de resultados, presionando el ícono . Éste ícono abre la "Ventana de Resultado" con las mediciones actuales.
26. Para presentar gráficamente los resultados presionar el ícono . Este abre la "Ventana de Gráfico" con las mediciones actuales.



#### **4.3.4.2. Procedimiento básico de medición de un ángulo de contacto de una gota/burbuja.**

En esta sección se describe el procedimiento general para la determinación del ángulo de contacto. El programa DSA proporciona la posibilidad de medir el ángulo de contacto de una gota sobre una superficie sólida o de una burbuja suspendida debajo de una superficie sólida (“burbuja captiva”).

##### **4.3.4.2.1. Preparación para la medición.**

La medición del ángulo de contacto en el programa DSA se realiza por el método de gota adherida o el método de burbuja cautiva. La jeringa debe colocarse en el contenedor de jeringa de modo que esté exactamente vertical. Se debe llenar la jeringa con el líquido a medir. Después se coloca la aguja y se sumerge en el líquido a medir. Se mueve el émbolo de la jeringa hacia abajo hasta que el aire en la jeringa ha sido expelido. Entonces se desplaza el émbolo de la jeringa hacia arriba de nuevo hasta que la jeringa incluyendo la aguja esté completamente llena. Luego, se coloca la video-cámara horizontalmente sobre el eje óptico del sistema de medición. El émbolo de la jeringa es operado hasta que la gota se deposita sobre la superficie del sólido en estudio. Un contorno de gota con un ángulo particular del borde o ángulo de contacto de tres fases se forma a partir de los tres componentes en el sistema a medir. El ángulo de contacto corresponde al ángulo en el cual la línea del contorno de la gota se une a la superficie.

La gota es producida en la salida de la aguja la cual es posicionada sobre un banco óptico entre la fuente de luz y la cámara CCD. La cámara es conectada a una fuente de energía eléctrica y su salida es conectada a la tarjeta de captura de video (BFP-AT o Matrox Pulsar) en la PC a través del correspondiente cable de señal de video. Debe abrirse primero la ventana “FG-Windows”. En esta ventana aparecen y son procesadas las imágenes de gota grabadas por la cámara CCD.

##### **4.3.4.2.2. Grabación de una gota.**

Una condición básica para la determinación en línea del ángulo de contacto es que la cámara, PC y video-monitor sean colocados correctamente junto con el sistema de medición G10.

###### **4.3.4.2.2.1. Inicio de la medición.**

Se enciende la fuente de poder de la fuente de iluminación, la cámara y el segundo monitor. Enseguida se selecciona "File/FG-Window" (**Figura 4.10**). Se abre una nueva ventana, "FG-Window", en la que la gota grabada es controlada y se realiza la determinación del ángulo de contacto.



**Figura 4.10.** Submenú "File"

En la ventana "FG-Window" abierta aparece un menú con varias opciones cuando el botón derecho del ratón es presionado (**Figura 4.11**); este sub-menú contiene selecciones de programa para grabar la gota y evaluarla. Sin embargo, el menú correspondiente sólo contiene las opciones necesarias para la determinación del ángulo de contacto cuando se ha seleccionado previamente "Sessile Drop" en la opción "Option/Drop Type".



**Figura 4.11.** Sub-menú en la Ventana FG ("FG-menú") para el tipo de gota adherida "Sessile Drop"

#### **4.3.4.2.2.2. Ajuste del tipo de gota.**

En el submenú "Drop Type" del menú de la ventana FG (**Figura 4.12**), se puede seleccionar entre una gota pendiente y una adherida. Para medir el ángulo de contacto se selecciona "Sessile Drop" con un clic en el botón del ratón.

Si se presiona en el sub-menú "Subtype" del menú principal en la ventana FG se realiza una selección entre una gota adherida sobre una superficie y una burbuja cautiva. Para la selección de "Normal Sessile Drop" la gota debe estar

sobre la superficie sólida como se ve en el monitor. Para la burbuja cautiva, la burbuja es vista por debajo de la superficie sólida en la pantalla.

Una posibilidad más para ajustar "Drop Type" y "Subtype" se da en el sub-menú "Option" de la barra de menú principal.

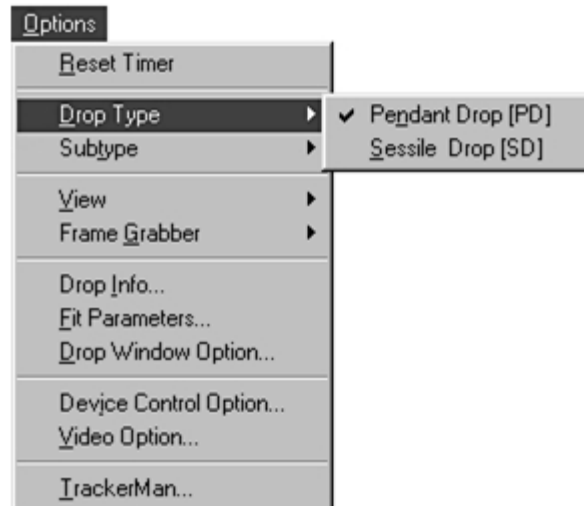



Figura 4.12. Sub-menú "Option".

#### 4.3.4.2.2.3. Imagen de la gota.


Si se selecciona "Image/Acquire" en el menú principal que aparece cuando la tecla derecha del ratón es presionada en "FG-Window", la imagen de la gota se muestra sobre el video monitor.

Alternativamente puede seleccionarse el ícono  en la barra de menú superior. Presionando la tecla de función F5 en el teclado se tiene el mismo efecto y es el modo más rápido de activar el modo de imagen de la gota. Si un objeto (una aguja, una gota, etc.) se encuentra en el área de grabación entre el lente de la cámara y la fuente de luz, la imagen de la gota aparecerá en el video-monitor (VGA). La ventana FG "FG-Window" sobre el monitor de la PC permanece obscuro durante la observación en línea.

La posición del objeto y el "zoom" de la cámara deberán ser ajustados de modo que toda la gota sea visible, mientras que al mismo tiempo ocupe la mayor área de la pantalla como sea posible. La aguja sólo debe ser visible cuando: (i) la determinación está realizándose por la selección de la ecuación de Young-Laplace; (ii) se usa el método H/W y los valores absolutos del ancho y alto de la gota son también de interés; (iii) si se mide la constante dinámica del ángulo, entonces la aguja permanece en la gota y aparece así en la grabación.


#### 4.3.4.2.2.4. Enfoque de la gota.

En el borde de la gota digitalizada hay una transición en niveles de gris oscuro a gris tenue. Los puntos (píxeles) individuales de la imagen tienen diferentes niveles de grises. Si la transición toma lugar en un área con pocos píxeles, entonces la imagen es nítida. La nitidez de la imagen puede ser comprobada

determinando el número de píxeles en el área de transición en el borde externo de la gota. Para realizarlo se selecciona "Image/Focusing Assistant" del menú principal en la ventana "FG-Windows". Se selecciona un interruptor automático para la imagen de la gota en "Focusing Assistant". Alternativamente puede seleccionarse el ícono . Cuanto más pequeño sea el valor que aparece en "Edge-Width" en la ventana abierta del asistente de enfoque "Focusing Assistant", se observa más definición en el contorno de la gota. La definición es ajustada con los lentes de la cámara.

#### **4.3.4.2.2.5. Grabación de una imagen.**

Existen dos posibilidades básicas para grabar una imagen de gota. La primera es congelando la imagen en el monitor seleccionando "Image/Freeze" en el menú principal en la ventana FG "FG-Windows" o presionando la tecla de función F6. Una posibilidad alternativa consiste en tomar una fotografía de la gota; en este caso, la activación previa de la imagen de la gota no es necesaria pues es tomada una foto instantánea (momentánea) de la gota. Para realizarlo, se selecciona "Image/Snap" en el menú principal de la ventana FG "FG-Windows".

Un rápido y más cómodo método para grabar la gota es presionando la tecla de función F7 o seleccionado el ícono  con la tecla izquierda del ratón. En cada caso, aparece la grabación de la imagen de la gota en la ventana FG y es disponible para su evaluación.

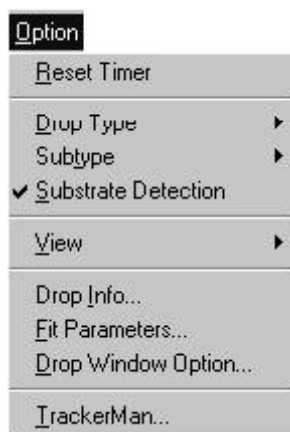
#### **4.3.4.2.2.6. Almacenamiento de una imagen.**

La imagen de la gota es tomada por la tarjeta de captura de video (para almacenarla o procesarla) y es visible en la ventana "FG-Window"; la imagen puede almacenarse en formato BMP en el sub-menú "Save" del menú principal de la ventana FG con una extensión más un nombre. El programa DSA almacena las imágenes de las gotas como mapa de bits (RLE) para guardar espacio en memoria.

#### **4.3.4.2.3. Evaluación del contorno de una gota.**

##### **4.3.4.2.3.1. Determinación de la línea base.**

Si la ventana FG-Windows está abierta y se ha seleccionado "Sessile Drop" como el tipo de gota, entonces puede realizarse la determinación automática de la línea base para determinar el ángulo de contacto seleccionando "Substrate Detection" en el sub-menú "Option" en la barra de menú. La activación de ésta opción está indicada por la señalización a la izquierda de "Substrate Detection" (**Figura 4.13**).



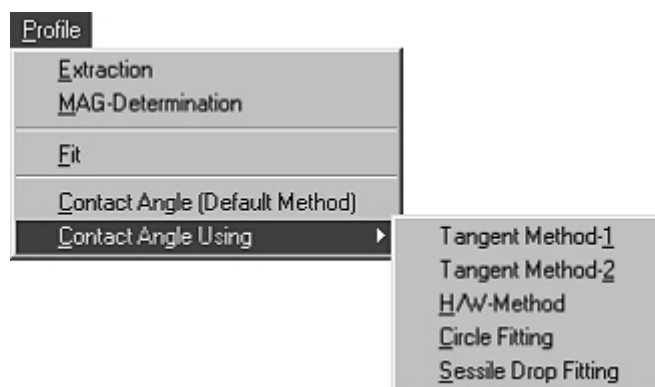
**Figura 4.13.** Sub-menú "Option" para la determinación de ángulo de contacto.

La determinación automática de la línea base sólo funciona para ángulos de contacto  $<90^\circ$ .


El ajuste manual de la línea base en la dirección vertical se realiza por un clic en la línea base y moviendo el ratón con la tecla izquierda presionada o usando las teclas de flecha "↑", "↓". Operando las teclas "←", "→" se inclina la línea base, por ejemplo si la superficie sólida no es horizontal.

#### 4.3.4.2.3.2. Determinación del ángulo de contacto.

El método de evaluación a usarse es seleccionado mediante lo descrito anteriormente en el sub-menú "Profile" en la barra de menú principal (**Figura 4.14**).



**Figura 4.14.** Sub-menú "Profile" para la selección del método de evaluación.

Mediante la selección de "Profile/Contact Angle (Default Method)" se selecciona el método designado como método establecido y se inicia la determinación del ángulo de contacto. Alternativamente puede presionarse el ícono .

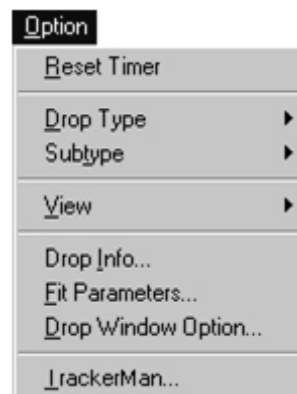
El método establecido debe seleccionarse primero en "Option/Drop Window Option/Contact Angle Measurement". En "Profile/Contact Angle Using..." el método será usado para un cálculo sencillo; la selección de uno de los métodos dados aquí simultáneamente comienza la determinación del ángulo de contacto. Presionando el ícono o por selección de "Profile/Fit" el ajuste de la

ecuación de Young-Laplace, para el contorno de la gota (Sessile Drop Fitting), se usará automáticamente como el método para determinar el ángulo de contacto. En este método, la tensión inter-facial es también determinada al mismo tiempo si el factor MAG ha sido correctamente determinado.

Presionando el método requerido comienza la evaluación y determinación del ángulo de contacto. En todos los métodos es digitalizado primero el contorno de la gota y de esta manera, es mostrado el perfil de la gota obtenido. El resultado del cálculo del ángulo de contacto aparece en la parte inferior de la barra de resultados. Los valores obtenidos por el lado izquierdo y el lado derecho de la gota pueden verse junto con su valor medio. Si se usa el método H/W sólo el ángulo de contacto, junto con el máximo ancho y altura de la gota, será mostrado en mm. El ancho y altura de la gota será dado correctamente si la aguja estuvo disponible y el factor MAG fue correctamente determinado.

#### 4.3.4.3. Ajustes básicos.

En la ventana "Drop Window Option" desplegada en el menú "Option" (**Figura 4.15**) pueden realizarse las selecciones básicas para todos los métodos de evaluación del programa.



**Figura 4.15.** Menú "Option" desplegado para selecciones básicas.

La ventana anterior abre una nueva ventana de diálogo con varias tarjetas de archivo (**Figura 4.16**).



**Figura 4.16.** Ventana de diálogo "Drop Window option".

Cada carpeta contiene instrucciones que optimizan la medición del ángulo de contacto; las siguientes cinco secciones describen de forma breve las instrucciones contenidas en cada una de ellas.

#### **4.3.4.3.1. Aspectos generales.**

*"Stretch Image"*. El ancho y alto de la video-imagen será escalada de manera que la imagen aparecerá siempre completamente dentro del "Frame Grabber Window". La imagen podría verse distorsionada, dependiendo de los factores de escala x, y. Esto no afecta el análisis siguiente de la imagen.

Si esta función es desactivada, la imagen se mostrara en una escala 1:1, es decir, la imagen aparece sin distorsión. De allí que, la imagen debe ser alargada con la ayuda de las barras de desplazamiento. En este caso el ángulo de contacto puede ser estimado a partir de la imagen.

*"Check Drop Type Automatically"*. Si es activado este parámetro, el programa usa la imagen de la gota grabada para determinar automáticamente el sub-tipo de la gota; por ejemplo, en qué dirección la gota es posicionada. Por lo que, el establecer el tipo "general" de gota (yacente o pendiente) debe llevarse a cabo manualmente en cada caso. Para mediciones rápidas en serie toma mucho tiempo esta opción, por lo que deberá desactivarse.

*"Show Fitted Profile"*. La activación de esta opción tiene sentido para comprobar el alcance que ha realizado una adaptación sensible del perfil. Por razones numéricas, por ejemplo, si un valor inicial desfavorable se selecciona, el perfil fijado podría variar de la actual línea de contorno. Para mediciones rápidas en serie esta opción deberá desactivarse pues toma mucho tiempo.

*"Warning for Loss"*. En este ajuste se da una advertencia de que las imágenes podrían perderse si no se almacenan. El software proporciona una opción automática de almacenar la imagen.

#### **4.3.4.3.2. Medición del ángulo de contacto.**

*"Detect Substrate Position Automatically"*. Este ajuste es usado para la determinación automática de la posición de la línea base para la medición del ángulo de contacto. Si este ajuste se activa, la posición de la línea base se determina automáticamente cuando una nueva imagen es cargada en la ventana FG. La determinación de la posición puede también llevarse a cabo seleccionando "Option/Substrate", la detección es activada y accionada y es conveniente para ángulos de contacto  $< 90^\circ$ . Para ángulos  $> 90^\circ$ , la línea base debe determinarse manualmente.

*"Calculate Contact Angle by Image Update"*. Si esta opción es activada, entonces el ángulo de contacto se determina automáticamente mediante el método establecido cuando una imagen es importada a la ventana; lo anterior aplica para fotos (medición en línea) y mapas de bits (evaluación de imágenes almacenadas).

*"Default Method"*. La selección del método de evaluación para determinar el ángulo de contacto se realiza aquí; éste es usado como el ajuste básico para el cálculo. Si en una medición se usa un método diferente para determinar el ángulo de contacto, entonces éste debe ser realizado por selección directa del método requerido después que una imagen ha sido cargada en la ventana (*Drop Window o FG-Window*) y ya ha sido determinada la línea base. La selección y determinación del ángulo de contacto se realiza mediante la opción "Profile/Contact Angle Using ..." y seleccionando el método requerido.

#### **4.3.4.3.3. FG-Ventana específica.**

*"Update Window's Image Automatically"*. Si la actualización automática del contenido de la ventana FG ha sido seleccionada, entonces durante las mediciones en serie con el "trackerman" (dispositivo de entrada usado en un ambiente virtual, el cual tiene la capacidad de reportar su localización en el espacio y su orientación) los antiguos contenidos de la ventana serán sobrescritos por la nueva grabación que será visible en la ventana FG. Como esto toma demasiado tiempo, para mediciones en serie rápidas esta opción deberá desactivarse. El despliegado de la imagen actual puede realizarse manualmente en cualquier momento con la opción "Image/Update Image".

*"Tracking Contact Angle by Live Image"*. Esto permite que el ángulo de contacto se determine en línea; si esta opción está activada, el ángulo de contacto es continuamente determinado activando "Live-Image" (función F5). El ángulo de contacto será determinado tan rápidamente como la computadora y la tarjeta de medición lo permitan. Esta función puede determinarse durante la medición por "Snap" (función F7).

*"Set Image ROI to..."*. Este punto puede usarse para seleccionar un área pertinente de la imagen para evaluación de la gota entre valores iniciales y finales para los puntos de la imagen. Esta opción es de utilidad para procesar imágenes con margen oscuro. La velocidad de evaluación aumenta mientras que el tiempo requerido para la evaluación del contorno de la gota se acorta.




El área a usarse para la evaluación también puede seleccionarse por medio de la opción "FG/setROIRect..." apretando y reteniendo la tecla izquierda del ratón; se puede dibujar un rectángulo en el segundo monitor para enmarcar el área de interés.

#### **4.3.4.3.4. Información de la gota.**

Puede especificarse en la opción "Drop Info" información individual acerca de las imágenes de las gotas y las mediciones en particular; esta información no se considera cuando las imágenes son almacenadas y de este modo, la imagen debe ser re-almacenada cuando las imágenes son descargadas otra vez.

#### **4.3.4.3.5. Extracción del perfil.**

En la opción "Profile Extraction" pueden determinarse varias funciones (que pueden también seleccionarse automáticamente desde una imagen de gota digitalizada durante una determinación de perfil. Mediante la opción "Profile/Extraction" o presionando el ícono , las funciones siguientes serán activadas en la ventana de diálogo "Profile Extraction".

*"Gradient Threshold of Drop Image Edge"*. En esta opción se puede seleccionar el límite relativo para el reconocimiento del borde de la gota, en niveles de grises. El valor establecido es de 50. Puede ser posible realizar alteraciones para obtener un mejor reconocimiento del contorno. Por ejemplo, un valor más bajo puede conducir al mejor reconocimiento de imágenes de bajo contraste. Un valor muy alto puede reducir interferencia desde los más bajos niveles de grises.

*"Allow for Setting Lines Before Extraction"*. Si esta opción se activa, entonces antes de que se realice la extracción del perfil aparece una pregunta con información para re-ajustar los límites de las líneas en la imagen de la gota.

*"Check Magnification Factor"*. Si esta opción está activada, entonces se realiza una comprobación automática y el cálculo del factor de ampliación (MAG) se lleva a cabo antes del perfil de extracción usando los límites de líneas puestos en la aguja.

*"Ensure Drop Information"*. Si esta opción está activada, entonces antes de la extracción del perfil aparece la ventana de diálogo "Drop Info" para que las entradas puedan comprobarse y modificarse si es necesario.

*"Save Profile"*. Antes de la determinación del contorno (digitalizado) es activado un menú para el almacenamiento del contorno. El contorno puede almacenarse aquí bajo un nombre dado por el operador y entonces, está disponible para subsecuentes análisis.

*"Fit Profile"*. Un ajuste automático de la ecuación de Young-Laplace será realizado al contorno de la línea, antes de que el contorno haya sido

determinado (extracción del perfil); lo anterior sucede si se ha seleccionado la opción "Profile/Extraction" o el ícono **FIT**.

#### 4.3.4.4. Fijar parámetros.

El programa contiene un intervalo de ajustes establecido que se refieren a la adaptación del algoritmo de la ecuación Young-Laplace para el contorno de la gota y que puede alterarse si es necesario. Una subdivisión se realiza entrando a los parámetros generales ("General Parameters") y parámetros avanzados ("Advanced Parameters"). El ajuste se hace presionando la opción "Option/Fit Parameters..." (**Figura 4.17**).



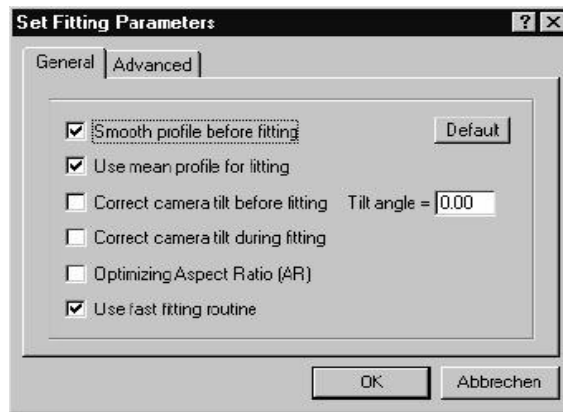
**Figura 4.17.** Despliegado del menú "Option" para activar la opción "Fit Parameters".

##### 4.3.4.4.1. Parámetros generales.

En el menú de parámetros (**Figura 4.18**), los parámetros generales son desplegados en la opción "General" y pueden alterarse si es necesario.

*"Smooth Profile Before Fitting"*. Generalmente, el suavizar previamente mejora la exactitud y confiabilidad de la medición del contorno de la gota registrado. Esta función se activa en el ajuste establecido. Sin embargo, toma mucho tiempo.

*"Use mean profile..."*. Con este parámetro se obtiene un perfil promedio por comparación de las dos mitades del perfil de la gota registrada; de esta manera, son compensadas las pequeñas inclinaciones de la gota pendiente y se obtienen mejores resultados durante la prueba. Esta función es activada mediante los ajustes establecidos. Si ocurren problemas con gotas asimétricas o incorrectamente muestran perfiles fijos, esta opción deberá desactivarse.



**Figura 4.18.** Ajuste de parámetros generales del programa.

*"Correct Camera Tilt..."*. Las imágenes producidas por una cámara inclinada pueden corregirse antes y durante el proceso de adaptación (ajuste). En la opción "Tilt Angle" se puede introducir el valor de inclinación al comienzo de la medición.

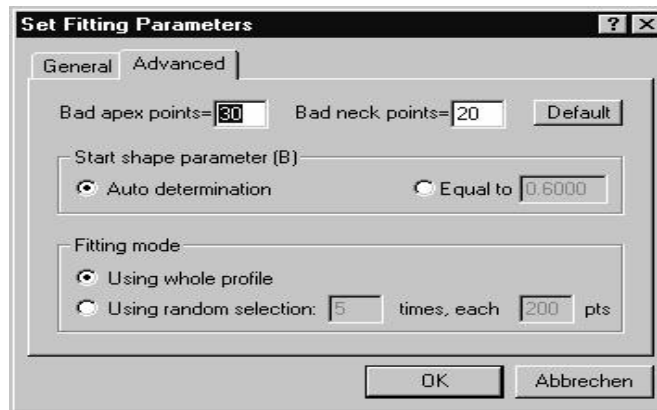
*"Optimizing Aspect Ratio..."*. Dependiendo de la cámara (CCD) usada puede presentarse una leve distorsión de la imagen digitalizada causada por los píxeles mostrados; como resultado, no se tiene completamente una forma cuadrada. El parámetro llamado Razón de Aspecto (AR) es una medición de la desviación de la forma del píxel desde una forma cuadrada geoméricamente. Puede determinarse la relación entre la altura y el ancho de un píxel diseñado por la AR y considerarse durante la medición. La determinación requiere mucho tiempo de cómputo y debe realizarse sólo en casos especiales; por ejemplo, para determinar la AR de un nuevo sistema de medición adquirido. Se puede determinar registrando qué tan grande es una gota con una buena calidad de imagen y una tensión interfacial conocida. La cámara suministrada tiene una AR de 1 y no necesita corrección. Si son usados los componentes estándares suministrados, esta función debe desactivarse.

#### **4.3.4.4.2. Parámetros avanzados.**

Los parámetros avanzados se muestran en la opción "Advanced" en el menú de ajuste de parámetros y puede alterarse si es necesario (**Figura 4.19**).

*"Bad Apex Points..."*. En el borde bajo de la gota pendiente, el ápice de la gota, la calidad de la imagen puede ser pobre como resultado de la reflexiones de la luz y las vibraciones. No considerando estos puntos de imagen, el algoritmo fijado todavía proporciona valores de tensión inter-facial congruentes. En esta opción puede ponerse el número de puntos de imagen que no deben tenerse en cuenta durante el ajuste. El valor establecido es de 30 puntos de imagen.

*"Bad Neck Points..."*. Un número de puntos de imagen en el cuello de la gota puede ignorarse de manera similar al contorno de la línea del ápice de la gota. El valor establecido es de 20 puntos de imagen.



**Figura 4.19.** Ajuste avanzado de parámetros fijos.

"*Start Shape Parameter...*". Puede fijarse manualmente el valor inicial del parámetro de forma de gota para iteraciones apropiadas. El valor inicial puede ser decisivo para una eficiente y correcta fijación del contorno de la gota. El preestablecer automáticamente la determinación de forma al comienzo permite normalmente una evaluación libre del problema del contorno de gota; sin embargo, esto toma mucho tiempo. Para mediciones rápidas en serie, el valor inicial para el parámetro de forma deberá fijarse manualmente.

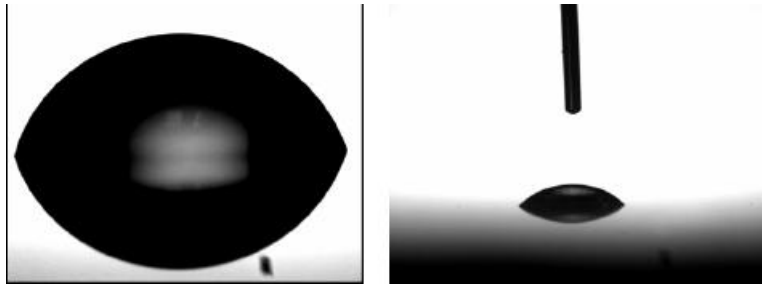
"*Fitting Mode...*". Todos los puntos de imagen del contorno de la gota o una selección aleatoria de N puntos de imagen (puntos) pueden usarse para el proceso apropiado. El último proceso es repetido M veces; mientras M aumenta, el tiempo requerido para esta opción también aumenta. Lo anterior debe tomarse en cuenta cuando se están haciendo mediciones rápidas en serie.

#### **4.3.4.5. Generación de una imagen óptima de la gota.**

El ángulo de contacto es medido por análisis y evaluación de la imagen digitalizada de la gota. La exactitud de la medición requiere que una buena imagen de video de la gota, en lo posible, esté grabada. Esta sección describe cómo es obtenida una imagen conveniente de la gota. Los tres ajustes de imagen: (1) tamaño, (2) brillo, y (3) contraste deberán realizarse en esta secuencia; sin embargo, ajustando uno de estos parámetros normalmente se requiere un ligero ajuste de los otros dos.

##### **4.3.4.5.1. Tamaño de la imagen.**

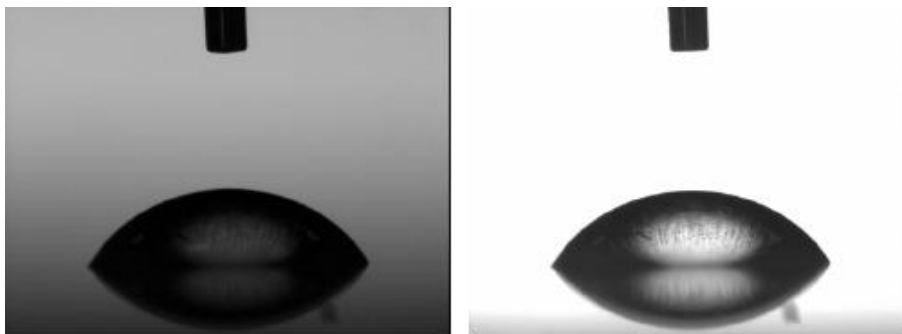
Cuanto más grande aparezca el tamaño de imagen, más pixeles son disponibles para la evaluación del área del borde de la gota. El "zoom" de la cámara debe usarse para obtener una imagen tan grande como sea posible en la pantalla. Normalmente, la gota debe ocupar al menos 50% del ancho de la imagen para ajuste polinomial de al menos 75% (**Figura 4.20**).



**Figura 4.20.** (a) Tamaño apropiado de la gota; (b) imagen demasiado pequeña.

#### **4.3.4.5.2. Iluminación.**

El brillo de la imagen también debe optimizarse para el análisis de la imagen. Es mejor empezar con baja intensidad y gradualmente incrementar el brillo. Normalmente una débil línea de separación puede observarse entre el área brillante superior y el área oscura inferior. Mientras que la intensidad aumenta, el área brillante se hace más grande y la línea de separación se mueve hacia abajo. El brillo óptimo se alcanza generalmente cuando el área oscura está justo debajo de la línea base. En la **Figura 4.21(a)** se muestra que la intensidad de la gota es demasiado brillante, así que la línea de separación está localizada demasiado abajo de la pantalla. La **Figura 4.21(b)** muestra que la imagen de la gota es demasiado oscura.



**Figura 4.21.** Imágenes de (a) gota demasiado oscura y (b) demasiado brillante.

#### **4.3.4.5.3. Reflejos.**

Los reflejos externos generados a una gota (**Figura 4.22**) como por ejemplo, el causado por luz incidente se deben de evitar. En casos extremos, ésto podría causar que el programa falle si los reflejos imitan una forma de gota que no puede procesarse por el algoritmo de evaluación. El aumento de brillo dentro de la gota es causado por efecto de los lentes y no tiene influencia en la medición.



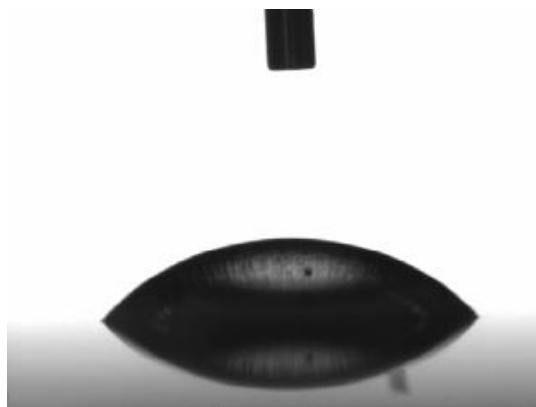
**Figura 4.22.** Reflejo de luz en una gota

#### **4.3.4.5.4. Imagen contrastada.**

La imagen contrastada (enfoco) es el más importante criterio para la exactitud de la medición; el margen de la gota no debe ser borroso, pero debe grabarse con exactitud, como sea posible, en el análisis de nivel de gris de los píxeles. El contraste de una imagen óptima puede estimarse visualmente, pero es mejor usar el asistente de enfoque. Se debe valorar el contraste de la imagen en la aguja antes de producir la gota.

#### **4.3.4.5.5. Imagen óptima.**

Otra imagen de gota que es óptima para una buena medición se muestra en la **Figura 4.23**.



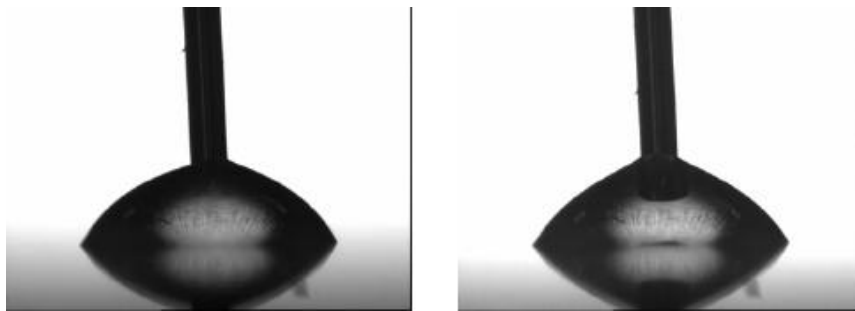
**Figura 4.23.** Imagen apropiada de la gota.

El ancho de la gota es cerca de  $2/3$  de la vídeo-imagen. El contorno de la gota aparece definido y libre de interferencias de reflejos. La iluminación se fija de modo que haya una región uniformemente brillante de nivel gris sobre la línea base sin que el borde de la gota resplandezca. El reflejo de la imagen de la gota es claro así que el software no tiene dificultad en calcular la línea base.

#### 4.3.4.5.6. Casos especiales.

##### 4.3.4.5.6.1. Aguja en la gota.

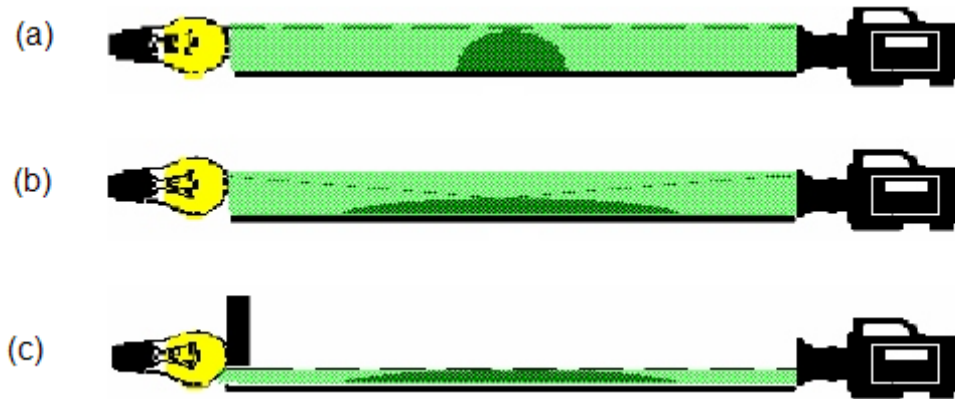
Si va a medirse una gota estática, entonces la aguja debe removerse después de producirse la gota y antes de medirse. Cuando se mide una gota en movimiento (avanzando o retrocediendo), entonces la aguja debe permanecer en la imagen de la gota. Debe tenerse cuidado de que la aguja esté localizada lo más posible en la región superior de la gota tal que la aguja no afecte demasiado la forma de la gota (ver **Figura 4.24a**). Solamente los métodos de medición ya mencionado se pueden usar cuando el global de la gota fuera de la línea no es necesario para el cálculo, pero sólo es evaluada la región alrededor del punto de tres fases; en muchos casos es recomendable el método polinomial (también conocido como “Método Tangencial 2”).



**Figura 4.24.** (a) imagen de gota con aguja adentro; (b) la aguja está demasiado adentro y la gota muy deformada.

##### 4.3.4.5.6.2. Ángulo de contacto muy pequeño.

Con ángulos de contacto muy pequeños, el ángulo límite por reflexión total puede alcanzarse y los rayos de luz que vienen de la parte alta de la fuente de luz pueden reflejarse en la superficie de la gota. Esto falsea el tamaño de la imagen de la gota, como puede verse en la **Figura 4.25b**. El efecto anterior se puede evitar cubriendo la parte alta de la apertura de iluminación con una cinta adhesiva como se muestra en la **Figura 4.25c**.

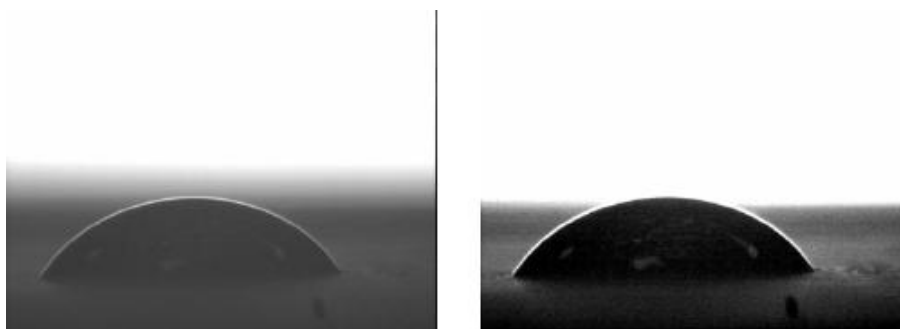


**Figura 4.25.** Evitando distorsión de imagen de gota en pequeños ángulos de contacto.

#### **4.3.4.5.6.3. Imagen de gota no reflejada.**

El programa DSA 10 determina la línea base con la ayuda del reflejo de la imagen de la gota producida por reflexión en la superficie de la muestra. Se debe asegurar que la imagen reflejada sea tan clara como sea posible. Con superficies de muestra que no reflejan muy bien es normalmente posible mejorar el reflejo de la gota alterando la inclinación de la plataforma de muestra (Tilt). Si esto aún no es posible para obtener el reflejo de la imagen, entonces el programa no será capaz de encontrar la línea base automáticamente. En este caso la línea base puede ponerse manualmente.

Existe también el problema de la carencia de reflexión, lo cual significa que la imagen de la gota sea bastante oscura y pobre en contraste de modo que, incluso dificulte visualmente la determinación de la línea base (**Figura 4.26**). Por lo que, se debe intentar incrementar el contraste ajustando la configuración del “framegrabber”.



**Figura 4.26.** (a) gota sin imagen reflejada; (b) gota con contraste mejorado.

#### **4.3.4.5.6.4. Superficie de muestra dispereja.**

Superficies de muestras ásperas y disperejas proporcionan naturalmente una pobre imagen reflejada, o incluso ninguna. Pueden usarse primero todas las posibilidades mencionadas en previas secciones para optimizar la imagen de la gota. Debido a la desigualdad, existe el problema adicional de que el ángulo de



contacto no pueda medirse en el punto de tres fases. En tal caso, sólo pueden obtenerse valores significativos con el método altura-anchura.

#### **4.3.4.6. Grabación y evaluación de secuencias de video.**

Para el microanálisis de los cambios ocurridos durante formaciones rápidas de gotas existe la posibilidad de grabar un video mientras se produce la gota y, entonces puede ser evaluado. Los ajustes necesarios para grabar un video se realizan en el menú "Options"→"Video Option...". Para grabar un video, se realiza siempre desde la ventana activa FG Windows (en el modo de imagen). Para la evaluación, el video grabado debe almacenarse primeramente; luego, la ventana de video se abre y el archivo de video que ha sido creado es cargado.

##### **4.3.4.6.1. Ajustes para grabar y evaluar un video.**

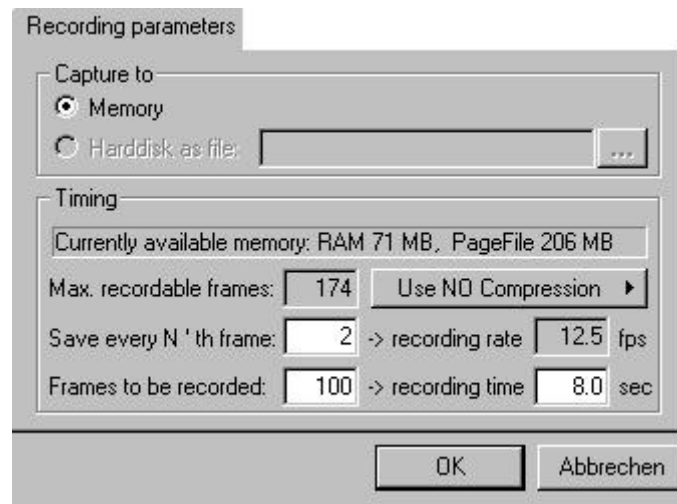
Se deben hacer varios ajustes antes de empezar la grabación de un video para una gota. Las entradas necesarias se hacen en tres tarjetas dentro del menú "Options"→"Video Option...". La tarjeta de parámetros de grabación "Recording Parameters" se usa para ajustar la duración de la grabación y la frecuencia de la imagen; también se puede definir si el video es cargado en la memoria de trabajo o almacenado directamente en el disco duro. En "Recording Start" se introducen las condiciones para empezar una grabación. En la tercera tarjeta "Play and Calculation" se introduce la porción de video a evaluarse.

##### **4.3.4.6.1.1. Grabación de parámetros.**

*"Capture to Memory/Hard Disk as File"*. Mediante esta opción se puede seleccionar si la secuencia de video a ser grabada es completamente almacenada dentro de la memoria de trabajo ("Memory") (**Figura 4.27**) o si el disco duro es usado como medio de almacenaje durante la grabación. Seleccionar "Hard Disk..." se tiene la ventaja de que la longitud del video no está limitada por la memoria de trabajo; sin embargo, el disco duro debe ser lo bastante rápido para permitir que el video se almacene cuando está siendo grabado. El nombre de archivo seleccionado es introducido en la línea de entrada; luego, se puede seleccionar el directorio requerido del disco duro. Los archivos automáticamente reciben la extensión ".AVI".

*"Currently Available Memory"*. Si se selecciona "Memory", entonces ésta línea contendrá la memoria de trabajo que está disponible actualmente.

*"Max. Recordable Frames"*. El programa calcula el número máximo de imágenes sencillas (cuadros) que pueden grabarse en el video desde el espacio de memoria disponible y la memoria requerida por cuadro.



**Figura 4.27.** Parámetros para grabar un video.

"*Compression*". El botón **Use Auto Compression** presenta tres selecciones: (1) dejar el video sin comprimir (usar no compresión); (2) comprimir (usar compresión); o (3) permitir que la computadora decida automáticamente si la compresión debe utilizarse o no (usar auto compresión). Cuando una imagen es comprimida, las áreas de la imagen con el mismo nivel de gris se recogen juntas para que cada pixel individual de la imagen no pueda almacenarse separadamente. Por lo que, las imágenes comprimidas requieren menos espacio de memoria y, si se selecciona "*Use Compression*", un gran número de imágenes almacenadas aparecerán en "Max. Recordable Frames". La desventaja es que la compresión en línea requiere una computadora rápida; si la velocidad de la computadora no es lo bastante rápida pueden ocurrir errores en la grabación del video. Si se selecciona "*Use Auto Compression*", entonces el software revisa si la capacidad de la computadora es suficiente para comprimir; sólo se realiza compresión si la velocidad de la computadora es bastante rápida.

"*Save Every N'th Frame*". Normalmente, un cuadro es transferido de la cámara a la computadora cada 40 ms; si cada imagen no transferida es grabada y almacenada, entonces se puede introducir aquí la frecuencia con la cual las imágenes transferidas son grabadas. Si se introduce 1, entonces cada cuadro será grabado con 10 cada décimo cuadro, etc. La velocidad de grabación ("*recording rate*"), es decir, el número de imágenes grabadas por segundo está dado por la entrada seleccionada.

"*Frames to be Recorded*"/"*Recording Time*". En estos dos campos es introducido el número total de cuadros a ser grabados por el video, también como el tiempo total de grabación. Estos dos campos están relacionados uno con otro, es decir, cuando el número requerido de cuadros es introducido en el campo izquierdo, el tiempo de grabación calculado aparece en el campo derecho; si el tiempo requerido se introduce en el campo derecho, entonces el número calculado de cuadros aparecerá en el campo izquierdo. Observe que el número de cuadros no debe exceder el máximo de cuadros grabables "Max. Recordable Frames".

#### 4.3.4.6.1.2. Inicio de la grabación.

La manera en que la grabación es accionada se define en esta opción. Por una parte se puede comenzar a grabar directamente operando el botón de inicio de grabación; también se puede definir una activación de inicio ("Trigger"). La grabación no comienza inmediatamente después de que se acciona el botón del símbolo de grabación, sólo inicia cuando una alteración en el nivel de gris ocurre en una previa sección determinada de la imagen marcada por una línea de activación ("Trigger Line").

"*Start Recording*". Con esta opción se puede decidir si la grabación ha de comenzar inmediatamente después que se acciona el símbolo de grabación ("immediately") o si el inicio debe determinarse por un ajuste de la línea de activación ("Software Trigger Line") (**Figura 4.28**).



**Figura 4.28.** Inicio de la grabación de un video.

"*Position*". La altura de la línea de disparo se define en esta sección. Si se selecciona la opción "*Set by Key Limit Line*", entonces la grabación comenzará cuando ocurre una alteración en la parte más baja de las tres líneas en la ventana FG. Si se selecciona la opción "*at...pixels*", entonces la línea de inicio depende del nivel del pixel introducido; la línea de activación mostrada no se considera. El valor introducido representa la coordenada Y del sistema de coordenadas estándar de Windows; incrementando el número corresponde a un movimiento hacia abajo. Si el ratón se mueve en la ventana "FG Window", las coordenadas X, Y se muestran en la línea de estado de modo que es fácil estimar el valor necesario del pixel.

"*Trigger Level*". En esta sección se define la mínima alteración para el valor del nivel de gris en la región de activación que comenzará la grabación. El valor de 30 mostrado en la Figura 4.28 normalmente no es necesario alterarlo.

"*Stop Dosing by Recording End*". Si el proceso posterior de la formación de gota no es de interés después de que la grabación del video es finalizada, entonces la dosificación de la gota puede pararse automáticamente al final del video. Luego, el dosificado se detiene no importando qué modo de dosificado se seleccionó.

#### 4.3.4.6.1.3. Reproducción y evaluación.

Los ajustes que se hacen mediante esta opción se refieren a la sección de un video visible en la ventana de video que se está evaluando.

*"Play"*. Con esta opción se puede seleccionar entre los ajustes *"Frame"* y *"Field"* (Figura 4.29). Una transferencia de imagen completa (cuadro) consiste de dos imágenes sencillas producidas en secuencia (campos), cada cual es mostrada sólo cada segunda imagen de píxel; los píxeles de la imagen se cambian hasta que los dos campos se interponen a partir de la imagen completa. Sin embargo, los cuadros o los campos individuales son reproducidos y evaluados dependiendo de la velocidad a la cual es producida la gota. Con una alta velocidad de formación de gota se recomienda la opción de *"Campo"* debido a que el número de imágenes por intervalo de tiempo es doble, y también porque la creación de tiempo de desplazamiento de los dos campos podría resultar en que los cuadros tengan pérdida de definición. A bajas velocidades se debe evaluar por cuadros porque la agudeza de la imagen entonces no depende mucho de la velocidad de producción de la gota y la evaluación es más exacta debido al doble número de píxeles.

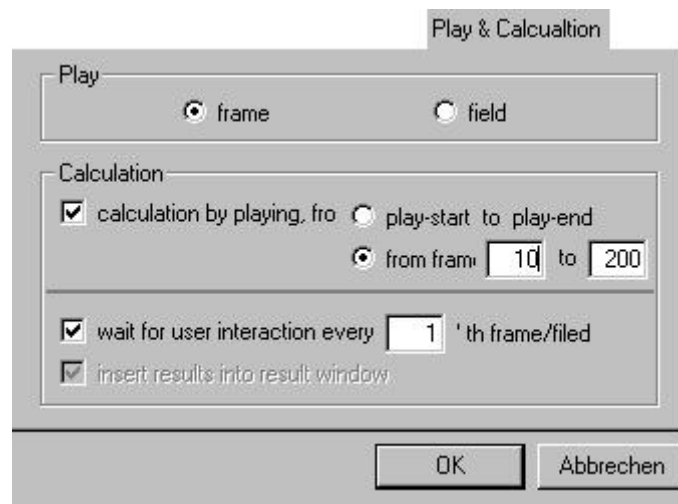


Figura 4.29. Opciones para reproducir y evaluar un video.

*"Calculation"*. La sección del video que se evaluará se define en este apartado. Con esta opción *"Play Start to Play End"*, el cálculo comienza con el botón con símbolo de calculadora, el video se evaluará hasta el final y no automáticamente desde el primer cuadro hacia delante, sólo desde la posición a la cual el control deslizante se encuentra en la misma ventana de video. Con la opción *"From Frame ... to ..."* se puede definir una sección a evaluarse si el video completo no es calculado. El primero y el último cuadro de la sección requerida se introducen en los espacios. Los números de cuadros necesarios pueden obtenerse de la imagen de video en la ventana de video.

*"Wait for User Interaction Every ...th Frame/Field"*. Si no se requiere evaluar una sección completa, pero si varias secciones solas, en este caso se tiene la posibilidad de interrumpir la evaluación por medio de un diálogo en el cual se puede decidir cuál de los siguientes cuadros son evaluados y cuáles son

saltados. El número introducido aquí aplica para el número de cuadros a evaluarse entre interrupciones y para el número de cuadros que son saltados.


#### **4.3.4.6.2. Grabación de un video.**

Cuando se han realizado todos los ajustes y se han optimizados los ajustes de imagen, se puede comenzar a grabar un video. Se comienza primero con la formación de la gota y la grabación del video es activada en el momento requerido. Al principio se debe comenzar entre el video manual o automático con la ayuda de la línea de activación. Sólo se puede comenzar a grabar cuando la ventana "*FG window*" está abierta como ventana activa y la cámara se ha sido activada.

Cuando la grabación del video se ha finalizado, el video no puede evaluarse inmediatamente; primero se debe almacenar y luego cargarse con la ventana de video abierta. Esta es la razón por la que una ventana, para almacenar el video, aparece automáticamente cuando la grabación ha finalizado. Almacenar y seleccionar del directorio requerido es el mismo procedimiento que en otros programas estándares de Windows. El video es almacenado en formato AVI; este formato puede reproducirse y procesarse en la mayoría de los programas de video estándares.

Si se decide no almacenar el video inmediatamente, éste permanecerá en la memoria de trabajo; también puede aparecer una pregunta acerca si el video es almacenado o no. Si no es almacenado en este punto, entonces el video no estará disponible una vez que se ha salido del programa, o se perderá.

##### **4.3.4.6.2.1. Inicio manual de una video-grabación.**

Si el ajuste "Immediately" se selecciona en "Options"→"Video Options..." →"Recording Start", entonces la grabación comenzará tan pronto el botón de grabación  sea operado. Por lo que, se debe esperar el momento correcto para comenzar la grabación.

##### **4.3.4.6.2.2. Comienzo de la grabación de un video mediante la función de activación.**

La grabación puede iniciarse automáticamente usando la línea de activación. La opción "Use the Software Trigger Line..." puede seleccionarse en "Options"→"Video Options..."→"Recording Start". Después de que el botón de inicio es operado, la grabación sólo comenzará cuando ocurra una alteración en el nivel de gris a la altura de la línea de activación o del ajuste del nivel del pixel.

##### **4.3.4.6.2.2.1. Posicionamiento del nivel de activación línea/pixel.**


En el recuadro de imagen hay un total de tres líneas horizontales; las dos líneas superiores están diseñadas para determinar la escala; la línea más baja

es la línea de activación y aparece con diferente color en comparación con las líneas de escala. No es posible posicionar las líneas de escala debajo de la línea de activación; esto significa que es casi imposible confundirse.


En la ventana FG, el puntero del ratón se convierte en cruz. La línea se desplaza a la altura requerida colocando la cruz sobre la línea y moviéndola con la tecla izquierda presionada del ratón. Alternativamente, la línea puede moverse arriba y abajo con las teclas del cursor. Las teclas del cursor izquierda/derecha pueden también usarse para definir la pendiente de la línea. Un doble click sobre la línea de disparo la regresa a la posición horizontal.

Si el ajuste "at... Pixel" se seleccionada en "Options"→"Video Options.. "→"Recording Start", entonces el ajuste de la línea de activación no se considera al inicio; entonces, el inicio depende de la alteración del valor de nivel de gris ajustado en "Pixel Height". La posición actual del puntero del ratón en la ventana FG se muestra en la línea de estado, de manera que es fácil leer a cuál posición del ratón corresponde la altura del pixel (valor-Y).

#### **4.3.4.6.2.3. Detener la grabación del video.**

Durante la grabación del video es posible que se pueda decidir que no se requiere la longitud completa de la grabación del video o que el video no es útil. En este caso, se puede interrumpir la grabación con el botón . El video grabado hasta aquí no será rechazado, puede almacenarse exactamente igual como una grabación normal de video; la ventana de almacenaje se abre automáticamente.

#### **4.3.4.6.3. Reproducción y evaluación de un video.**

Reproducir y evaluar un video sólo es posible en la ventana de video. La ventana de video puede abrirse con la ayuda del botón  o a través del menú "File"→"Open Video Window". Un video que apenas ha sido grabado y que permanece en la memoria de trabajo no puede reproducirse o evaluarse inmediatamente; primeramente se debe almacenar y luego, cargarse con la ventana de video abierta. La carga se realiza a través del menú "File"→"Open".

El control de la grabación, las funciones de reproducción y la evaluación se realiza mediante los botones , que tienen las funciones siguientes (de izquierda a derecha): Reproducir-Parar-Calcular.

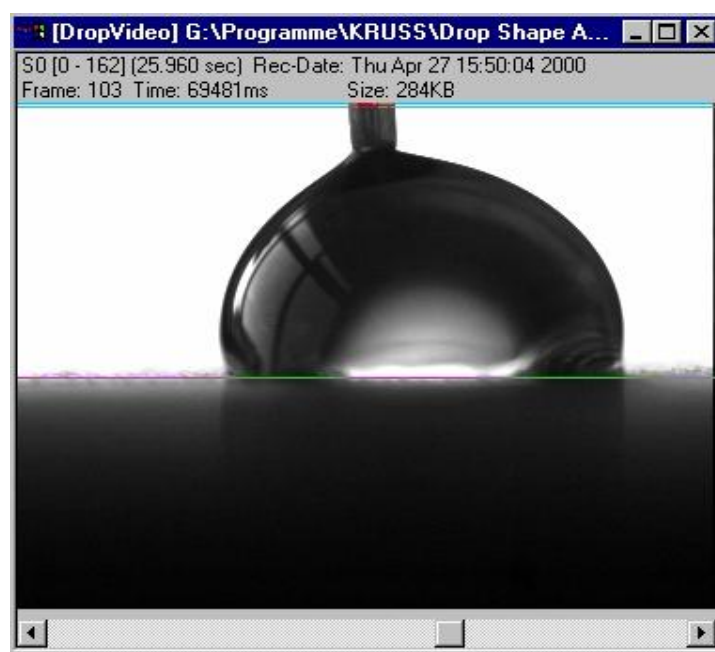
La función grabar (no mostrada arriba) puede usarse sólo en la ventana FG.

##### **4.3.4.6.3.1. Reproducción de un video.**

El video cargado en la ventana de video puede reproducirse con el botón "Play"; secciones del video pueden observarse moviendo el control deslizante (Figura 4.30) a la posición requerida de inicio del video. Entonces, la reproducción comienza en la posición del control deslizante. El botón de paro puede usarse para detener la reproducción prematuramente. Si se quiere


mover hacia atrás o adelante imagen por imagen esto se hace usando los botones de flecha a la izquierda y derecha del control deslizante.

En la parte superior de la ventana se muestra la información perteneciente al video (**Figura 4.30**): la primera línea muestra el número de cuadros (SO), el tiempo total y el tiempo de la grabación (día y hora); en la segunda línea se encontrará información perteneciente a la imagen individual: número de cuadro, edad de la gota (tiempo) y el tamaño de la imagen en Kbytes (tamaño). Si la opción "Field" ha sido seleccionada en "Options"~"Video Options..."~"Play and Calculation", entonces los dos campos se mostrarán en secuencia para cada cuadro; el número de cuadros reciben el sufijo o (impar-odd) y e (par-even).



**Figura 4.30.** Ventana de video.

#### **4.3.4.6.3.2. Evaluación de un video.**

Antes del cálculo de una video-imagen, primeramente se debe determinar la línea base manualmente; una determinación automática en la video-imagen no es posible. La línea base debe ser la misma para todo el video y por lo tanto, no necesita ser calculada para cada imagen por separado. Cuando el botón  es operado, el cálculo del video se lleva a cabo de acuerdo a las condiciones previamente ajustadas, esto es, "Options"- "Video options..."- "Play and Calculation". El método predefinido (modo establecido) se usa automáticamente para calcular el ángulo de contacto. La modificación de la opción "Default Method" se lleva a cabo en el menú "Options"- "Drop Window Option..."- "Contact Angle Measurement". Los resultados del cálculo son transferidos automáticamente a la ventana de resultados.

De la misma forma que en la grabación y en la repetición del video, el resultado también puede ser interrumpido con el botón "Stop". Los valores calculados son retenidos en este punto.

#### 4.3.4.6.3.2.1. Evaluación del video completo.

Si el video completo es calculado, entonces se selecciona la opción "Play-Start to Play-End" en el menú "Options"→"Video Options..."→"Play and Calculation". Cuando es operado el botón de cálculo, se realiza un cálculo de ángulo de contacto para cada imagen individual (cuadro o campo, dependiendo de los ajustes). El cálculo no comenzará con la primera imagen, sino con la imagen actualmente mostrada en la ventana de video. Si el cálculo comienza en la primera imagen, entonces el control deslizante puede moverse completamente a la izquierda.

#### 4.3.4.6.3.2.2. Evaluación de una sección de video.

Si se selecciona la opción "From Frame...to..." en el menú "Options"–"Video Options..."–"Play and Calculation", entonces el cálculo se realiza automáticamente para cada cuadro individual (o campo) en la sección seleccionada. En este caso, la posición del controlador deslizante en la ventana de video es irrelevante.

#### 4.3.4.6.3.2.3. Control de la evaluación.

Si el video completo o todos los cuadros/campos en una sección son calculados, entonces se tiene la posibilidad de controlar el cálculo por medio de un diálogo. Esta función puede ser encontrada con "Options"–"Video Options..."–"Play and Calculation" dentro del campo "Wait for User Interaction Every ...th Frame/Field". Si esta opción es seleccionada después de que se operó el botón de cálculo, este cálculo comenzará desde la posición del controlador deslizante (si la opción "Play Start to Play End" ha sido seleccionado) con el primer cuadro a ser calculado (si la opción "Frame...to..." ha sido seleccionado). Sin embargo, la ventana de diálogo (**Figura 4.31**) se abre antes de que el cálculo comience:

Si el primer valor será calculado, entonces se confirma con la opción "OK". Luego, será calculado el número de cuadros ingresados en la opción "Every ...th Frame/Field". Se repite nuevamente el proceso de confirmar con la opción "OK"; mediante la opción "Skip", el mismo número de cuadros será saltado sin que ninguno de los cálculos se realice. Este proceso se repite hasta el final del video, o cuando se alcance el número de cuadros ingresados en la opción "From Frame...to...". La opción "Stop" interrumpe el proceso; todos los valores calculados hasta este punto son retenidos.




**Figura 4.31.** Ventana de diálogo para la intervención del usuario durante un video cálculo.

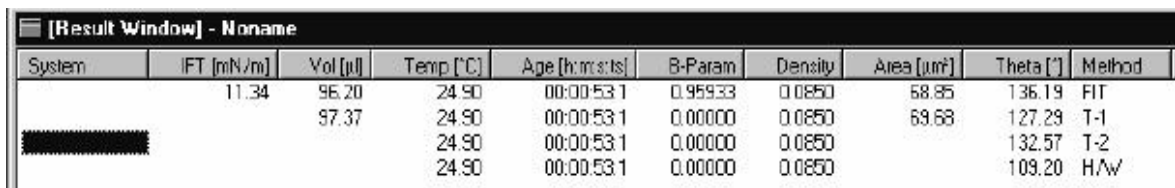


#### 4.3.4.7. Presentación de resultados.

El software permite que los resultados de las mediciones se presenten gráficamente y en forma de tabla.

##### 4.3.4.7.1. Presentación en tabla.

Los resultados de las series de las corridas de las mediciones pueden mostrarse en forma de tabla en la ventana de resultados. La ventana "Result-Window" se abre seleccionando "File/Open Result Window" o presionando el ícono  (Figura 4.32).



System	IFT [mN/m]	Vol [µl]	Temp [°C]	Age [h:m:s:ts]	B-Param	Density	Area [µm²]	Theta [°]	Method
	11.34	96.20	24.90	00:00:53.1	0.95933	0.0850	68.85	136.19	FT
		97.37	24.90	00:00:53.1	0.00000	0.0850	69.68	127.29	T-1
			24.90	00:00:53.1	0.00000	0.0850		132.57	T-2
			24.90	00:00:53.1	0.00000	0.0850		109.20	H/W

Figura 4.32. Tabla de resultados de la medición del ángulo de contacto.

Presionando la tecla derecha del ratón sobre la ventana de resultados se abre el menú principal (Figura 4.33) perteneciente a la ventana de resultados; esta opción contiene varios puntos del programa que son relevantes para los resultados obtenidos.

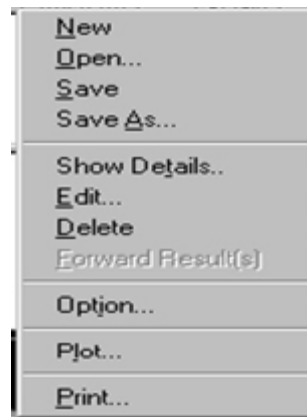


Figura 4.33. Menú en la ventana de resultados.

##### 4.3.4.7.1.1. Crear una nueva ventana de resultados.

Si se crea una nueva tabla de resultados para las siguientes mediciones, entonces se debe seleccionar la opción "New"; esto también proporciona una oportunidad de almacenar las mediciones previas que podrían de otra forma perderse.

##### 4.3.4.7.1.2. Abrir una ventana de resultados.

Presionando la opción "Open...", se puede abrir y desplegar una tabla de resultados que ha sido creada y almacenada.

#### **4.3.4.7.1.3. Almacenamiento de resultados.**

Se puede almacenar una tabla de resultados presionando la opción "Save" o "Save As...", si se asigna un nuevo nombre de archivo. Las tablas son almacenadas en el programa DSA con la extensión "\*.DPR". Es importante mencionar que si se sale del programa sin que la ventana de resultados se haya almacenado, entonces ésta es guardada automáticamente bajo el nombre "~lastrun.dpr".

#### **4.3.4.7.1.4. Detalles de la medición.**

Si se presiona la opción "Show Details", entonces se muestran varios detalles de la medición. En este caso, cuando es abierto el menú en la ventana de resultados, la medición puede seleccionarse presionando la línea pertinente en el extremo izquierdo de la columna.

#### **4.3.4.7.1.5. Edición de entradas.**

La medición seleccionada presionando la línea pertinente en el extremo izquierdo de la columna puede activarse mediante la opción "Edit..." para que se puedan modificar la información de entrada.

#### **4.3.4.7.1.6. Borrar una línea.**

La medición seleccionada presionando la línea pertinente en el extremo izquierdo de la columna puede ser borrado mediante la opción "Delete" o presionando la tecla "DELETE". Pueden marcarse varias líneas y borrarse al mismo tiempo presionando las líneas individuales, mientras se mantiene presionada la tecla CONTROL. Para borrar una serie completa de mediciones se seleccionan de la primera a la última línea y luego se presiona la tecla SHIFT+la tecla izquierda del ratón.

#### **4.3.4.7.1.7. Transferencia de datos.**

Por medio de esta función, el ángulo de contacto de la medición marcada es transferido a la ventana SE para la determinación de la Energía Superficial y ahí aparece en la última línea. Si se seleccionan varios ángulos de contacto (con la tecla SWITCH+la tecla izquierda del ratón o CONTROL+la tecla izquierda del ratón), entonces el valor medio es calculado y transmitido a la ventana SE junto con los parámetros del líquido. La entrada se hace en la última línea de la ventana SE.

#### **4.3.4.7.1.8. Parámetros opcionales.**

En "Option..." pueden seleccionarse varios parámetros y características de prueba para presentarse en la ventana de resultados. En la columna del lado izquierdo, todos los parámetros posibles son listados, los cuales pueden seleccionarse presionando la tecla izquierda del ratón y después, presionando el panel de ajuste "Add", seleccionarlo para desplegarlo en la ventana de resultados. Los parámetros seleccionados aparecen en la columna derecha de

la ventana de diálogo; de manera similar, los parámetros en la columna izquierda, que no aparecen en la ventana de resultados, pueden eliminarse marcándolos y presionando la opción "Remove" del panel de ajuste. Es importante hacer mención que la determinación del volumen y superficie de la gota sólo es posible con los métodos de evaluación "Fit" y "Tangent 1". Además, pueden introducirse los intervalos en los cuales la tabla de resultados son almacenados automáticamente en esta ventana de diálogo.


#### 4.3.4.7.1.9. Resultados en gráfico.

Con la opción "Plot" automáticamente una ventana de trazado es activada. Todos los datos de la última serie de mediciones son mostrados gráficamente en la ventana de trazado.

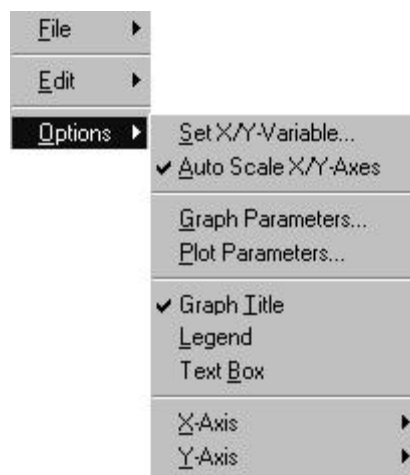
#### 4.3.4.7.1.10. Impresión de resultados.

La impresión de los resultados en forma de tabla se realiza con la opción "Print".

#### 4.3.4.7.2. Gráficos.

Los resultados de la serie de mediciones pueden presentarse en forma gráfica en la ventana de trazado. La ventana de trazado se abre con la opción "File/Open Plot Window" o presionando el ícono . Los datos de medición de la ventana de resultados se muestran gráficamente en la ventana abierta. Para la presentación de una serie de mediciones almacenada de una prueba previa, éstos deben ser primeramente cargados en la ventana de resultados abierta. Cuando la ventana de trazado está abierta aparece el gráfico correspondiente de los resultados.

La ventana de trazado es actualizada continuamente, es decir, siempre muestra los datos actuales de la ventana de resultados. Al operar la tecla derecha del ratón sobre la ventana gráfica aparece el menú de dicha ventana con varias posibilidades de ajuste (**Figura 4.34**).



**Figura 4.34.** Menú en la ventana de trazado

#### 4.3.4.7.2.1. Opciones de archivo.

En la opción "File", el gráfico puede almacenarse como "Enhanced Metafile"; de esta manera, el diagrama creado es accesible para programas procesadores de palabras (de MS Word 97) para procesamiento posterior. Además, existe la posibilidad de imprimir la gráfica mediante la opción "File Print". Los ajustes apropiados de la impresora son seleccionados mediante las opciones "File Printer Setup" y "File Printer Options".

#### 4.3.4.7.2.2. Editar una gráfica.

La gráfica puede ser copiada dentro de la memoria del buffer con la opción "Edit". Este sub-menú contiene dos sub-menús para seleccionar las siguientes opciones: "Copy Graph" y "Copy Page".

#### 4.3.4.7.2.3. Ajustes.

Para producir la gráfica requerida, se puede realizar varios ajustes mediante el sub-menú "Option". Dependiendo de la entrada del menú, ya sea un sub-menú o una ventana de diálogo, es abierta la opción particular activado/desactivado (indicado por una marca). La **Tabla 4.4** resume los ajustes básicos que se pueden hacer a un gráfico dentro del programa.

**Tabla 4.4.** Ajustes para la presentación gráfica de los resultados de las mediciones.

Función	Descripción
Colocar la variable X/Y	Selección de los parámetros de prueba a ser mostrados como valores X y Y.
Auto escala X/Y	Opción para ajustar automáticamente la escala de los ejes (activación indicada por una marca del lado izquierdo).
Parámetros gráficos	Ventana de diálogo para mover y ajustar la gráfica y ajustar los colores.
Parámetro de trazado	Ventana de diálogo para ajustar las mediciones de gráficos y presentación de los puntos medidos.
Título del gráfico	Opción para introducir un título (activación indicada por una marca en el lado izquierdo).
Leyenda	Opción para introducir leyendas para los puntos de medición mostrados (activación indicada por una marca en el lado izquierdo).
Cuadro de texto	Opción para mostrar el cuadro de texto (activación indicada por una marca en el lado izquierdo).
Eje X	Opción para mostrar el título y los números de la escala del eje X.
Eje Y	Opción para mostrar el título y los números de la escala del eje Y.

#### **4.3.5. Ventajas y limitaciones del equipo Krüss G10.**

Ventajas:

- El equipo es igualmente conveniente para líquidos con alta y baja viscosidad; la viscosidad no tiene influencia en la medición.
- Pueden medirse líquidos con baja tensión interfacial con pequeños extremos capilares y con la misma exactitud como los líquidos con alta tensión interfacial.
- Sólo pequeñas cantidades de sustancia son requeridas, esto es ideal para investigar sustancias de muy alto costo. Además, no es necesario el uso de muestras de gran tamaño por lo que se pueden usar muestras (placas) de hasta (1 cm) (1 cm) de lado por 5 mm de altura (siempre y cuando sean pulidas).
- Los cálculos matemáticos necesariamente complejos y las correcciones pueden realizarse en muy corto tiempo mediante la tecnología de cálculo, de modo que determinaciones “en línea” pueden realizarse sobre una imagen digital de la gota.
- El programa DSA adicionalmente ofrece la determinación de ángulos de contacto sobre una gota depositada. Para lo anterior, están disponibles varios algoritmos de evaluación.
- En detalle, el programa DSA proporciona las siguientes posibilidades: (i) determinación de la tensión interfacial de algunos líquidos rodeados por vapor o líquidos; (ii) determinación del ángulo de contacto en algunos sistemas consistentes de líquido–vapor y sólidos planos; (iii) registro secuencial y evaluación de imágenes de gota a diferentes intervalos; (iv) determinación de la energía superficial por medio de varios métodos reportados en la literatura; (v) almacenamiento de imágenes de gotas como archivos de mapas de bits; (vi) función “Check Focus” para comprobar contraste de imagen; (vii) creación de protocolos de medición y gráficos; y (viii) alta resolución mediante un acercamiento ajustable.

Desventajas:

- El sistema de medición de ángulo de contacto Krüss G10 desafortunadamente funciona mediante los sistemas operativos Windows 95 o Windows NT y pantalla en blanco y negro, lo cual presenta una desventaja tecnológica debido a la resolución de la imagen y a que el cálculo de los ángulos se ve alterado por esta razón.
- La capacidad de almacenamiento de la computadora imposibilita la grabación continua de video-imágenes que representen de mejor forma los fenómenos involucrados en el cambio de mojabilidad producidos mediante la medición del ángulo de contacto.

- En el mismo sentido al punto anterior, debido a la capacidad de almacenamiento del equipo la grabación de archivos se realiza en una forma muy lenta.
- Durante la grabación de una video-secuencia, el ajuste del enfoque requiere de gran precisión ya que durante esta grabación la pantalla queda estática por unos instantes.
- Si se necesita optimizar tiempos para evaluar más de una medición del ángulo de contacto, el equipo no tiene la capacidad para realizar este procedimiento por lo que se necesita esperar de una prueba a otra, lo que alarga el periodo de evaluación.
- Los datos de mojabilidad disponibles de la medición de ángulos de contacto en sistemas gas-líquido-roca y líquido-líquido-roca se efectúan en condiciones de  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  ambiente lo que provoca un error en la medición de la mojabilidad; sin embargo, varios estudios han demostrado que aunque el ángulo de contacto cambia con la variación de la temperatura, el efecto de esta no parece ser significativo.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. DATOS DEL POZO ESTUDIO.

Un aspecto muy particular y de gran relevancia dentro de este trabajo es el reconocer que gran parte de los campos productores de aceite del país se encuentran en su etapa de madurez, por tal motivo se tienen que implementar métodos eficientes de recuperación de aceite que sean aplicables a nivel local y posteriormente a nivel regional. Por tal motivo, se escogió un pozo productor de la Región Sur perteneciente a PEMEX Exploración y Producción para llevar a cabo las pruebas piloto que den como resultado ese nuevo método de extracción. Tomando en cuenta que todo proceso de investigación tiene su origen a nivel laboratorio y que este caso no será la excepción, se presentan a continuación las características del pozo estudio en cuestión que dan inicio a su estudio.

**Tabla 1.8.** Datos tomados del pozo en investigación, proporcionados por el Laboratorio de altas presiones del Instituto Mexicano del Petróleo.

Productor	Aceite
Gasto de producción (05-Junio-09)	5,459 bls/día
RGA (22-Abril-09)	465.7 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
Flujo fraccional de agua (08-Junio-09)	0.20 %
Salinidad	s/d
Gas inyectado MTC T.P. (12-Junio-09)	2.7 mmpcd
Presión TR1 (12-Junio-09)	11.7 Kg/cm <sup>2</sup>
Presión TR2 (12-Junio-09)	10.5 – 15.2 Kg/cm <sup>2</sup>
Presión en la línea de escurrimiento (12-Junio-09)	9 Kg/cm <sup>2</sup>
Temperatura de Fondo @ 5338 m *****	145 °C
Presión de Fondo Estática a NMD (5447.5 m).	230 kg/cm <sup>2</sup> *
Presión de F. Fluyendo a NMD (5447.5 m).	190 kg/cm <sup>2</sup> *
Intervalo	5425-5470 m
Permeabilidad	26.0 mDarcy**
Porosidad	4.0 %**
Saturación de agua	15.0 %**
Formación productora	JSK-6
Dolomía**	80%**
Caliza**	10%**
Arcilla**	10%**
Espesor bruto	250 m
Radio de Drene	500 m
Densidad relativa del aceite (12-Junio-09)	0.8445 gr/cm <sup>3</sup> ***

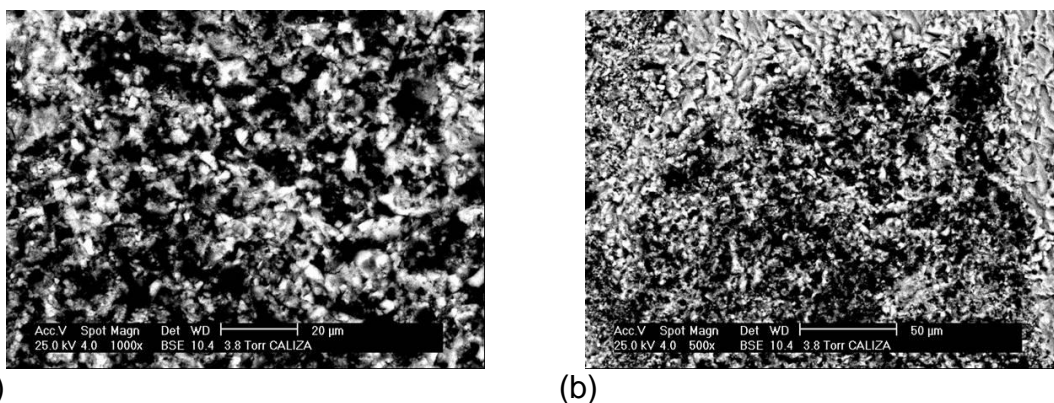
## 5.2. Caracterización de las rocas de yacimiento.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras de rocas, de las muestras de fluido, así como la discusión de los resultados obtenidos.

### 5.2.1. Composición química elemental y mineralógica.

Se prepararon porciones delgadas de muestras de rocas (de espesores distintos en el orden de micras) y se trataron con una técnica llamada “pigmentación con resina al azul”; posteriormente, se analizaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB) acoplado a un detector EDS (identificador de rayos X característico) con el que fue posible obtener la composición mineralógica de la muestra de roca mediante la difracción por rayos X.

En las **Figuras 5.1a** y **5.1b** se muestran dos imágenes de placas delgadas que se obtuvieron de la caliza Bedford (tapón de núcleo) a dos escalas diferentes (20 y 50  $\mu\text{m}$ ). La parte de color negro corresponde a los poros y lo demás es la parte sólida (granos y cementación).



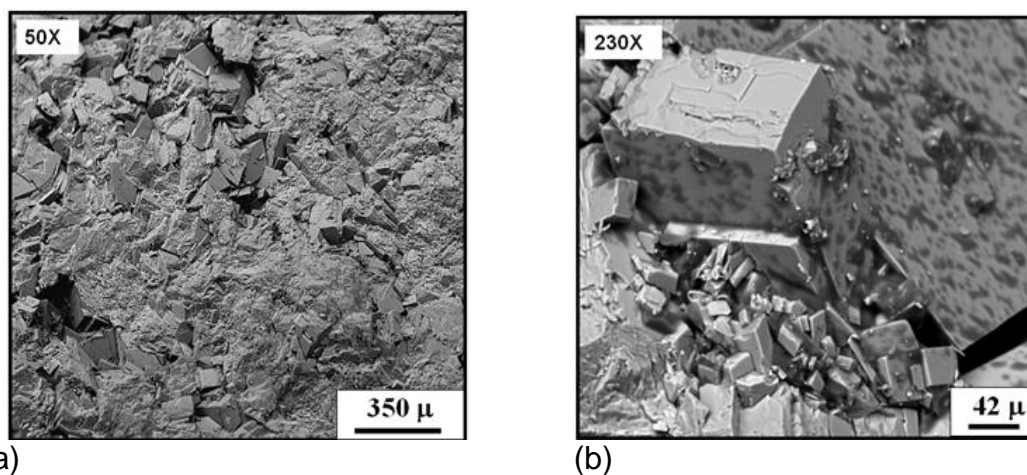
(a) Imagen de una sección de la roca caliza Bedford a 20  $\mu\text{m}$ ; (b) Imagen de una sección de la roca caliza Bedford a 50  $\mu\text{m}$ .

La caliza Bedford (roca sedimentaria formalmente conocida como caliza Salem, o simplemente como caliza Indiana) es químicamente pura y consistente, compuesta de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) 97.3%, óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) 1.7%, óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 0.5% y carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) 0.4%. La técnica de difracción de Rayos X se utilizó para determinar el mineral predominante en la muestra de roca de la formación productora de petróleo. Obviamente, por tratarse de una caliza, la roca está compuesta en su mayoría por calcio (Ca) y en menor cantidad por silicio (Si).

La muestra de roca de dolomía presenta fracturas paralelas rellenas de cemento de dolomía euhedral y trazas de impregnación de hidrocarburo. La porosidad observada en este tipo de roca es principalmente inter-cristalina. En



las **Figuras 5.2a** y **5.2b** se muestran dos imágenes que se obtuvieron de la muestra de dolomía a dos escalas diferentes (350 y 42  $\mu$ m)



**Figura 5.2.** (a) Fracturas longitudinales con evolución de vóculos, parcialmente selladas, por cemento de dolomía euhedral. (b) Detalle de micro-cristales de cemento de dolomía y trazas de hidrocarburo y micro-porosidad Inter-cristalina.

**Tabla 5.1.** Análisis elemental de la muestra de roca de formación.

Elemento	Composición % masa
Ca	64.7
O	29.4
Mg	2.57
Si	0.76
Fe	0.38
S	0.31
Al	0.25
Na	0.18
Sr	0.17
Cl	0.10
K	0.04
Mn	0.02
P	0.02
Cu	0.01
Zr	0.005

Los resultados por difracción de rayos X indicaron que la muestra de roca de la formación productora de petróleo está constituida predominantemente por  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$  (99%), esto es, dolomía. El análisis elemental de la muestra de roca de yacimiento se llevó a cabo mediante la técnica de fluorescencia de rayos X. La **Tabla 5.1** muestra los elementos químicos predominantes en la roca de yacimiento, prevaleciendo el Ca con más del 64% masa.

### 5.2.2. Tamaños de los tapones de muestra de roca.

Se cortaron muestras en forma de cilindro de 1.5" de diámetro y 2.5" de largo. Los tapones de caliza Bedford se obtuvieron a partir del corte de un bloque de caliza Bedford; por otra parte, los tapones de la roca de dolomía se obtuvieron de muestras de núcleos de diámetro completo obtenidos de la formación productora.

La **Tabla 5.2** muestra las características (diámetro y longitud) de los diferentes tapones de roca que se utilizaron en este trabajo.

**Tabla 5.2.** Características de los tapones de núcleos de roca de yacimiento.

Muestra	Diámetro cm	Longitud cm
J 532 N3 C4 S1 (1)	3.78	5.22
J 532 N3 C4 S1 (2)	3.78	4.90
J 532 N3 C4 S2 (1)	3.79	5.35
J 532 N3 C4 S2 (2)	3.78	3.92
J 532 N3 C4 S2 (V)	3.79	2.95
Caliza Bedford 1	3.80	2.92
Caliza Bedford 2	3.80	7.17
Caliza Bedford 3	3.80	3.48
Caliza Bedford 4	3.80	7.34

### 5.2.3. Preparación de las muestra de roca.

Las muestras de la roca caliza Bedford y dolomía utilizadas en este trabajo fueron limpiadas y secadas completamente para asegurar que estuvieran libres de residuos de fluidos o partículas sólidas que podrían afectar las determinaciones experimentales. En el caso de las muestras de caliza Bedford solamente se realizó la limpieza con tolueno.

El proceso completo de limpieza (sistema de extracción Soxhlet) se realizó en tres etapas en el caso de la roca de dolomía de formación: la primera con tolueno para extraer contenido de aceite, la segunda con una mezcla azeótropa cloroformo-metanol para extraer material terrígeno y sales, y por último con metanol para arrastrar sales residuales y agua.

### 5.2.4. Porosidad y permeabilidad de las rocas de yacimiento.

A continuación se presentan los resultados de porosidad y permeabilidad de los tapones de núcleo de las muestra de caliza y dolomía. Los análisis realizados se efectuaron con los métodos desarrollados en el Instituto Mexicano del Petróleo. La porosidad y permeabilidad se determinó con el Poropermeámetro. La **Tabla 5.3** muestra los resultados obtenidos de porosidad y permeabilidad de las muestras de roca. Es posible notar que las muestras de caliza Bedford

tienen una mayor porosidad y permeabilidad en comparación con las muestras de roca de dolomía; cabe mencionar que, en algunas muestras de dolomía no fluyó el helio debido a que sus propiedades de porosidad y permeabilidad son muy bajas.

**Tabla 5.3.** Resultados de porosidad y permeabilidad a una presión de sobrecarga de 800 psi.

Muestra	Porosidad efectiva %	Permeabilidad absoluta mD
J 532 N3 C4 S1 (1)	0.5	1.35E-03
J 532 N3 C4 S1 (2)	0.8	4.76E-04
J 532 N3 C4 S2 (1)	1.2	6.80E-04
J 532 N3 C4 S2 (2)	1.5	7.07E-02
J 532 N3 C4 S2 (V)	1.4	3.34E-03
Caliza Bedford 1	17.7	19.90
Caliza Bedford 2	18.4	97.80
Caliza Bedford 3	18.0	22.10
Caliza Bedford 4	18.2	30.60

### 5.2.5. Tamaño y forma de las placas de roca.

Con ayuda de la cortadora con disco de cinturón de diamante, se hicieron cortes de un mismo tamaño, de 1 cm x 1 cm en el caso de la caliza Bedford y para la dolomía se cortaron semicírculos tal como se muestra en la **Figura 5.3**. Posteriormente, las placas de roca fueron pulidas mediante un disco de desbaste; las placas de roca se pulieron para tener una mayor confiabilidad de los resultados de la medición del ángulo de contacto, ya que si la medición del ángulo de contacto se realiza en una superficie rugosa, se corre el riesgo de tomar la medición de un ángulo aparente, el cual produciría un error considerable.



**Figura 5.3.** Placas de roca: a) Caliza Bedford; b) Dolomía.

### 5.3. Caracterización de los fluidos de yacimiento.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los fluidos de yacimiento (aceite crudo ligero y pesado) mediante las diferentes técnicas y métodos de caracterización.

### 5.3.1. Densidad, °API e isobaras de viscosidad.

En la **Tabla 5.4** se presentan los resultados obtenidos en el laboratorio para la densidad (a 25°C y 585 mm Hg) de las dos muestras de aceite crudo utilizadas en este trabajo.

**Tabla 5.4.** Densidad de los fluidos de yacimiento.

Crudo	Densidad Kg/m <sup>3</sup>
Ligero	844.5
Pesado	941.4

Un dato que estandariza las propiedades de un aceite crudo es su densidad API; los valores de densidad API obtenidos para los aceites se muestran en la **Tabla 5.5**.

**Tabla 5.5.** Densidad API de las muestras de crudo.

Crudo	Densidad API
Ligero	34.49
Pesado	17.64

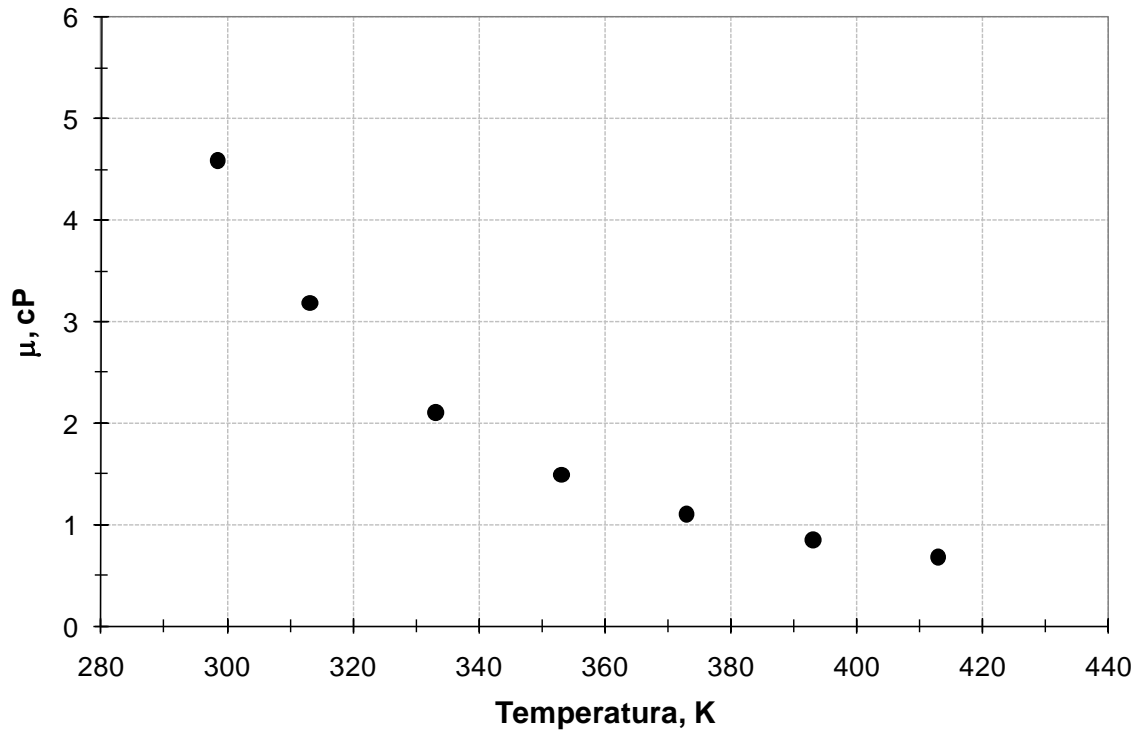
Con base en lo anterior, se puede confirmar que los crudos usados en este trabajo son: un aceite crudo ligero ( $31.2 < \text{°API} < 38.9$ ) y un aceite crudo pesado ( $10.1 < \text{°API} < 22.3$ ). La densidad API se obtuvo según la norma ASTM D891-95 aplicada a productos químicos industriales.

Para la viscosidad de los crudos, la **Tabla 5.6** presenta los resultados de viscosidad a diferentes temperaturas y presión atmosférica mientras que las **Figuras 5.4** y **5.5** muestran las isobaras de viscosidad del crudo ligero y pesado, respectivamente.

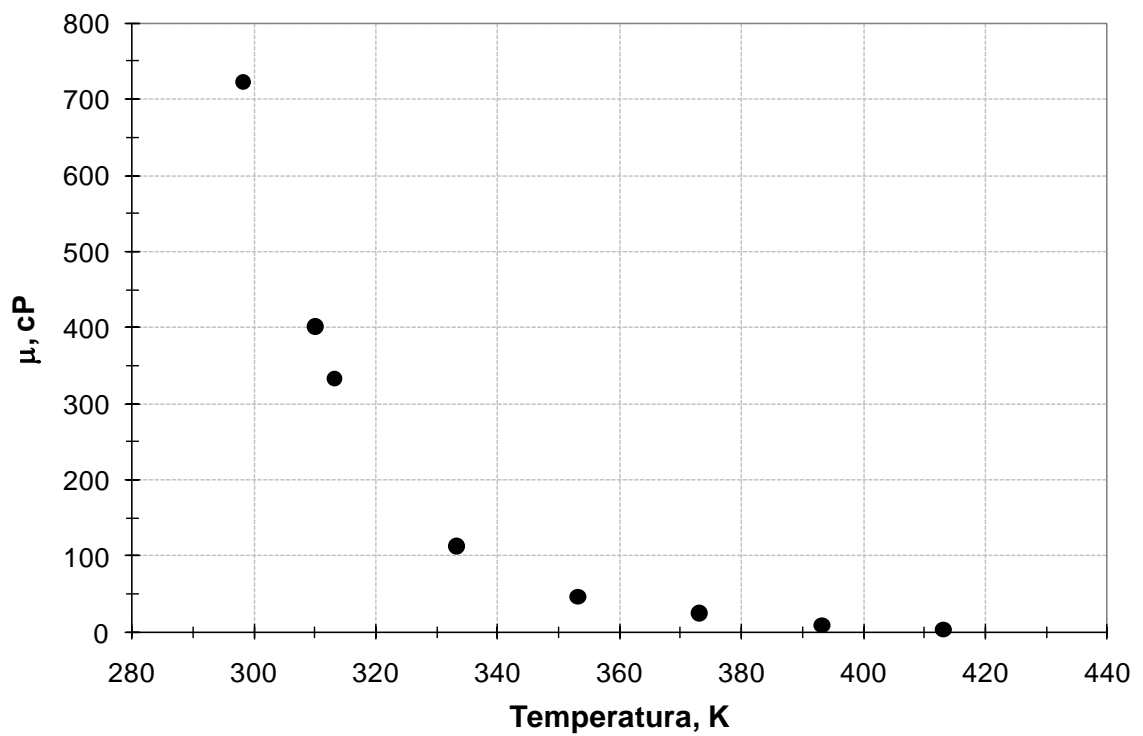
**Tabla 5.6.** Viscosidades obtenidas en el laboratorio con el viscosímetro electromagnético.

Aceite crudo	Temperatura K	Viscosidad cP
Ligero	298.5	4.587
	313.2	3.184
	333.2	2.109
	353.1	1.492
	373.1	1.106
	393.1	0.851
	413.1	0.681
	Pesado	298.2
310.0		401.402
313.2		333.287
333.2		113.186
353.2		46.415
373.1		24.348
393.2		8.625
413.2		3.494

Las **Figuras 5.4** y **5.5** muestran el comportamiento de la viscosidad para los sistemas de hidrocarburos probados para diferentes temperaturas y presión atmosférica, es posible observar una gran diferencia de los valores de viscosidad.



**Figura 5.4.** Isobara de viscosidad de crudo ligero a diferentes temperaturas.



**Figura 5.5.** Isobara de viscosidad de crudo pesado a diferentes temperaturas.

### 5.3.2. Análisis de la composición.

Mediante la técnica de cromatografía de gases se determinó la composición de los fluidos de yacimiento; se utilizó un cromatógrafo de gases de alta temperatura (marca HP, modelo 6890) para conocer la fracción pesada del aceite (C<sub>3</sub> hasta C<sub>30+</sub>). La **Tabla 5.7** muestra el análisis de la composición de los dos fluidos de yacimiento.

**Tabla 5.7.** Composición de los fluidos de yacimiento.

Componente	Crudo			
	Pesado		Ligero	
	% masa	Composición global % mol	% masa	% mol
C <sub>3</sub>	0.05	0.46	0.31	1.82
n-C <sub>4</sub>	0.13	0.95	0.98	4.33
n-C <sub>5</sub>	0.11	0.62	1.54	5.50
C <sub>6</sub>	0.52	2.72	2.24	6.92
C <sub>7</sub>	0.97	4.35	2.71	7.55
C <sub>8</sub>	1.61	6.06	2.70	6.25
C <sub>9</sub>	1.51	5.14	2.41	5.08
C <sub>10</sub>	0.72	2.23	2.73	5.23
C <sub>11</sub>	0.82	2.33	2.56	4.47
C <sub>12</sub>	0.75	1.94	2.69	4.30
C <sub>13</sub>	0.77	1.83	2.23	3.27
C <sub>14</sub>	0.71	1.55	1.89	2.56
C <sub>15</sub>	0.78	1.58	1.98	2.47
C <sub>16</sub>	0.58	1.09	1.81	2.10
C <sub>17</sub>	0.55	0.96	1.74	1.89
C <sub>18</sub>	0.49	0.81	1.74	1.78
C <sub>19</sub>	0.46	0.73	1.39	1.36
C <sub>20</sub>	0.30	0.45	1.60	1.49
C <sub>21</sub>	0.28	0.40	1.15	1.01
C <sub>22</sub>	0.29	0.39	1.27	1.07
C <sub>23</sub>	0.23	0.30	1.23	0.99
C <sub>24</sub>	0.22	0.27	1.11	0.86
C <sub>25</sub>	0.16	0.20	0.99	0.74
C <sub>26</sub>	0.14	0.17	0.93	0.66
C <sub>27</sub>	0.15	0.16	0.82	0.57
C <sub>28</sub>	0.17	0.18	0.89	0.59
C <sub>29</sub>	0.05	0.05	0.93	0.59
C <sub>30+</sub>	86.50	62.08	55.44	24.56

### 5.3.3. Contenido de asfaltenos.

Los asfaltenos fueron extraídos del crudo muerto por precipitación con n-heptano siguiendo el método ASTM D-3279-97. El contenido de asfaleno en el aceite crudo ligero fue de 0.41% masa, mientras que para el crudo pesado fue de 11.13 % masa.

### 5.3.4. Análisis SARA.

La cromatografía de líquidos de alta resolución permitió obtener el análisis SARA, mediante el cual se separó el aceite crudo en cuatro sub-fracciones: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos a partir de las diferencias de sus estructuras moleculares y su afinidad con diferentes tipos de disolventes.

La **Tabla 5.8** presenta los resultados del análisis SARA de los dos diferentes aceites crudos usados en este trabajo; a partir de esta información es posible conocer: (i) el contenido de asfaltenos en el aceite y (ii) una estimación de las propiedades de la capacidad de disolvente del remanente del aceite. El análisis SARA, así como la titulación con un hidrocarburo alifático (n-heptano o n-pentano) y la despresurización de una muestra representativa de fondo de pozo son usados para determinar la inestabilidad de los asfaltenos en un aceite crudo; el análisis SARA proporciona un parámetro denominado como IIC (Índice de Inestabilidad Coloidal). Se sabe que los saturados o parafinas tienen menor capacidad de dispersar a los asfaltenos; los aromáticos son mejores dispersantes de asfaltenos que las parafinas. Las resinas son las mejores en cuanto a su capacidad de dispersión a tal grado que son consideradas como agentes dispersantes (un producto que mejora la dispersión de una sustancia en un sistema coloidal) esenciales (Buckley, 1998). Además, es bien conocido que las resinas mantienen la estabilidad coloidal del aceite crudo mediante la dispersión de los asfaltenos en el resto de los constituyentes no polares del aceite; los mecanismos que causan estas interacciones son bien conocidos (Andersen y Speight, 2001), no así para la repercusión que tienen los asfaltenos en la estabilidad global del aceite, por lo que es necesario continuar el estudio de los asfaltenos en diferentes condiciones para entender tales interacciones.

**Tabla 5.8.** Análisis SARA de los aceites crudos en estudio.

Crudo	Composición, % masa			
	Saturados	Aromático	Resinas	Asfaltenos
Ligero	54.80	23.57	21.21	0.41
Pesado	5.87	41.15	41.84	11.13

Para determinar si un aceite crudo es estable o inestable con respecto a la precipitación de asfaltenos, en primer lugar se debe realizar el análisis de **Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, SARA**, con el resultado se determina el Índice de Inestabilidad Coloidal, **CII**: cuando **CII < 1**, nos indica que el aceite es **ESTABLE** y cuando **CII > 1**, nos indica que el aceite es **INESTABLE**.

El resultado del análisis SARA para el aceite crudo ligero indica que el contenido de asfaltenos es bajo, pero el CII es de 1.233, por lo que se trata de un aceite inestable, indicando que el ambiente desfavorable (Saturados+Asfaltenos) es mayor al del ambiente favorable (Aromáticos+Resinas). Por su parte, el CII para el aceite crudo pesado es menor a 1.0 lo que significa que este aceite es estable, lo cual indica que la cantidad de los elementos no favorables (Saturados+Asfaltenos) es menor que los elementos favorables (Aromáticos+Resinas). Sin embargo, lo anterior no



significa que estos aceites no sean propensos a precipitar asfaltenos en el yacimiento.

Una prueba adicional para los aceites crudos fue la que se realizó para determinar el contenido de parafinas cristalizables en el aceite; se encontró que para el crudo ligero el contenido de parafinas cristalizables fue de 6.13% masa, mientras que para el crudo pesado fue de 4.59% masa.

### **5.3.5. Número ácido y básico.**

Entre las diversas características que definen la naturaleza de un aceite se encuentran el número ácido y el número básico. Un hecho importante para considerar es que estos parámetros definen algunas de las interacciones que existen entre el aceite, la salmuera y la roca. Se determinó que el crudo ligero presenta un número ácido (mg KOH/g) de 0.24 y un número básico (mg KOH/g) de 0.38, mientras que para el crudo pesado presenta valores de 0.24 y 4.04 para el número ácido y básico, respectivamente.

### **5.4. Mediciones del ángulo de contacto en sistemas roca-fluido.**

Usando un sistema de medición completamente automático llamado KRÜSS G10 se midieron ángulos de contacto (interiores) de gotas de fluido en rocas de superficie pulida homogénea (caliza Bedford) y heterogénea (dolomía) como una función del tiempo y como un método de medición de la mojabilidad. Las placas de rocas fueron cortadas de un núcleo sintético de Caliza Bedford y de una formación natural de dolomía que proviene de la región sur de México; así mismo fueron pulidas por un aparato especial para obtener una superficie lisa. Seis etapas básicas fueron hechas como prototipos modelo para la evaluación de productos químicos/tenso-activos en el cambio de la mojabilidad de la roca.

Para llevar a cabo la medición de los ángulos de contacto se hicieron dos tipos de prueba que por convención en este trabajo se denominaran fase en aire y fase inmersa en líquido de prueba (salmuera o producto químico), en la fase en aire se coloca el mineral con la cara pulida hacia arriba en el portamuestra del instrumento medidor y se alinea con el objetivo del goniómetro; se carga la microjeringa con uno de los líquidos de prueba, se ubica lo más cerca del mineral; con la perilla de la jeringa se produce una burbuja la cual se deja caer con el objetivo de que contacte la superficie mineral. Por otra parte, en la fase inmersa, se introduce el mineral a ensayar con la cara pulida hacia arriba en la celda, posteriormente esta se llena con líquido de prueba, el sistema se alinea con el objetivo del goniómetro. Se carga la microjeringa con aceite crudo ligero o con aceite crudo pesado y se ubica lo más próxima a la superficie del mineral. Se produce una burbuja casi igual al diámetro externo de la aguja, esta se coloca en contacto con la superficie del mineral presionándola hacia abajo hasta que la burbuja sufra una pequeña deformación. Por último, se retira lentamente la microjeringa, evitando que la burbuja se desprenda de la superficie sólida.

Los ángulos de contacto medidos a través del instrumento de medición KRÜSS G10 arrojan resultados en forma de gráficos, tabulaciones, imágenes, videos; tales resultados nos ayudarán a interpretar el fenómeno de mojabilidad provocado por productos químicos/tenso - activos sobre superficies lisas minerales.

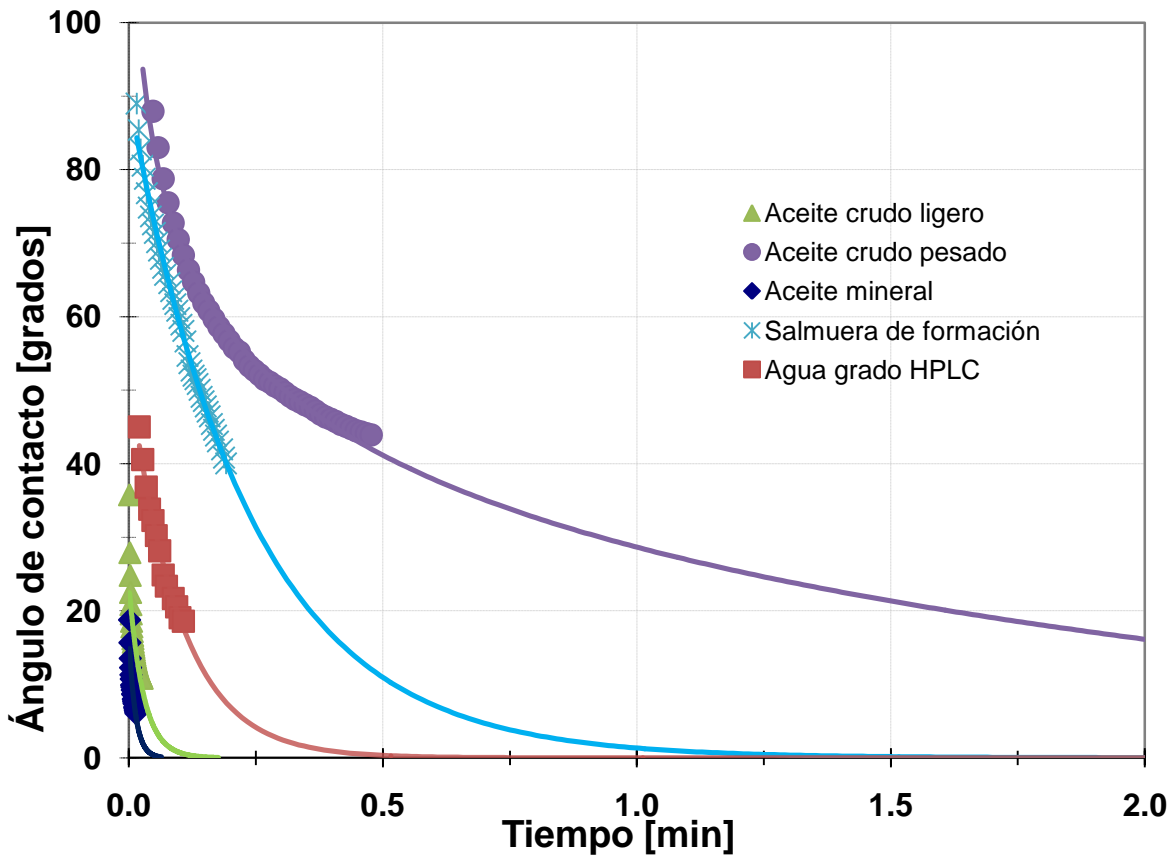
#### **5.4.1. Ángulo de contacto en la interfase sólido-líquido-gas**

##### **5.4.1.1. Placas limpias de caliza Bedford**

Se determinaron los ángulos de contacto de una gota de diferentes fluidos de prueba (agua grado HPLC, aceite crudo ligero, aceite crudo pesado, salmuera de formación y aceite mineral) depositadas sobre placas de roca caliza Bedford limpias y secas (de 2cmx2cm, 3cmx3cm, 0.8cmx0.8cm de lado) en función del tiempo. La **Figura 5.6** muestra el comportamiento del ángulo de contacto de las pequeñas gotas de fluido en función del tiempo. El valor más representativo del ángulo de contacto es tomado después de un tiempo de 2 minutos; se observó que al transcurrir este tiempo es cuando, en la mayoría de los experimentos, las gotas se estabilizan. Cabe mencionar que se hizo una extrapolación que representara el comportamiento asintótico (estabilización del ángulo) del ángulo de contacto a causa de que el aparato de medición en algunas ocasiones, por su resolución, no tenía precisión para realizar la toma de mediciones. Esto es porque el sistema de medición es muy sensible a los cambios del nivel de luz dentro del laboratorio y al pixelaje que usa la tarjeta de video. Lo anterior se puede observar en la **Figura 5.6** (y en las subsecuentes figuras) ya que las marcas (triángulos, círculos, cuadros, rombos, etc.) de los resultados obtenidos representan las mediciones realizadas por el aparato, mientras que las líneas del mismo color de cada marca indican las curvas extrapoladas que arrojan el valor del ángulo más estable.

Como lo que se determinó es el grado de mojabilidad de la roca, en este trabajo y en específico en las siguientes secciones que se refieran a los ángulos de contacto en la interfase sólido-líquido-gas se consideró que cuando  $0^\circ \leq \theta < 70^\circ$  la roca es mojada por el líquido que se prueba sobre la superficie de esta, para  $71^\circ < \theta < 120^\circ$  la roca presenta una mojabilidad intermedia, y para  $121 < \theta \leq 180^\circ$  la roca no es mojada por el líquido que se prueba sobre la superficie de esta.

Además de esto se consideran condiciones de  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  atmosférica para todos los experimentos realizados y estas son:  $T = 25^\circ\text{C}$  y  $P_{\text{atm}}$ .



**Figura 5.6.** Ángulos de contacto en superficies pulidas de caliza Bedford limpias y secas.

A partir de la **Figura 5.6** es posible observar que la superficie de la roca ( $\text{CaCO}_3$ , 97.3%) presenta afinidad tanto al aceite como al agua, en mayor o menor magnitud y que esto depende de las propiedades físicas de cada fluido y de las propiedades de la roca; presentando ángulos de contacto  $< 20^\circ$ .

Para ayudar en la comprensión del fenómeno estudiado, en las secciones correspondientes a la medición del ángulo de contacto en la interfase sólido-líquido-gas se presentarán enseguida de cada gráfica las fotografías de los experimentos realizados (**Imagen 5.1**) en el siguiente orden: en la primera columna se tendrá el nombre del fluido usado; en la siguiente columna se muestran las gotas en el tiempo cero, la tercera columna es un tiempo indeterminado y no se define pues el tiempo estándar de estabilización de las gotas se tomó de 2 minutos y, por ejemplo, las gotas de aceite crudo ligero y de aceite mineral se esparcían en un tiempo no mayor a los 15 segundos (ver **Figura 5.6**) desapareciendo en este tiempo y presentando un ángulo de  $0^\circ$ ; por último, la columna final muestra la imagen del ángulo de contacto después de que han pasado 2 minutos.

	t = 0 min		t = 2 min
Aceite crudo ligero			
Aceite crudo pesado			
Aceite mineral			
Agua grado HPLC			
Salmuera de formación			

Imagen 5.1. Ángulos de contacto de los cinco fluidos de prueba en caliza Bedford en función del tiempo, desde t = 0 min hasta t = 2 min.

Existe un cambio en el ángulo de contacto conforme avanza el tiempo, es decir, existe una rapidez de esparcimiento del líquido sobre la superficie mineral.

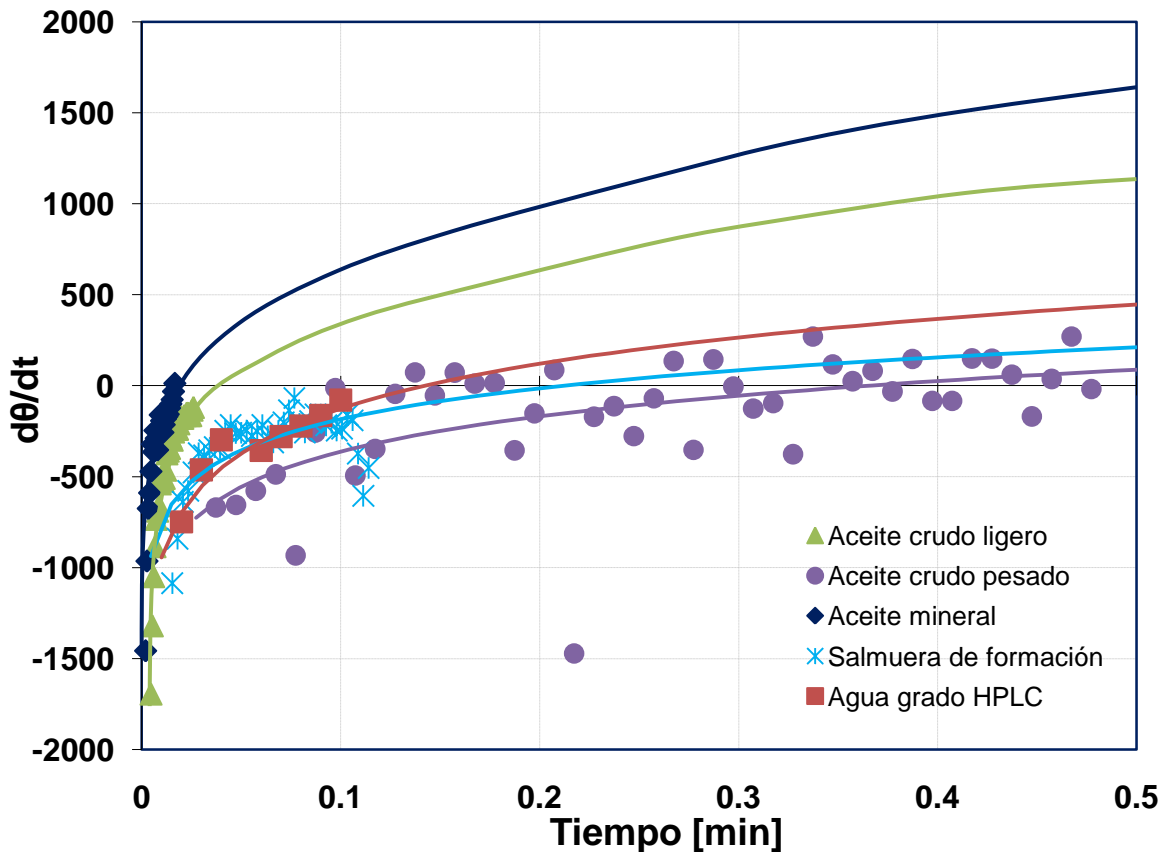


Figura 5.7. Rapidez de esparcimiento de los fluidos sobre la superficie pulida de roca de Caliza Bedford.

Para saber cómo se comporta este cambio mediante la rapidez de esparcimiento se obtuvo la derivada del ángulo de contacto con respecto al tiempo. La Figura 5.7 muestra el comportamiento de la rapidez de esparcimiento de las pequeñas gotas de fluido cuando se ponen en contacto con la superficie de la roca. Para obtener los valores de  $d\theta/dt$  se utilizó el

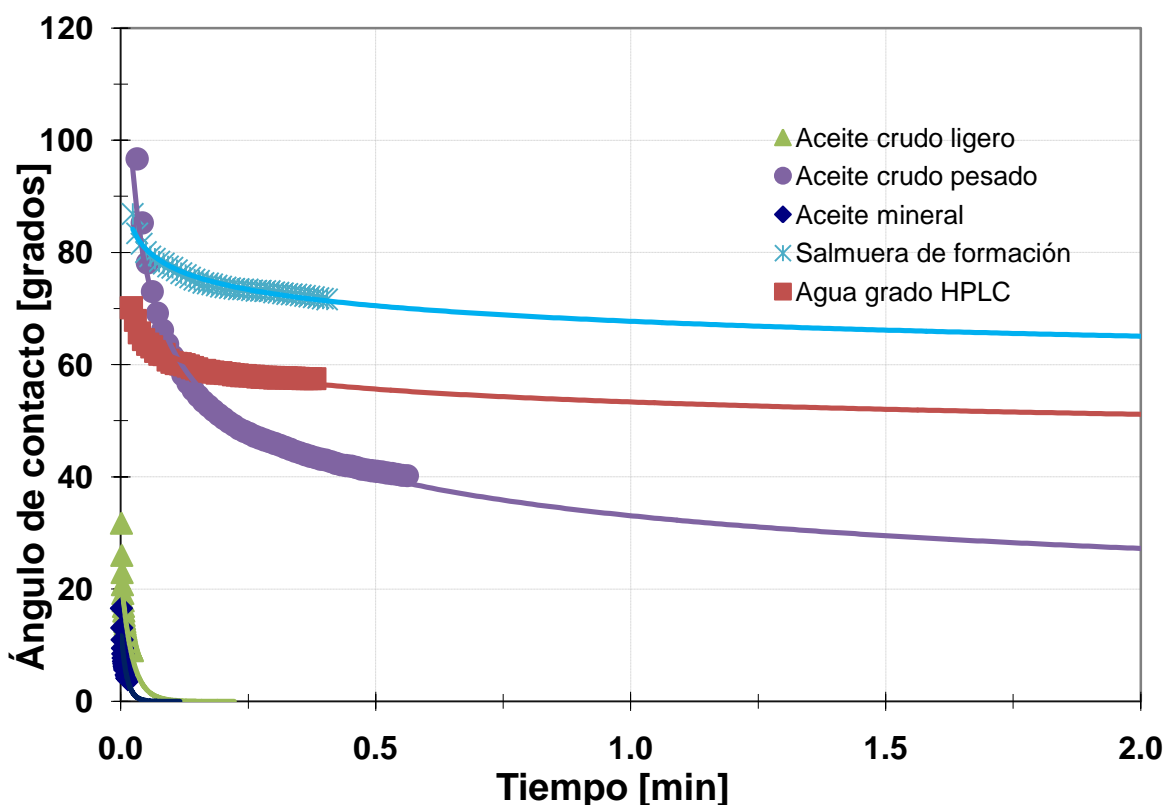
método numérico de “diferencias hacia adelante” que consiste básicamente en lo siguiente (Ecuación 5.1):

$$\frac{df(x)}{dx} \approx \left(\frac{2x-x_0-x_1-2h}{2h^2}\right)f(x_0) + \left(\frac{2x_0-4x+2x_1+2h}{2h^2}\right)f(x_1) + \left(\frac{2x-x_0-x_1}{2h^2}\right)f(x_2) \dots\dots(5.1)$$

A partir de esta figura es notorio que la rapidez de esparcimiento (derivada  $d\theta/dt$ ), esto es, la velocidad con la que se extiende la gota de fluido sobre la superficie de la roca es mayor en el aceite mineral, mientras que la menor rapidez la presenta el aceite crudo pesado; lo que es congruente con los datos graficados de la **Figura 5.6** demostrando hasta el momento que la roca es mojada en mayor o menor medida tanto por el agua como por el aceite.

#### 5.4.1.2. Placas limpias de dolomía




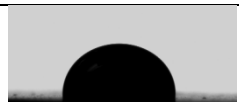








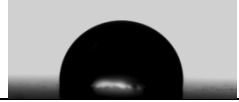


El mismo procedimiento se realizó para placas pulidas de roca dolomía limpia de la formación productora (de 2cmx2cm, 3cmx3cm, 0.8cmx0.8cm por lado). En la **Figura 5.8** se pueden observar los ángulos de contacto de gotas de fluido sobre la roca en función del tiempo.



**Figura 5.8.** Ángulos de contacto en superficies pulidas de dolomía limpias y secas.

En la **Figura 5.8** y apoyándonos en la **Imagen 5.2** se observa que la superficie de la roca dolomía ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , 99%) presenta afinidad tanto al aceite como al agua, en mayor o menor magnitud, dependiendo de las propiedades físicas de cada fluido y de las propiedades de la roca; presentando ángulos de contacto  $< 70^\circ$ ; sin embargo, este tipo de roca tiende a ser un poco más mojada por

aceite, debido a que los ángulos de contacto de las gotas de los aceites son  $< 30^\circ$ . Como se puede observar, en esta roca la composición y geometría del espacio poroso juegan el rol más importante en la determinación de la mojabilidad pues son los mismos fluidos usados en el caso de la roca de caliza Bedford.

	t = 0 seg		t = 120 seg
<b>Aceite crudo ligero</b>			
<b>Aceite crudo pesado</b>			
<b>Aceite mineral</b>			
<b>Agua grado HPLC</b>			
<b>Salmuera de formación</b>			

**Imagen 5.2.** Ángulos de contacto de los cinco fluidos de prueba sobre dolomía en función del tiempo, desde  $t = 0$  min hasta  $t = 2$  min.

Es notorio que la rapidez de esparcimiento, es mayor en el aceite mineral mientras que la menor rapidez la presenta la salmuera de formación lo que nos dice que el cambio de la rapidez con el tiempo está bien representada por la derivada (derivada  $d\theta/dt$ ) (**Figura 5.9**) y que se puede suponer que esta rapidez en conjunto con la mojabilidad de una roca dependen en su mayoría de las fuerzas capilares, del tipo de roca (composición mineralógica), y de la composición del aceite (densidad, viscosidad, número ácido, número básico).

Por lo tanto, al igual que en el caso de la Caliza Bedford, los ángulos de contacto medidos a temperatura y presión de cuarto dependen de las características de adsorción de los componentes orgánicos sobre una superficie mineral en el caso de los aceites, y de las características de concentración de la sal en el caso de la salmuera de formación y del agua grado HPLC; y por otra parte, para que una roca tenga mayor afinidad por uno u otro fluido el contenido mineral de una roca así como su geometría porosa juegan un rol muy importante.

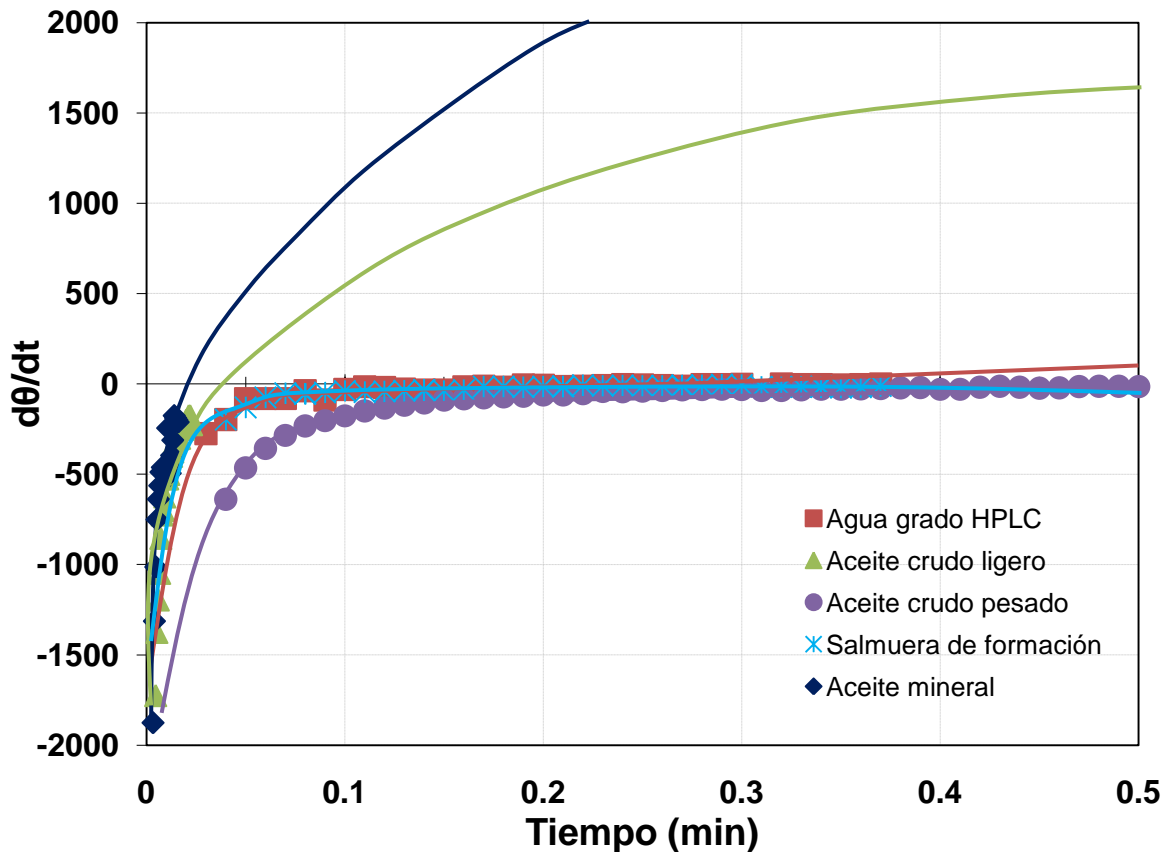
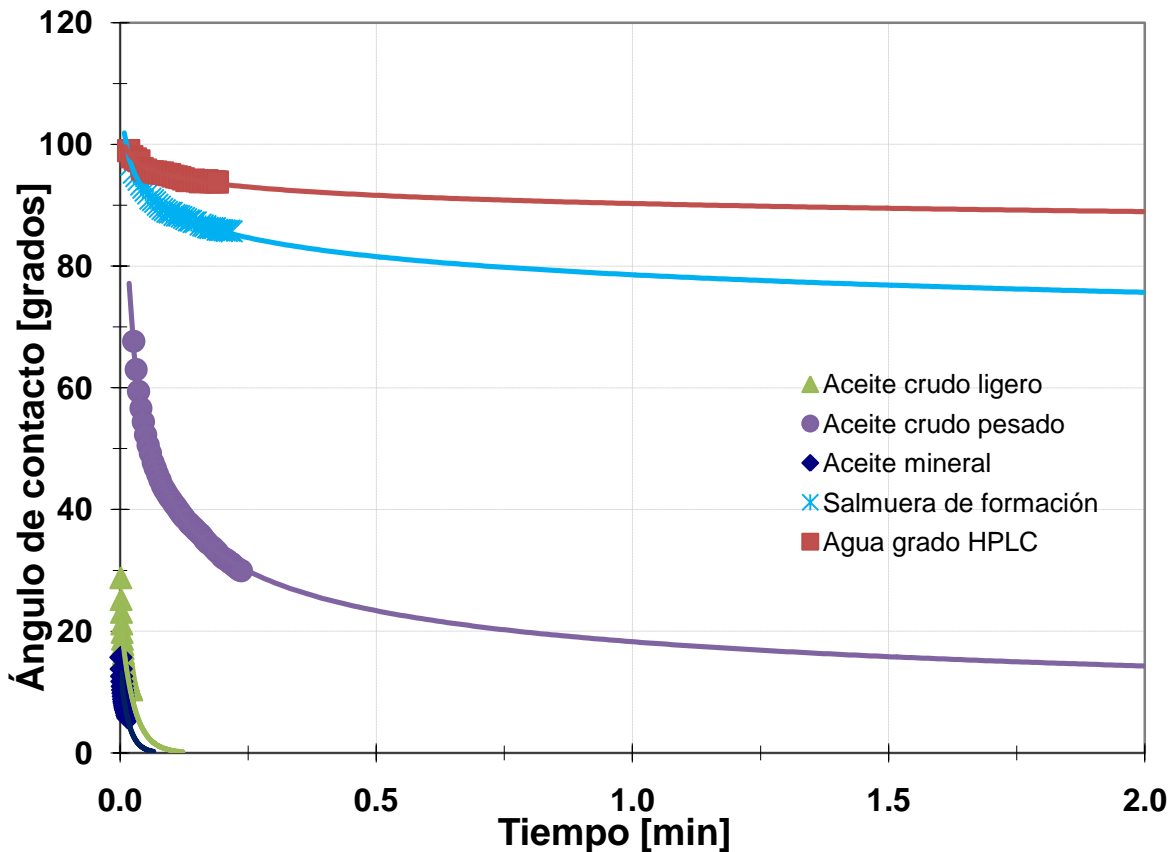


Figura 5.9. Rapidez de esparcimiento de los fluidos sobre la superficie pulida de roca de dolomía.

#### 5.4.1.3. Placas de caliza Bedford saturadas con crudo ligero a $p=2500 \text{ lb/pg}^2$ y $T=95^\circ\text{C}$

Después de la etapa anterior, y como una segunda etapa, placas limpias (Caliza Bedford y Dolomía de formación productora) fueron saturadas con aceite crudo ligero a  $p=2500 \text{ lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  ( $p = 2500 \text{ psi}$  y  $95^\circ\text{C}$ ) por al menos 24 hrs con la finalidad de observar el cambio de mojabilidad provocado por el fluido que satura a la roca. Se sacaron del contenedor y se dejaron escurrir por cinco minutos. Se eligió al aceite crudo ligero para saturar las rocas debido a que es el aceite de la formación en estudio. También se midió el ángulo de contacto en la fase aire de una gota de diferentes fluidos de prueba (agua grado HPLC, aceite crudo ligero, aceite crudo pesado, salmuera de formación, y aceite mineral). Los resultados de las pruebas de medición del ángulo de contacto son mostrados en las Figuras 5.10 y 5.11 para la Caliza Bedford y la Dolomía de formación (saturadas), respectivamente.








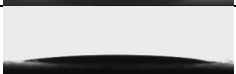
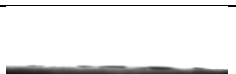

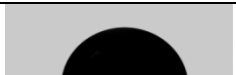






**Figura 5.10.** Ángulos de contacto en superficies pulidas de caliza Bedford saturada a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$ .

En la **Figura 5.10** se puede observar que los aceites mojan en mayor medida a la roca de caliza Bedford. Una característica importante que avala lo anterior es que los aceites continúan presentando ángulos de contacto muy bajos aproximadamente  $17^\circ$  para el aceite crudo pesado y  $0^\circ$  para el aceite crudo ligero y para el aceite mineral. Por lo anterior, la capa que forma el aceite crudo ligero sobre la superficie de la roca hace que los componentes polares de los aceites tengan una mayor adsorción y se esparzan fácilmente sobre la superficie de la roca, al mismo tiempo que ocupan la mayor parte de los poros de la superficie debido a que el diámetro capilar es grande. Otro factor a considerar es el número ácido y básico en el caso de los dos aceites crudos; el número ácido es el mismo ( $0.24\text{ mg KOH/g}$ ) para ambos casos, pero el número básico aumenta casi cuatro veces en el aceite crudo pesado ( $0.38\text{ mg KOH/g}$  para el aceite crudo ligero y  $4.04\text{ mg KOH/g}$  para el aceite pesado) esto es un factor que se refleja en los valores de la densidad y la viscosidad del mismo, haciendo más lenta su rapidez de esparcimiento, pero más fuerte la adsorción de sus componentes polares sobre la superficie de la roca. Por otro lado, el ángulo de contacto para el aceite crudo ligero como para el aceite mineral no experimenta un cambio considerable tanto en la roca saturada como en la roca limpia (con ángulos de contacto de  $0^\circ$ ) y esto es propiciado en gran parte también a las características de densidad y viscosidad de estos aceites, por las fuerzas capilares involucradas y porque la geometría del diámetro de poro es grande por lo que el aceite se adsorbe rápidamente y no se esparce tanto. Esto se puede comprobar observando la **Figura 5.10** y comparándola con la **Imagen 5.3** ya que los ángulos de contacto para el agua grado HPLC y la salmuera de



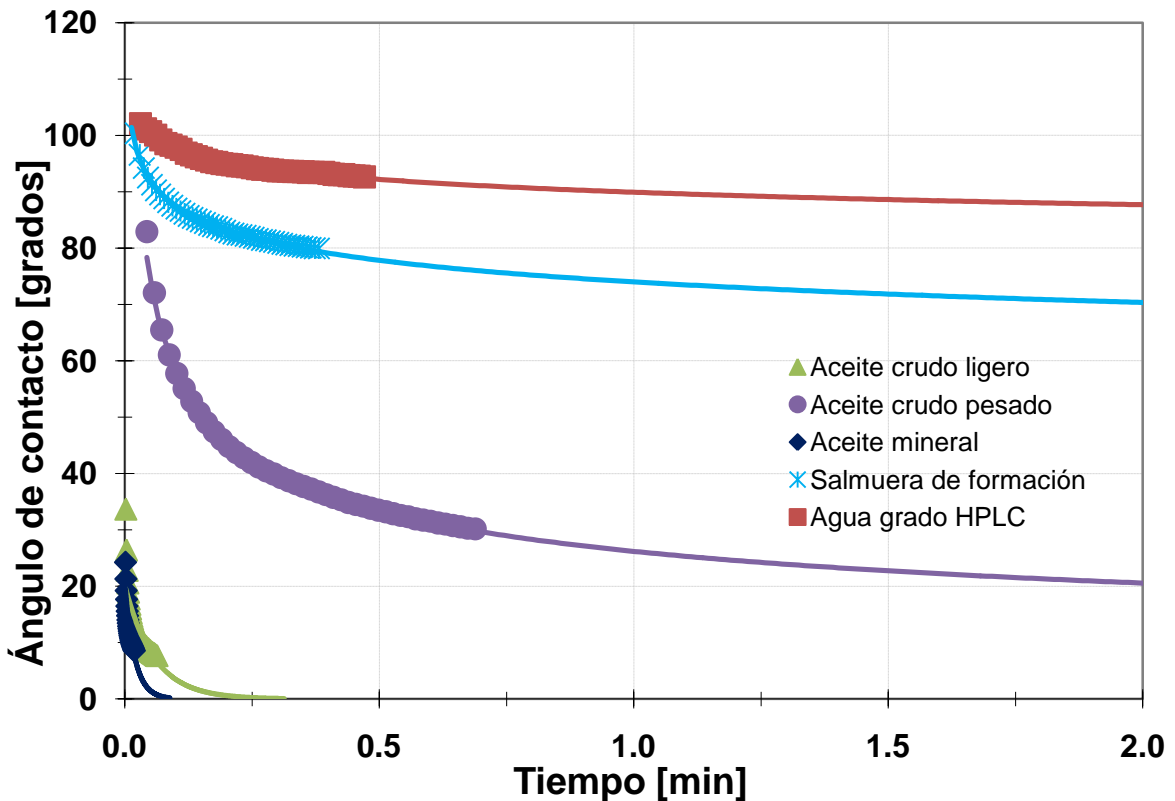
formación son mayores a  $75^\circ$ , lo que demuestra que la roca de Caliza Bedford tiene menor afinidad al agua.

	t = 0 seg		t = 120 seg
<b>Aceite crudo ligero</b>			
<b>Aceite crudo pesado</b>			
<b>Aceite mineral</b>			
<b>Agua grado HPLC</b>			
<b>Salmuera de formación</b>			

**Imagen 5.3.** Ángulos de contacto de los cinco fluidos de prueba sobre caliza Bedford en función del tiempo, desde  $t = 0$  min hasta  $t = 2$  min.















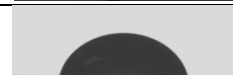
#### **5.4.1.4. Placas de dolomía saturadas con crudo ligero a $p=2500\text{lbs/pg}^2$ y $T=95^\circ\text{C}$**

En cuanto a la roca dolomía de formación (saturada), como se mencionó al inicio de esta sección, se llevó a cabo un procedimiento semejante en el proceso de tratamiento de la roca y se midió el ángulo de contacto en la fase aire de una gota de diferentes fluidos de prueba (agua grado HPLC, aceite crudo ligero, aceite crudo pesado, salmuera de formación, y aceite mineral) sobre la superficie mineral tratada. Los resultados obtenidos son mostrados en la **Figura 5.11** y se apoyan con la **Imagen 5.4**.



**Figura 5.11.** Ángulos de contacto en superficies pulidas de dolomía saturada a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$ .

Nuevamente se puede ver que los aceites mojan en mayor medida a la roca dolomía. Arrojando resultados muy similares a los observados en la caliza Bedford tratada (considerando un margen de error de  $\pm 5^\circ$  en la medición directa del instrumento), mostrando ángulos de contacto  $< 22^\circ$  para los aceites y ángulos  $> 70$  grados para el agua grado HPLC y la salmuera de formación. Sin embargo, el aceite crudo pesado se esparce un poco menos que en la caliza Bedford tratada pues la geometría del tamaño capilar de la dolomía tratada es más pequeña, además de considerar las propiedades físicas de este fluido; aunque este aceite sigue presentando mayor adsorción de componentes polares sobre la superficie de la roca dolomía. En lo que se refiere al aceite crudo ligero y al aceite mineral, se pudo observar que la rapidez de esparcimiento tiene que ver con el tamaño del diámetro del poro, y aunque en la **Figura 5.11** se ven ángulos de contacto similares a los obtenidos en la caliza Bedford tratada (**Figura 5.10**), el esparcimiento es mucho mayor en la dolomía que en la caliza Bedford tratada (aproximadamente en el orden de 5 veces); comprobando así que las fuerzas capilares tienen correspondencia con el diámetro del poro. En el caso del agua grado HPLC y la salmuera de formación, ambos presentan valores del ángulo de contacto ( $\pm 5^\circ$ ) similares a los vistos en la caliza Bedford tratada mostrando, por lo tanto, que también la dolomía tratada es menos afín al agua.

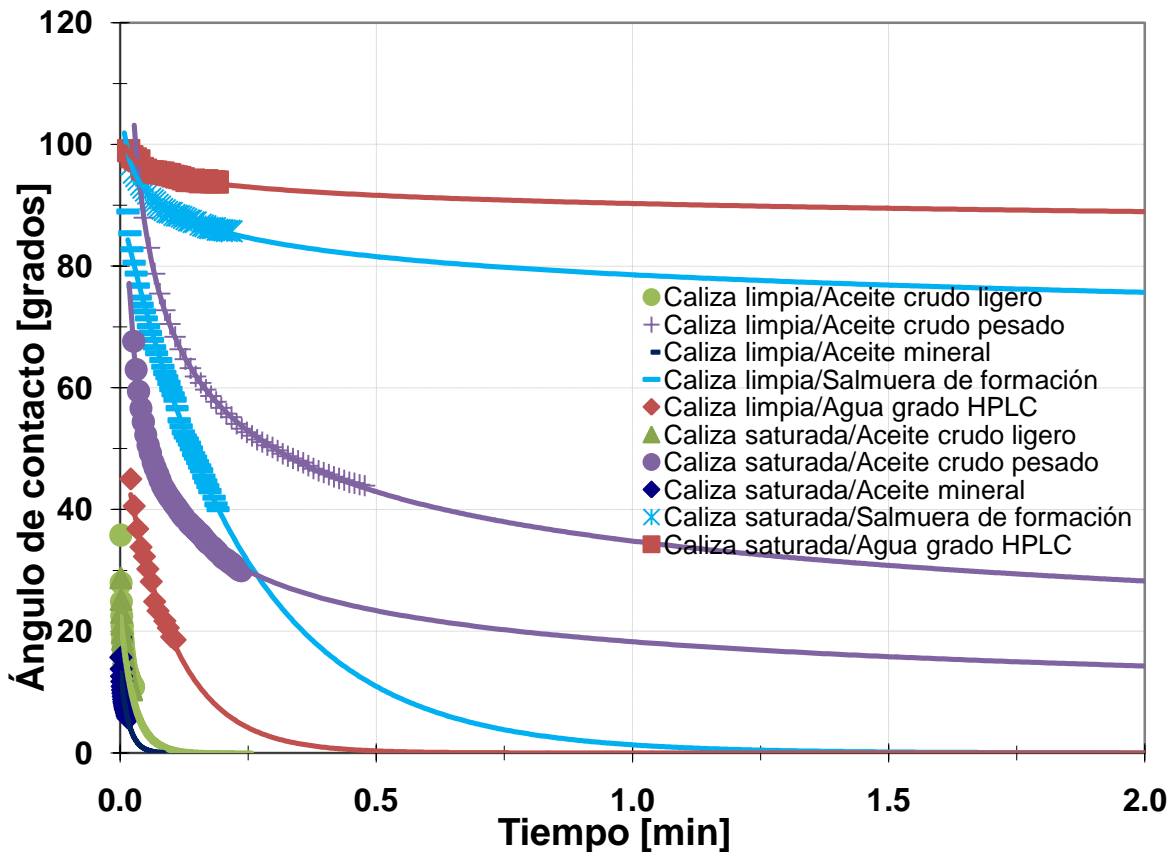
	t = 0 seg		t = 120 seg
<b>Aceite crudo ligero</b>			
<b>Aceite crudo pesado</b>			
<b>Aceite mineral</b>			
<b>Agua grado HPLC</b>			
<b>Salmuera de formación</b>			

**Imagen 5.4.** Ángulos de contacto de los cinco fluidos de prueba sobre dolomía en función del tiempo, desde t = 0 min hasta t = 2 min.

#### **5.4.1.5. Comparación del ángulo de contacto de placas limpias y saturadas con aceite crudo ligero a $p=2500\text{lbs/pg}^2$ y $T=95^\circ\text{C}$ .**

En la siguiente figura (**Figura 5.12**) se hace una comparación del comportamiento de cada uno de los ángulos de contacto en función del tiempo sobre la roca caliza Bedford limpia y saturada (a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$ ), se puede ver cómo el ángulo que forma cada fluido con la superficie porosa cambia dependiendo de si la roca está tratada o no. En las rocas sin tratamiento (limpias) todos los fluidos se adsorben sobre la roca formando ángulos de cero grados con excepción del aceite crudo ligero que presenta un ángulo de  $17^\circ$ ; el tiempo en el que se adsorben varía en relación al tipo de fluido probado sobre la superficie. En las rocas saturadas a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  los aceites ligeros no experimentan cambios significativos manteniéndose en  $0^\circ$ ; mientras que, la gota de aceite crudo pesado aumenta su ángulo pero sigue siendo bajo (pasa de  $17^\circ$  a  $30^\circ$ ); en lo que se refiere a las gotas de agua grado HPLC y de la salmuera de formación sus ángulos cambian drásticamente ( $88^\circ$  y  $76^\circ$  respectivamente).

Las rocas saturadas con aceite ligero a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  siguen teniendo afinidad por las gotas de este mismo aceite y por el aceite mineral que presenta una viscosidad y densidad parecida. El aceite pesado disminuye su afinidad pero la roca sigue siendo mojable por este. Mientras que, tanto el agua grado HPLC como la salmuera de formación hacen que la roca cambie de un estado mojable por agua a un estado de mojabilidad intermedia. De aquí que, el tratamiento que se le dio a la roca influyó sobre las gotas de agua y salmuera principalmente.



**Figura 5.12.** Comparación de los ángulos de contacto en superficies pulidas de caliza Bedford limpia y saturada.

La comparación que se hizo para la roca dolomía limpia y saturada a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  se puede apreciar en la **Figura 5.13**; el principal cambio de esta roca es el tamaño del poro que es mucho menor que el de la roca caliza Bedford, además de su composición. Esto influye, como se puede ver en esta figura, en el ángulo de contacto de las gotas de los fluidos excepto las del aceite mineral y del aceite crudo ligero. Un cambio que se pudo ver, y que en estas figuras y en las imágenes anteriores no se ha podido ver, es que las gotas tanto de aceite mineral como de crudo ligero se esparcieron en un mayor diámetro en comparación con las gotas depositadas en la caliza Bedford, sin embargo, los ángulos de las gotas de estos fluidos siempre fueron de  $0^\circ$  aunque la roca estuviera tratada o no. En lo que respecta a los otros fluidos, el crudo pesado no cambia mucho pues en la dolomía limpia este fluido presenta un ángulo de  $20^\circ$  y de  $27^\circ$  para la dolomía saturada; esto parece ser porque el aceite es muy viscoso y forma una capa muy gruesa sobre la superficie porosa, lo que hace que tarde más tiempo en esparcirse y adsorberse. Las gotas de agua grado HPLC y de salmuera de formación no se estabilizan en cero grados en la dolomía limpia sino que en  $52^\circ$  y  $67^\circ$  respectivamente, en un principio esto se debe a la geometría porosa de esta roca. Posteriormente, con la roca tratada los ángulos aumentan en  $88^\circ$  y  $72^\circ$  respectivamente. Como podemos ver para el agua grado HPLC su ángulo aumenta más que el de la salmuera (esto pasa también en la roca de caliza Bedford); esto se debe posiblemente a dos cosas: la primera es que la roca está saturada con crudo ligero lo que hace que la roca cambie su mojabilidad y sea más mojable al aceite que al agua y, la segunda es porque las sales de la

salmuera reaccionan con ciertos componentes que hacen que el ángulo de contacto de la gota no aumente tanto como si estuviera libre de sales tal como es el caso del agua HPLC.

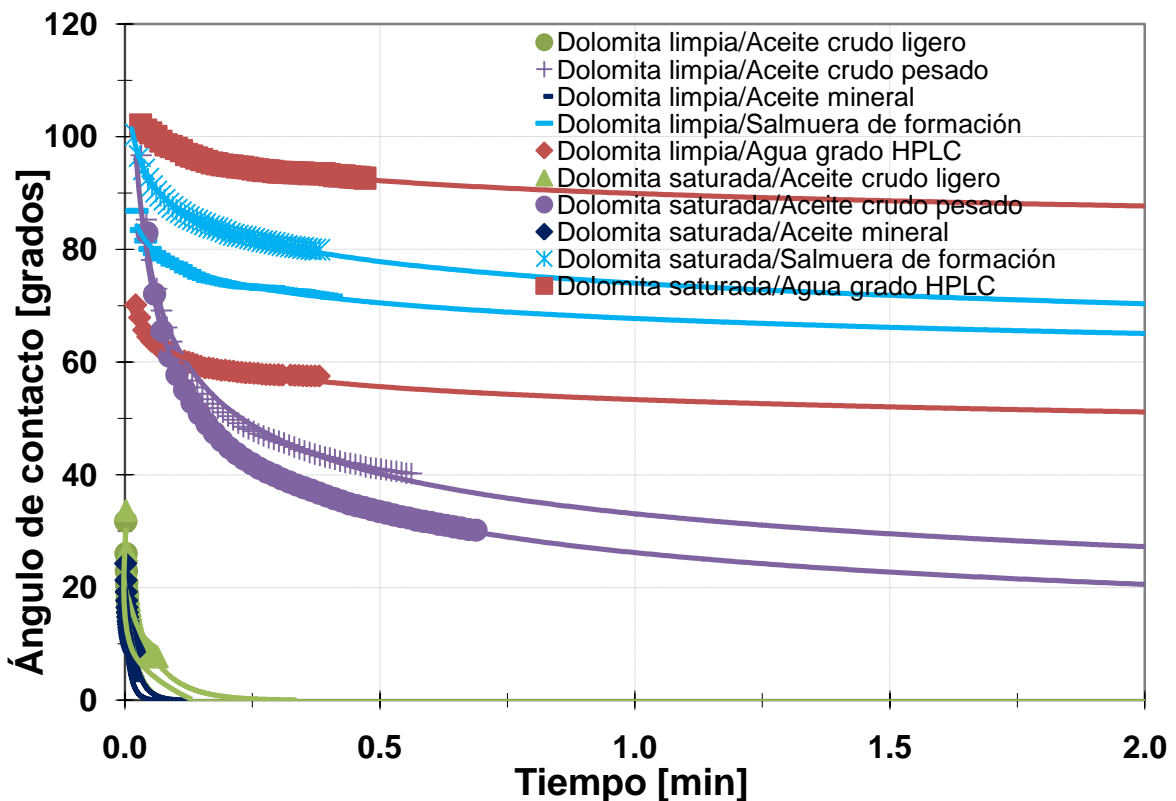


Figura 5.13. Comparación de los ángulos de contacto en superficies pulidas de dolomita limpia y saturada.

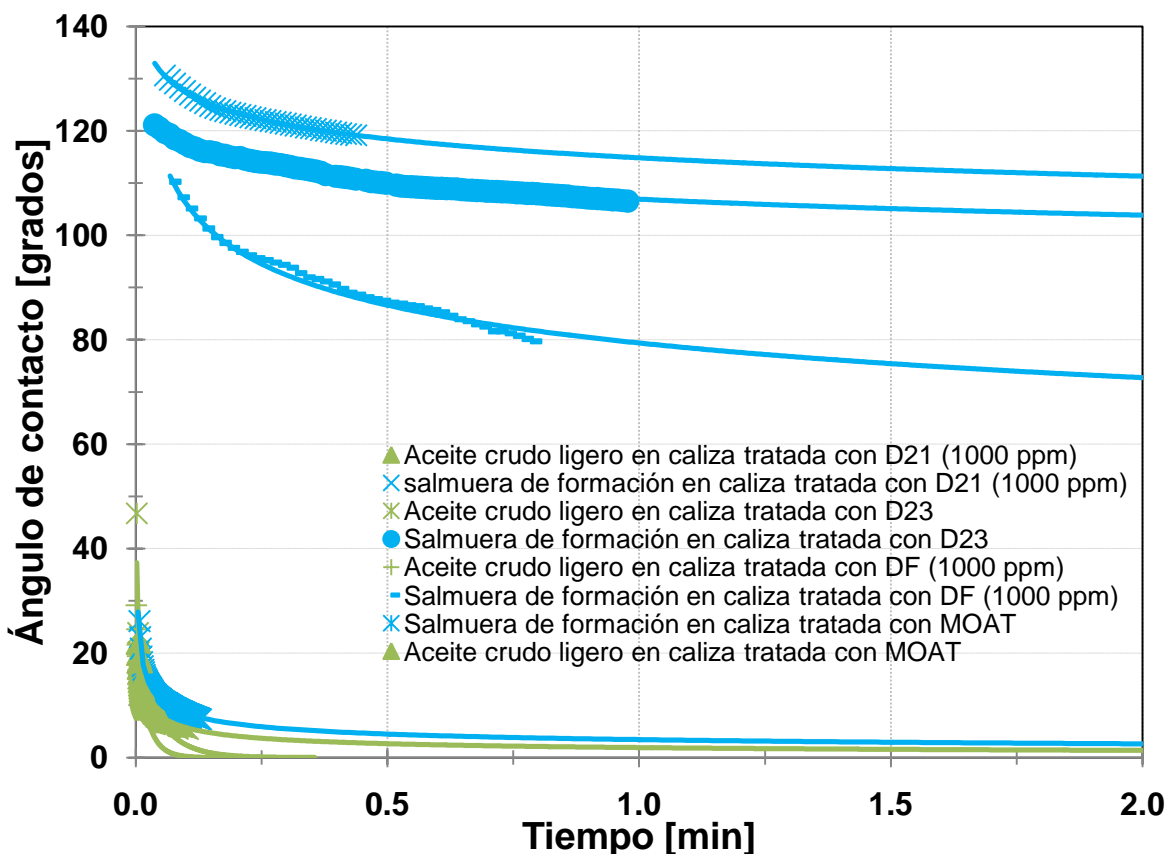
#### 5.4.1.6. Placas de caliza Bedford tratadas con productos químicos (DF, D21, D23 y MOAT).

En esta etapa las rocas de caliza Bedford y dolomita de formación recibieron un tratamiento con varios productos químicos tenso-activos (DF, D21, D23, y MOAT) a 2 diferentes concentraciones (1000 y 10000 ppm de producto químico) antes de llevar a cabo las mediciones. El ángulo de contacto medido sólo fue determinado con dos fluidos: el aceite crudo ligero y la salmuera de formación; pues son los fluidos representativos de la formación en estudio. Cabe mencionar que en las dos etapas anteriores se utilizaron otros tres fluidos (agua grado HPLC, aceite mineral, y aceite crudo pesado) para usarlos como modelos de referencia en la determinación del tipo de mojabilidad de la roca.

El tratamiento de las rocas consistió en introducir las perfectamente limpias y secas dentro de un vial que contenía el producto tenso-activo, se les dejó añejar por un periodo de 24 horas, posteriormente fueron secadas en un horno de vacío a 100 °C. Esto con la finalidad de que el producto químico tenso-activo se adsorbiera sobre la superficie mineral. Esta etapa se hizo en la interfase sólido-líquido-gas. El objetivo que tienen estos tenso-activos es el de reducir o aumentar la tensión superficial entre el agua y el aire para convertir a la roca a un estado más mojable o menos mojable al agua. Las Figuras 5.14 a

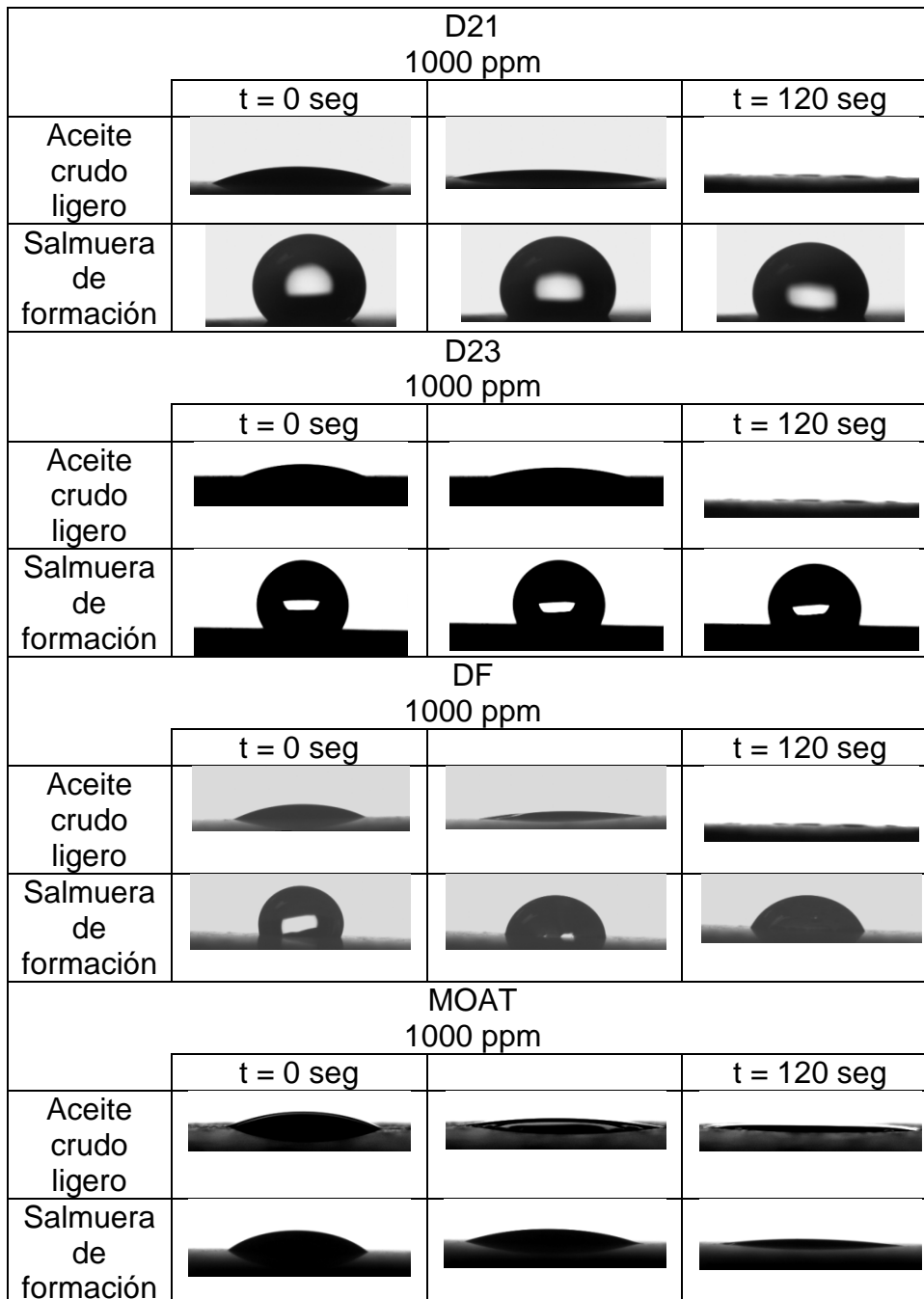
la 5.15 muestran los resultados obtenidos del análisis de los ángulos de contacto que produjeron los dos fluidos utilizados sobre las rocas tratadas con productos químicos tenso-activos.

#### 5.4.1.6.1. Concentración de 1000 ppm



**Figura 5.14.** Ángulos de contacto en superficies pulidas de caliza Bedford tratada con productos químicos tenso-activos a una concentración de 1000 ppm.

Como se puede observar en la **Figura 5.14** el aceite crudo ligero sigue sin experimentar cambio considerable en su ángulo de contacto ( $0^\circ$ ) cuando se trata la caliza con producto químico D21. Como se ha venido diciendo, esto es debido a sus propiedades de densidad y viscosidad y sobre todo a que el ángulo de contacto está siendo medido en una interfase sólido-líquido-gas pues de este modo casi cualquier aceite moja una superficie de caliza; además de que estudios previos han demostrado que la caliza cuenta con una carga positiva y tiende a unirse con los componentes ácidos del aceite crudo por lo que la afinidad entre aceite y roca caliza es muy fuerte. Así que, podemos deducir que cuando el ángulo de contacto sea medido en una interfase sólido-líquido-gas el aceite crudo ligero mojará cualquier superficie de caliza Bedford utilizada en particular para este trabajo, esperando que en los demás resultados se pueda reforzar esta teoría. Por otro lado, este primer producto (D21) provoca que la roca caliza sea hidrofóbica a la salmuera de formación presentando un ángulo de contacto de  $112^\circ$ .



**Imagen 5.5.** Ángulos de contacto de los cinco fluidos de prueba sobre dolomía en función del tiempo, desde t = 0 min hasta t = 2 min.

El segundo producto químico tenso-activo analizado fue el de D23. En la **Imagen 5.5** parece el mismo ángulo de contacto; sin embargo, la **Figura 5.14** presenta los resultados que arrojó el equipo de medición y se puede observar que este producto también vuelve a la superficie de la roca hidrofóbica por lo que al igual que el D21 aumenta la tensión superficial en el sistema aire-salmuera-roca presentando un ángulo de contacto de 105°. Mientras tanto, el aceite crudo ligero, no cambia su comportamiento esparciéndose y adsorbiéndose de forma casi inmediata sobre la superficie de la roca por lo que se sigue cumpliendo que el tipo de roca y las propiedades del aceite crudo presentan gran afinidad por la roca y la mojan totalmente.

El tercer producto químico tenso-activo que se utilizó en este trabajo fue el DF. Este producto, debido a sus características, pretende hacer que la roca sea mojable por agua. Sin embargo, en la **Figura 5.14** puede observarse que con una concentración de 1000 ppm de producto DF la roca mantiene un ángulo de  $73^\circ$  lo que hace que tenga una mojabilidad intermedia al agua.

El último producto químico (**Figura 5.14**) utilizado fue el MOAT, este producto muestra una gran diferencia en el ángulo de contacto tanto para el aceite como para la salmuera de formación en relación a los ángulos de contacto obtenidos con los primeros tres productos químicos. Para el aceite crudo ligero se obtuvo un ángulo de contacto de  $2^\circ$ , situación que no se presentó con los anteriores productos; para la salmuera de formación el ángulo de contacto fue de  $4^\circ$ . Por lo tanto, el producto químico MOAT vuelve a la superficie mojada tanto al aceite como a la salmuera de formación en mayor o menor medida.

#### **5.4.1.6.2. Concentración de 10,000 ppm**

Sólo dos productos químicos tenso-activos a una concentración de 10,000 ppm fueron usados para tratar las placas de caliza Bedford, estos son el D21 y el DF. Los resultados obtenidos para el D21, en la **Figura 5.15** y la **Imagen 5.6**, siguen mostrando que el aceite no experimenta ningún cambio (ángulo de contacto de  $0^\circ$ ) y en relación a la salmuera son congruentes pues se esperaba que el ángulo de contacto disminuyera aún más debido a las propiedades de este producto y a su mayor concentración; en este caso el ángulo de contacto es de  $68^\circ$  en relación al obtenido en la roca tratada con el mismo producto a una concentración de 1000 ppm y que es de  $112^\circ$ . En el otro caso, con el producto DF a una concentración de 10,000 ppm, el aceite ligero continúa con un ángulo de  $0^\circ$ , no se experimentan cambios; y en lo que se refiere a la gota de salmuera, este producto hace que el sistema se torne más mojable por agua pues se formó un ángulo de  $54^\circ$  en comparación a los  $73^\circ$  obtenidos en la roca tratada con una concentración de 1000 ppm, esto también es congruente con el efecto que causa el producto tenso-activo, que entre sus principales características está la propiedad de volver a la roca mojable por agua.



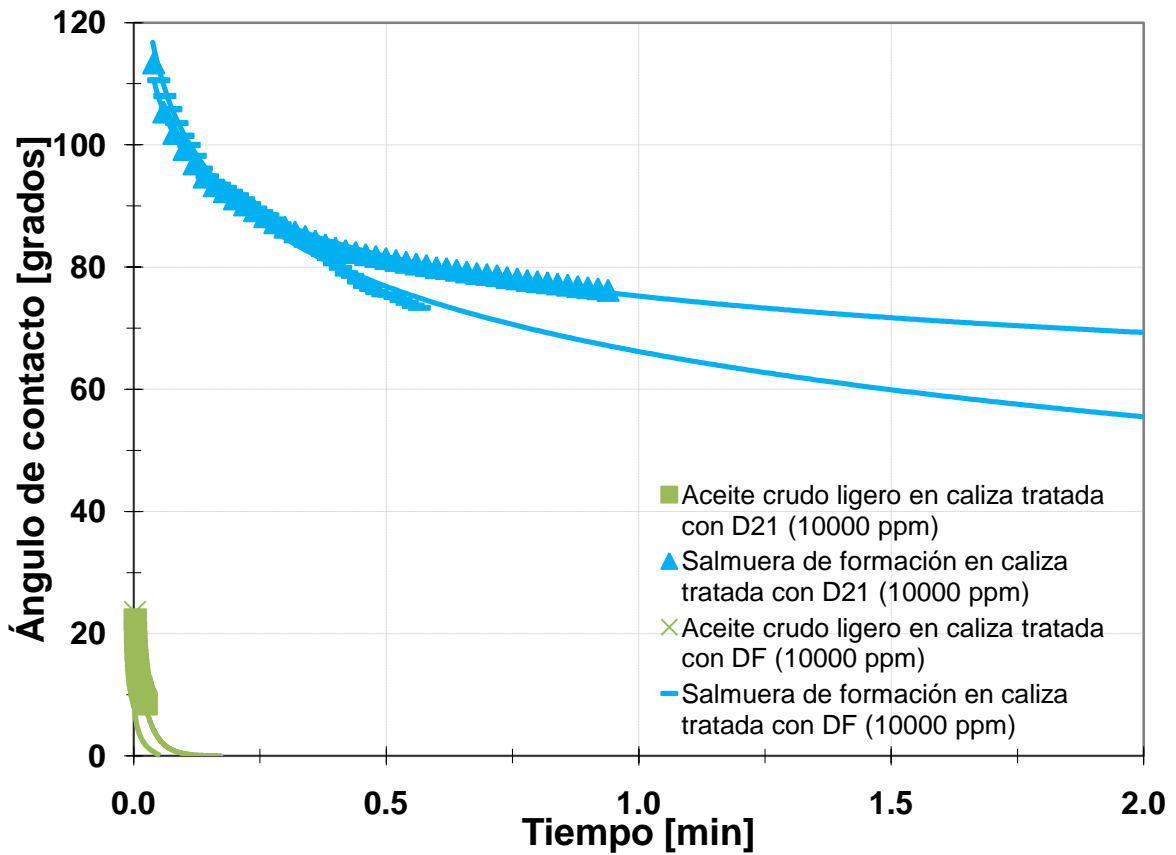


Figura 5.15. Ángulos de contacto en superficies pulidas de dolomía saturada a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$ .

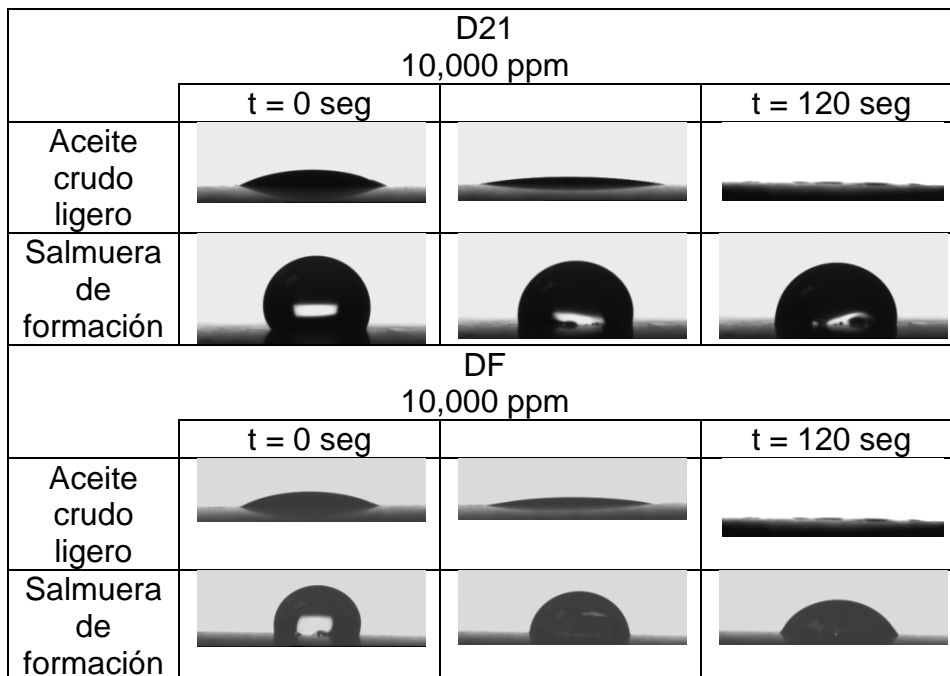


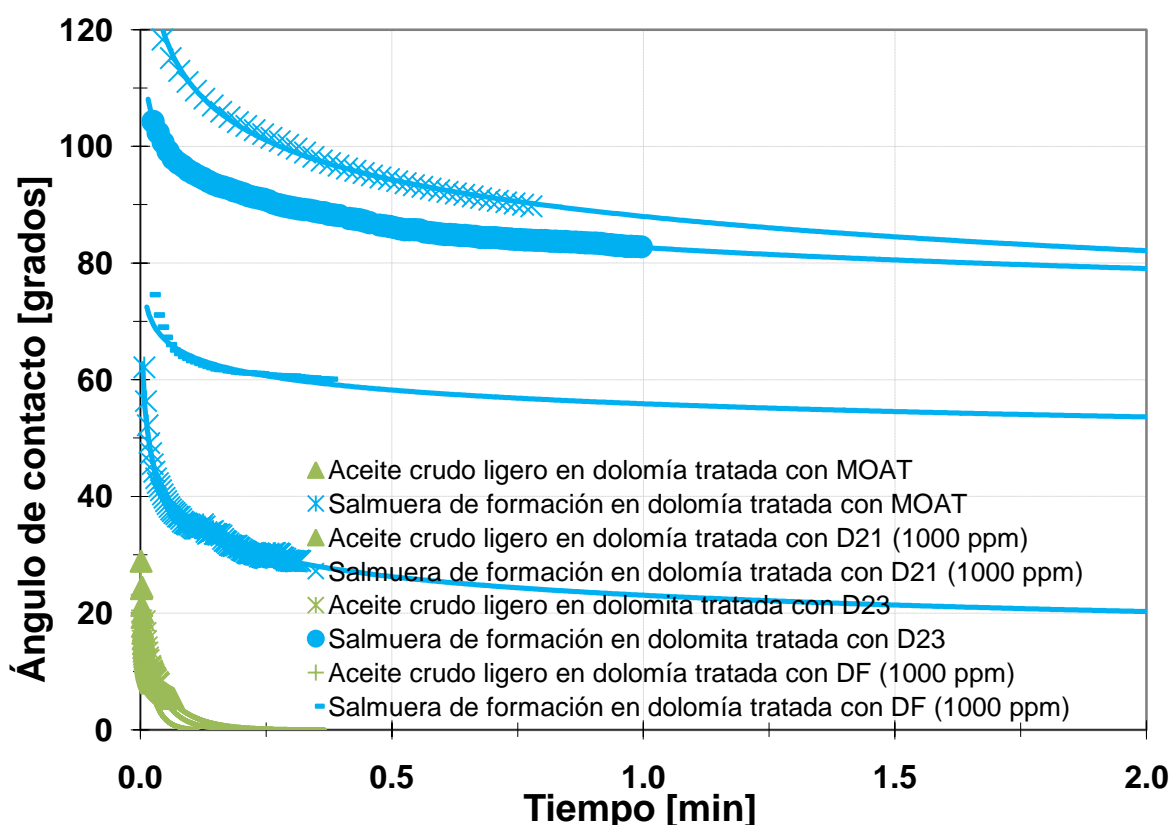
Imagen 5.6. Ángulos de contacto de los cinco fluidos de prueba sobre dolomía en función del tiempo, desde  $t = 0$  min hasta  $t = 2$  min.

#### 5.4.1.7. Placas de dolomía tratadas con PQ (DF, D21, D23 y MOAT)

También se analizó el mismo efecto de los productos tenso-activos, pero ahora sobre placas de la roca de formación (dolomía). Las **Figuras 5.16** y **5.17** muestran los resultados que se obtuvieron al respecto. Debajo de cada figura se describen los resultados.

##### 5.4.1.7.1. Concentración de 1000 ppm

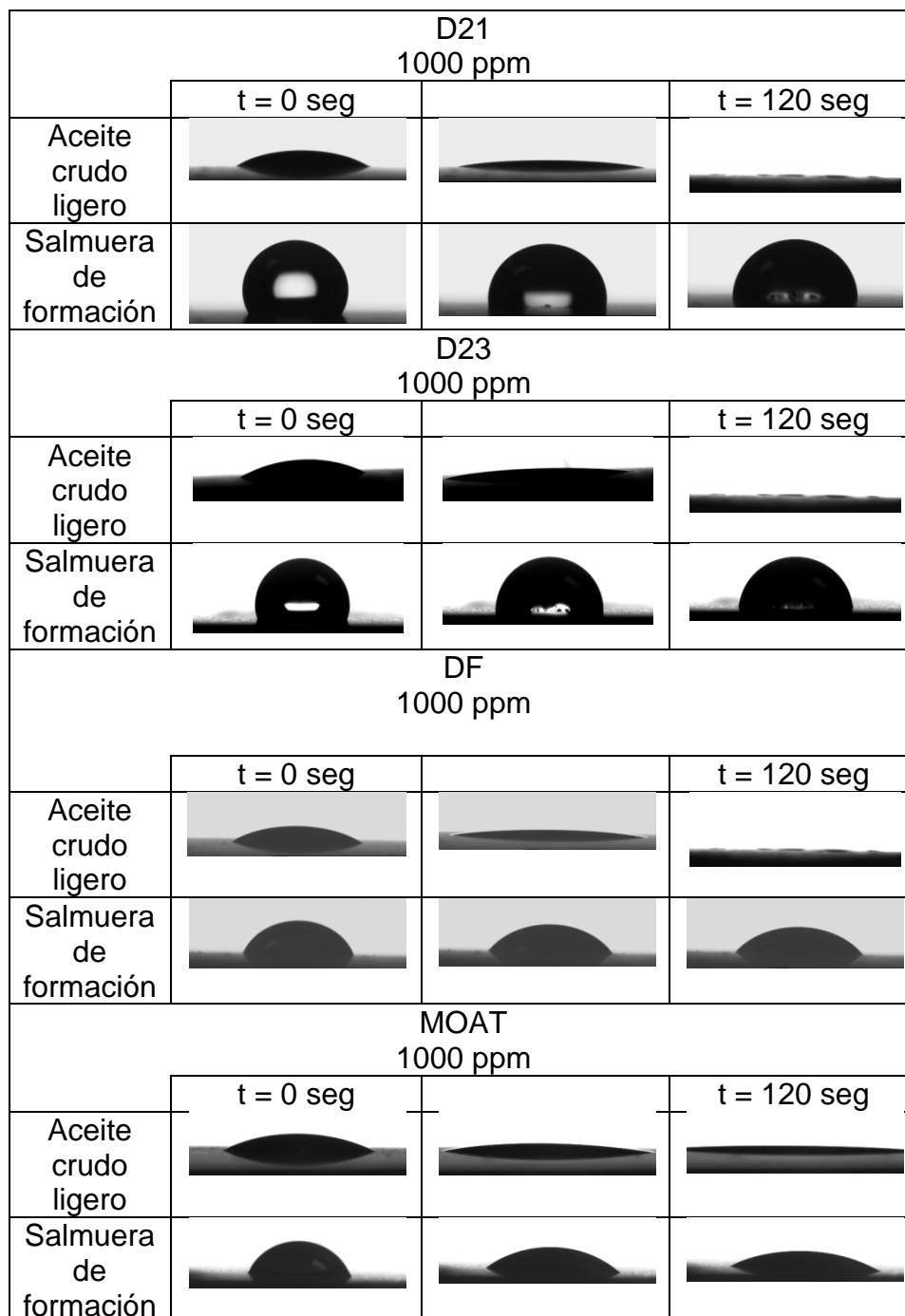
El aceite crudo ligero sigue presentando total afinidad por la roca. Como se sabe la dolomía es una roca carbonatada que experimenta un cambio en su composición debido al proceso llamado dolomitización; por lo que las interacciones aceite-roca seguirán predominando volviendo a la roca fuertemente mojada por aceite. A causa de esto, el efecto que causan los químicos tenso-activos entre la superficie de la roca y la salmuera de formación ayudará a definir la mejor elección y composición del producto que logre modificar la mojabilidad de la roca a un estado más mojado por agua.



**Figura 5.16.** Ángulos de contacto en superficies pulidas de dolomía saturada a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$ .

Los resultados de la **Figura 5.16** son congruentes con los obtenidos en la caliza Bedford debido a que el producto químico D21 hace que el ángulo de contacto de la salmuera de formación aumente volviendo a la dolomía más hidrofóbica en comparación con la dolomía limpia la cual presenta un ángulo de contacto de  $67^\circ$ , mientras que la roca tratada con producto químico presenta un ángulo de contacto de  $80^\circ$  para la concentración de 1000 ppm.

La **Figura 5.16** también muestra que el producto químico DF adsorbido sobre la dolomía hace que la salmuera de formación disminuya su ángulo de contacto con relación a la dolomía limpia, para la concentración de 1000 ppm presenta un ángulo de  $53^\circ$  por lo que la roca se vuelve más mojable al agua. Sin embargo, el aceite crudo ligero sigue sin experimentar cambios significativos.



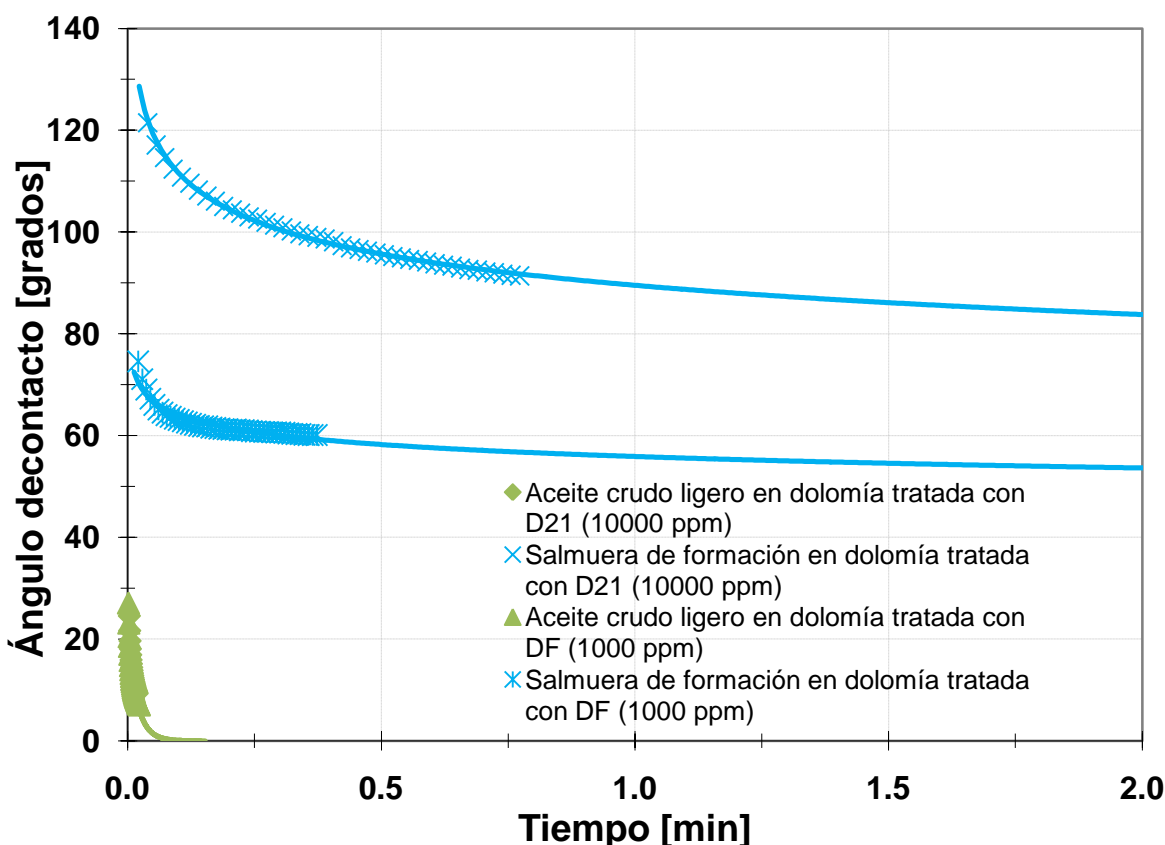
**Imagen 5.7.** Ángulos de contacto de los cinco fluidos de prueba sobre dolomía en función del tiempo, desde  $t = 0$  min hasta  $t = 2$  min.

Finalmente en la misma **Figura 5.16** se puede observar que al igual que en la caliza Bedford los ángulos de contacto tanto para el aceite crudo ligero como para la salmuera de formación cambian debido al efecto de la adsorción del

producto MOAT sobre la superficie de la dolomía. El ángulo de contacto para el aceite crudo es de 2° y por la salmuera de formación es de 21° por lo que este producto vuelve a la roca más mojabla al agua, sin embargo, aunque el aceite crudo ligero tarda más en esparcirse sigue teniendo total afinidad por la superficie.

Por otra parte, como puede verse en la **Imagen 5.7** los ángulos de contacto parecen iguales a los mostrados en la **Figura 5.16**, sólo se observa que cambian ligeramente y que también el producto químico D23 adsorbido sobre la dolomía la vuelve un poco más hidrofóbica presentando un ángulo de contacto para la salmuera de formación de 79°, así que, los resultados son congruentes con los de la caliza Bedford. Otra vez, el ángulo de contacto del aceite crudo ligero no experimentó cambio alguno.

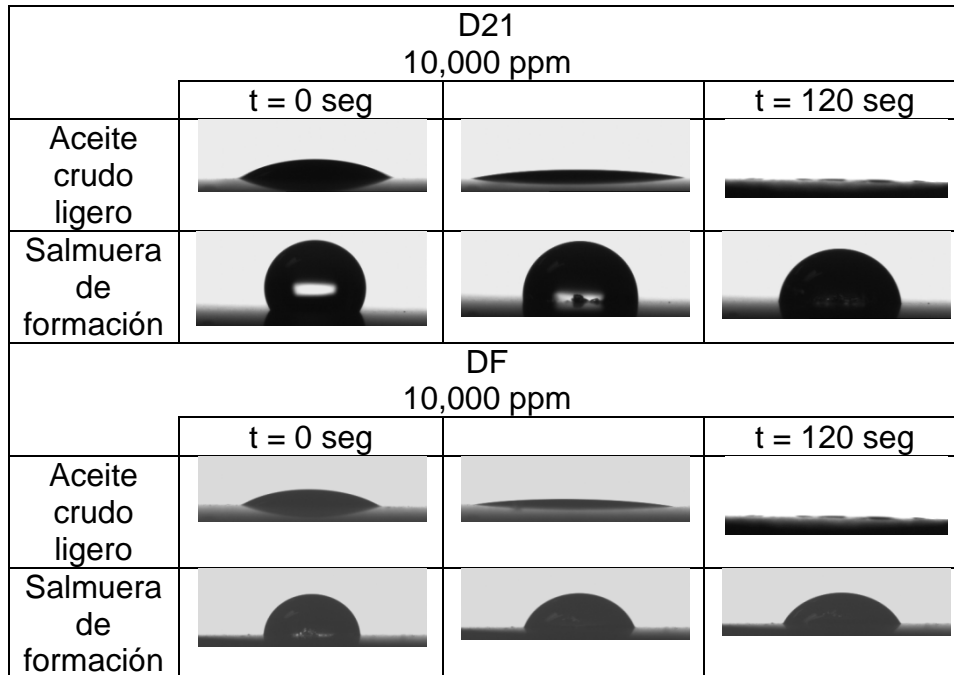
#### 5.4.1.7.2. Concentración de 10,000 ppm



**Figura 5.17.** Ángulos de contacto en superficies pulidas de dolomía saturada a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$ .

Al igual que se hizo en la caliza, en la dolomía sólo se probaron dos productos químicos para la concentración de 10,000 ppm: el D21 y el DF. Para la roca tratada con D21 el aceite continúa sin cambios ( $0^\circ$ ) y la gota de salmuera formó un ángulo de  $85^\circ$  para esta concentración (**Figura 5.17** e **Imagen 5.8**). Haciendo una comparación con los resultados de la caliza Bedford tratada con D21 se puede ver que el efecto de la geometría del poro marca una diferencia significativa pues hace que, aunque se aumente la concentración del producto tenso-activo en la dolomía, los ángulos sean muy cercanos (de  $82^\circ$  para la

concentración de 1,000 ppm y de 85° para la concentración de 10,000 ppm) provocando un cambio muy pequeño en el ángulo de contacto. Y como se vio en el caso de la caliza Bedford, el ángulo disminuyó a una mayor concentración pues la salmuera tenía menor resistencia al flujo. Refiriéndonos a la roca tratada con DF y para una concentración de 10000 ppm el ángulo del aceite ligero es 0° y la gota de salmuera presentó un ángulo de 50°, este ángulo casi no cambia en la roca tratada con menor concentración, es por eso que la geometría del medio poroso tiene la mayor influencia en la evaluación de la mojabilidad de este tipo de roca.



**Imagen 5.8.** Ángulos de contacto de los cinco fluidos de prueba sobre dolomía en función del tiempo, desde t = 0 min hasta t = 2 min.

#### 5.4.1.8. Placas de caliza Bedford tratadas con asfaltenos

En esta etapa las placas de roca de caliza Bedford y dolomía fueron tratadas con dos diferentes concentraciones de asfalteno-tolueno (10000 y 30000 ppm) para medir el cambio del ángulo de contacto provocado por salmuera de formación y aceite crudo ligero sobre la superficie tratada, como una función del tiempo. Primeramente, las placas fueron sumergidas en la solución durante al menos 24 horas. Posteriormente, las rocas tratadas fueron secadas en un horno con vacío a 100° C para evaporar el disolvente de la roca. Además, se llevaron a cabo dos diferentes tipos de experimentos: (1) en la interfase sólido-líquido-gas y (2) en la interfase sólido-líquido-líquido; para tener una mayor representación de las condiciones de un sistema roca-salmuera-aceite, y para representar el efecto que tienen los asfaltenos sobre la superficie de la roca. Los resultados obtenidos se muestran en las **Figuras 5.18** a la **5.21**, las cuales se analizaron de manera independiente.

#### 5.4.1.8.1. Concentración de 10,000 ppm

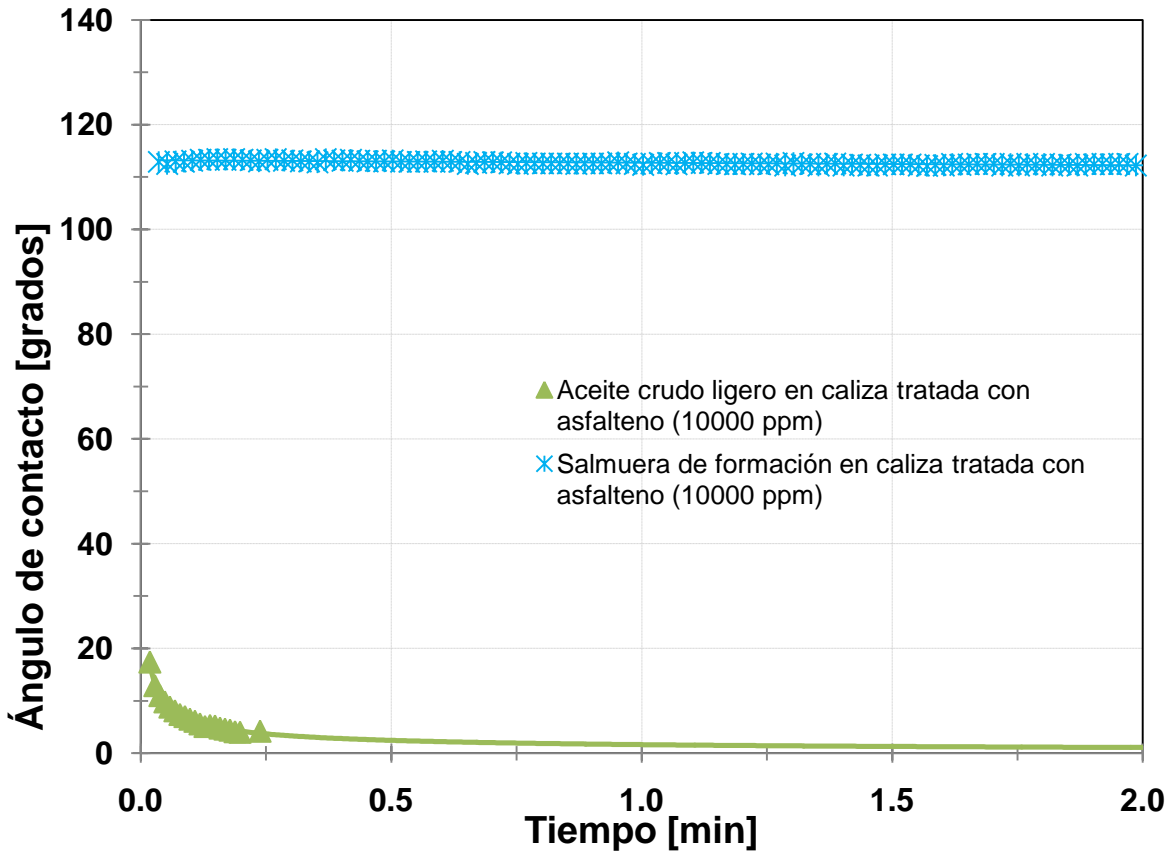


Figura 5.18. Ángulos de contacto en superficies pulidas de caliza Bedford tratada con solución asfalteno-tolueno de 10,000 ppm.

A partir de la **Figura 5.18** y la **Imagen 5.9** se puede observar que el aceite crudo ligero al contactar con la superficie adsorbida de asfaltenos tarda un poco más en alcanzar su estado de equilibrio en relación a los experimentos anteriores y sobre todo en comparación con la caliza saturada a  $p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$ , con un ángulo de aproximadamente  $2^\circ$  para la concentración de 10,000 ppm de asfaltenos; esto tal vez se debe a que la superficie contenga una mayor proporción de asfaltenos que el mismo aceite haciendo que la rapidez con la que se esparce el aceite disminuya y se note esa diferencia en el ángulo de contacto. En lo que respecta a la salmuera de formación la concentración de 10,000 ppm de asfaltenos vuelven a la superficie menos mojabla al agua (mojabilidad intermedia llegando a ser prácticamente no mojabla por agua). Para la concentración de 10,000 ppm de asfaltenos, el ángulo presentado es de  $112^\circ$




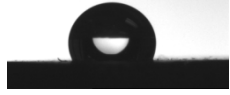
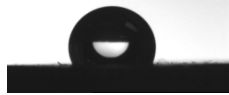
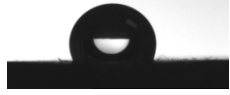
Asfaltenos 10,000 ppm			
	t = 0 seg	t = 120 seg	
Aceite crudo ligero			
Salmuera de formación			

Imagen 5.9. Ángulo de contacto de medido sobre caliza Bedford tratada tratada con solución asfalteno-tolueno de 10,000 ppm en función del tiempo.

#### 5.4.1.8.2. Concentración de 30,000 ppm.

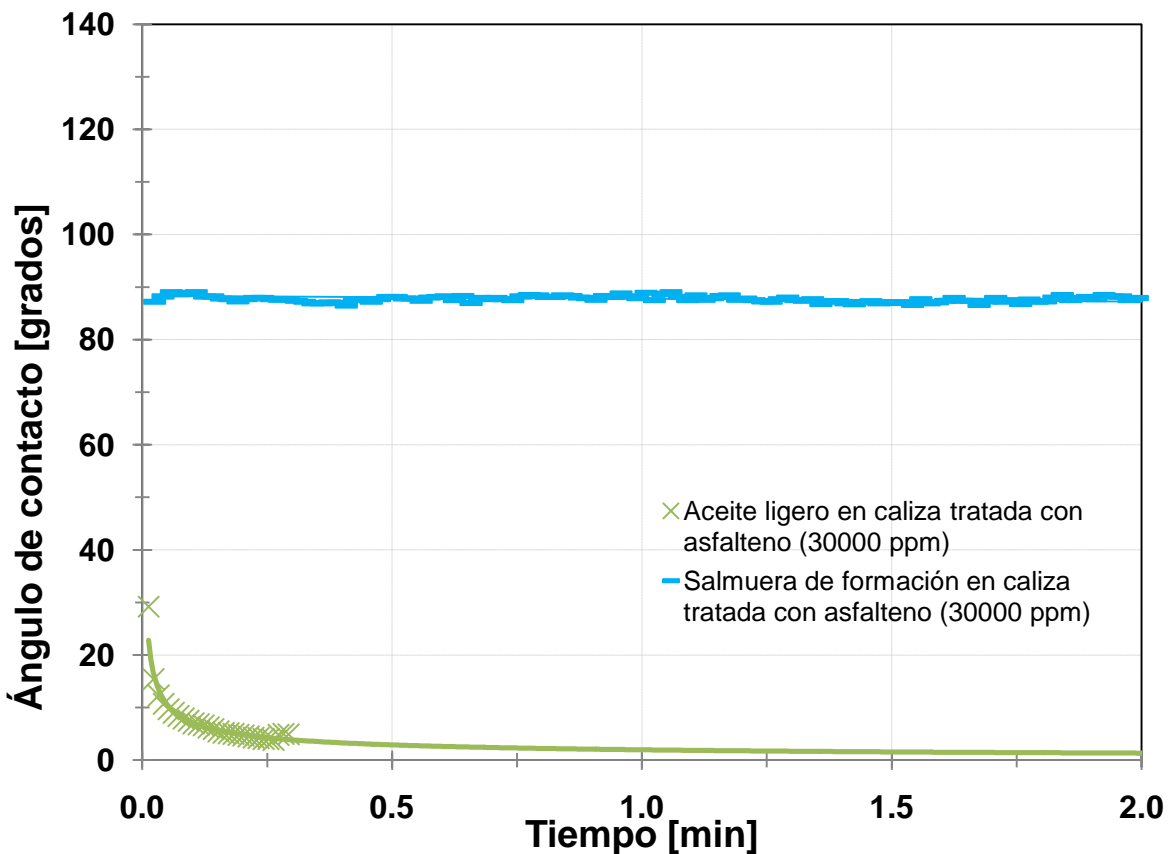
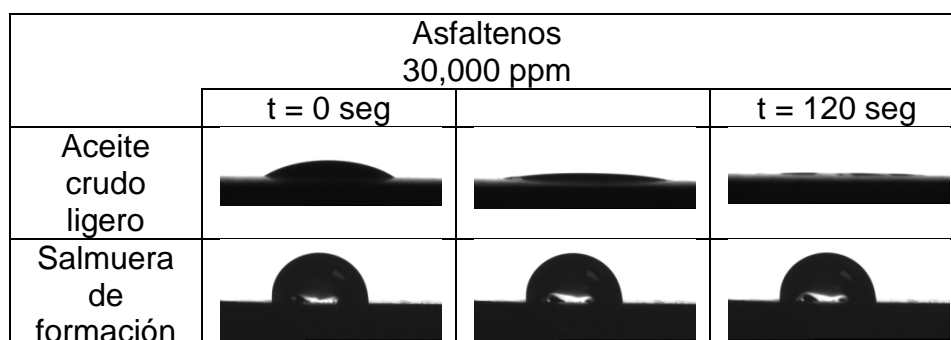


Figura 5.19. Ángulos de contacto en superficies pulidas de caliza Bedford tratada con solución asfalteno-tolueno de 30,000 ppm.

Y para la concentración de 30000 ppm el ángulo de la salmuera es de 88° (Figura 5.19 e Imagen 5.10), esta disminución se puede deber a causa de la mayor concentración, la cual crea una doble capa con carga negativa predominante en la superficie y la salmuera se adsorbe en mayor medida debido a las interacciones polares y menor pH entre la interfase salmuera-asfalteno. Pues la salmuera tratará de neutralizar el exceso de cargas provocadas por la capa de asfaltenos y, por lo tanto, se tendrá un ángulo de contacto menor. Haciendo una comparación con la caliza saturada a

$p=2500\text{lbs/pg}^2$  y  $T=95^\circ\text{C}$  con aceite crudo ligero se nota que efectivamente la mayor concentración de asfaltenos sobre la superficie de la roca hace que ésta se vuelva más hidrofóbica y que los ángulos de contacto de la salmuera aumenten.



**Imagen 5.10.** Ángulo de contacto de medido sobre caliza Bedford tratada con solución asfalteno-tolueno de 30,000 ppm en función del tiempo.

A continuación se presentan los resultados de una forma resumida de los ángulos de contacto obtenidos para las rocas limpias, saturadas con aceite crudo ligero, tratadas con los productos tenso-activos, y tratadas con asfalteno. Lo anterior como una forma de comparación del grado de mojabilidad que sufrieron las rocas en estudio de una manera cuantitativa

**Tabla 5.13.** Comparación de los ángulos de contacto dependiendo del tipo de fluio usado sore la superficie de la roca caliza.

TRATAMIENTO	CALIZA	
	JUJO-32 [θ]; t = 2 min	SALMUERA [θ]; t = 2 min
LIMPIA	0	0
Saturada (JUJO-32) @P=2500 psig y T=90° C	0	76
D21&C7 1,000 ppm	0	112
D21&C7 10,000 ppm	0	68
D23	0	105
DF 1,000 ppm	0	73
DF 10,000 ppm	0	54
MOAT	2	4
ASFALTENOS 10,000 ppm	2	112
ASFALTENOS 30,000 ppm	2	88

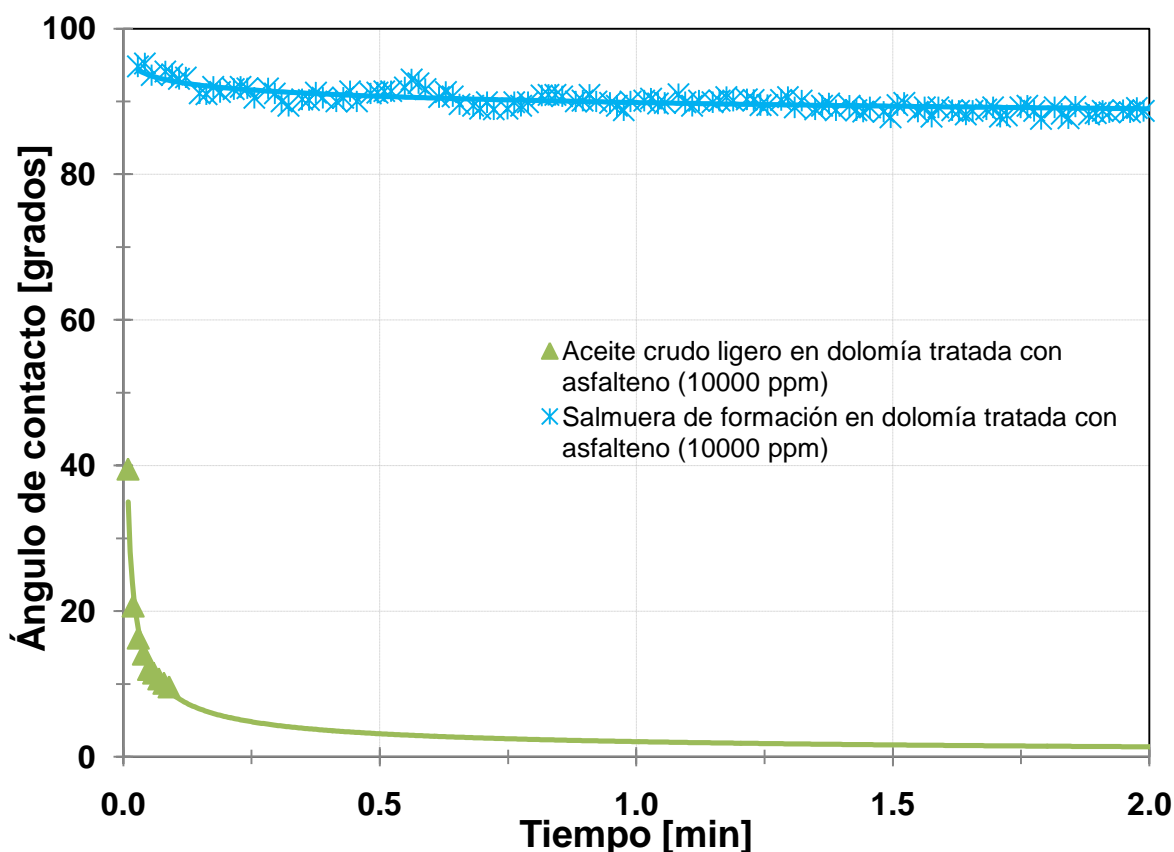
Como se puede ver en la **Tabla 5.13**, el aceite crudo ligero no experimenta algún cambio en su ángulo de contacto por lo que, en la interfase sólido-líquido-gas, la superficie de caliza Bedford es mojable por este tipo de aceite demostrando que la capacidad de disolución del aceite crudo, así como las interacciones polares, y la composición de la roca son totalmente compatibles haciendo a esta fuertemente mojable al aceite. Por otro lado, la utilización de los productos químicos demostró que la salmuera de formación tuvo gran influencia sobre la mojabilidad de la roca haciéndola en algunos casos tener



una mojabilidad intermedia y en otros hacerla hidrofóbica; sin embargo, no se puede concluir que los productos químicos no tengan una aplicación efectiva en el cambio de la mojabilidad de la roca hasta analizarlo mediante las interacciones aceite crudo-salmuera-roca.

#### 5.4.1.9. Placas de dolomía tratadas con asfaltenos

##### 5.4.1.9.1. Concentración de 10,000 ppm.



**Figura 5.20.** Ángulos de contacto en superficies pulidas de dolomía tratada con solución asfalteno-tolueno de 10,000 ppm.

En la **Figura 5.20** e **Imagen 5.11** se observa nuevamente que el aceite crudo ligero es mojable a la roca y aunque se esparce más lentamente el ángulo de contacto llega a ser de 2°. El cambio más drástico, otra vez, se presenta por el efecto de la salmuera de formación sobre la superficie. Cabe mencionar que la adsorción de los asfaltenos sobre la roca no fue uniforme, sin embargo, los resultados obtenidos son satisfactorios pues demuestran algo parecido a lo que pasó en el caso de la caliza: a una concentración de 10,000 ppm de asfalteno el ángulo de contacto fue de 90°.

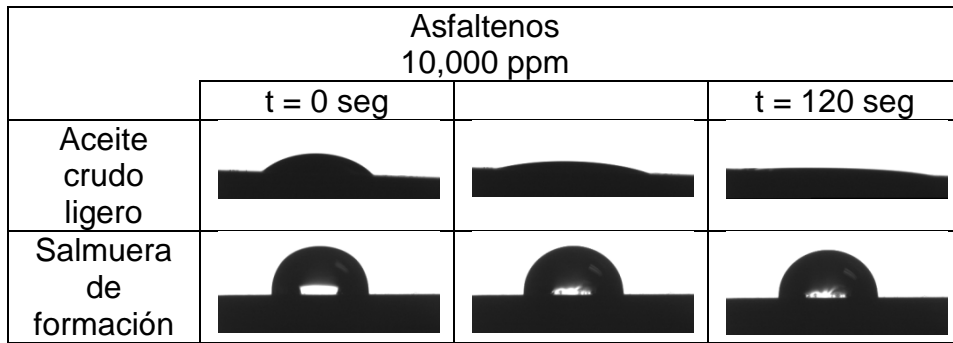


Imagen 5.11. Ángulo de contacto de medido dolomía tratada con solución asfalteno-tolueno de 10,000 ppm en función del tiempo.

#### 5.4.1.9.2. Concentración de 30,000 ppm

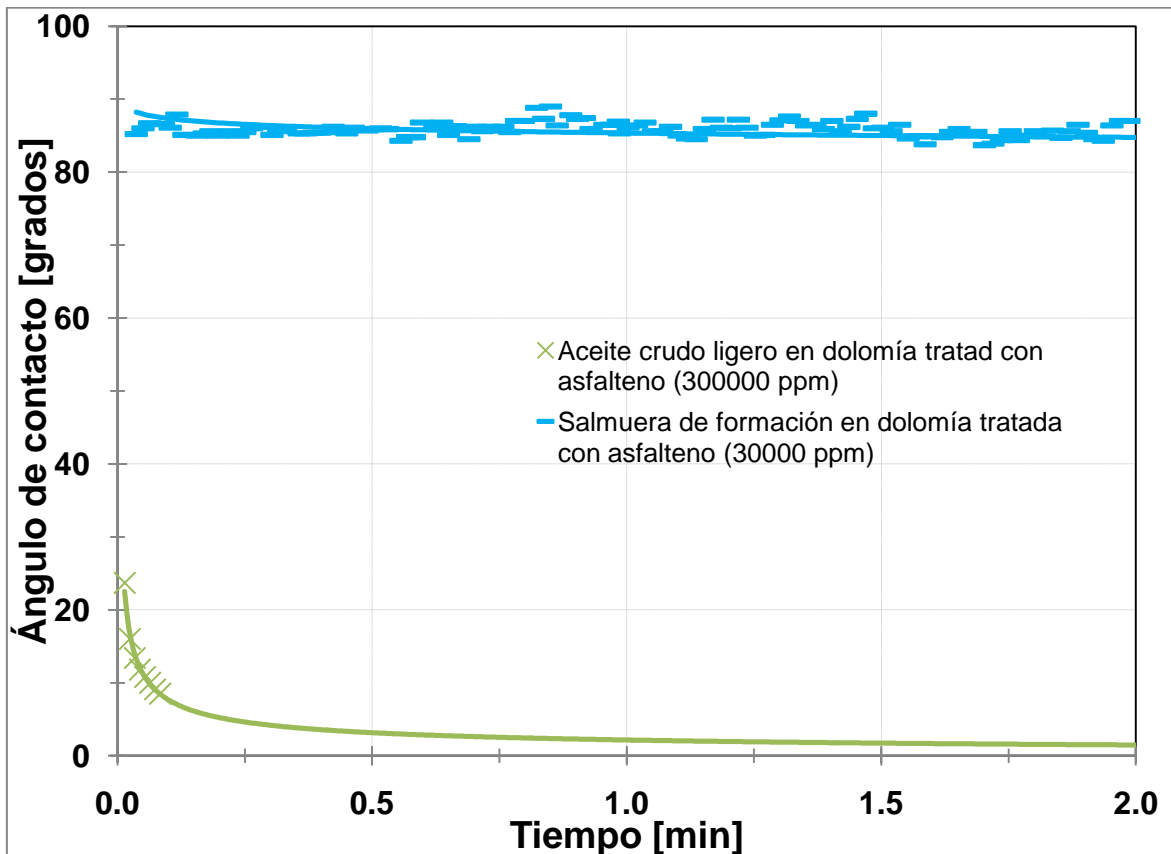
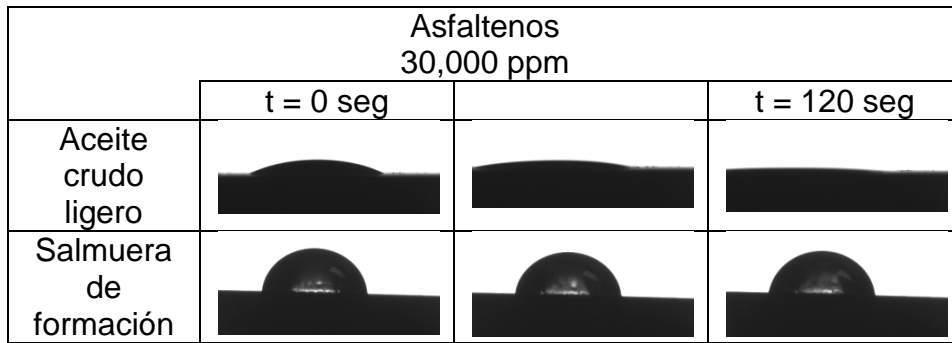


Figura 5.21. Ángulos de contacto en superficies pulidas de dolomía tratada con solución asfalteno-tolueno de 30,000 ppm.

En el otro experimento (Figura 5.21 e Imagen 5.12), para una concentración de 30,000 ppm el ángulo es de 85°. Esta disminución, se creó nuevamente, es posible que resulte a que existe un exceso de asfaltenos que crean una película gruesa sobre la superficie de la dolomía y cuando entra en contacto con la salmuera de formación ésta trata de estabilizar el exceso de cargas debido a que tiene cargas opuestas y por tal motivo la salmuera presenta un ángulo menor. Aún así el aceite es mojable fuertemente a la roca.



**Imagen 5.12.** Ángulo de contacto de medido sobre caliza Bedford tratada tratada con solución asfalteno-tolueno de 30,000 ppm en función del tiempo.

La **Tabla 5.14** resume los cambios de los ángulos de contacto experimentados por la adsorción de los diferentes productos químicos tenso-activos sobre la superficie de la dolomía. Por ser la dolomía una roca carbonatada, nuevamente las propiedades de disolución del aceite crudo y las interacciones polares hacen que la roca sea fuertemente mojable al aceite y aunque los dos últimos productos químicos tienden a hacer más mojable al agua a la roca el hecho de que el ángulo de contacto esté medido en la interfase sólido-líquido-gas hace que el aceite no tenga variación significativa pero ofrece un buen parámetro cuando una gota de aceite es medida sobre la roca pero inmersa en salmuera con producto químico disuelto a diferente concentración. Esta etapa será analizada en las siguientes secciones.

**Tabla 5.14.** Comparación Comparación de los ángulos de contacto dependiendo del tipo de fluido usado sore la superficie de la roca dolomía.

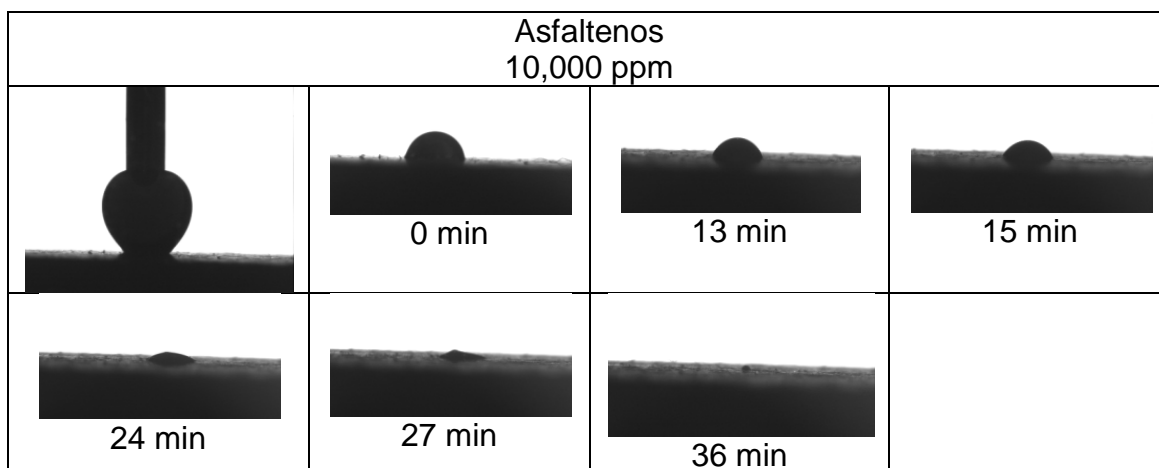
TRATAMIENTO	DOLOMÍA	
	JUJO-32 [θ]; t = 2 min	SALMUERA [θ]; t = 2 min
LIMPIA	0	67
Saturada (JUJO-32) @P=2500 psig y T=90° C	0	72
D21&C7 1000ppm	0	80
D21&C7 10000ppm	0	85
D23	0	79
DF 1000ppm	0	53
DF 10000ppm	0	50
MOAT	2	21
ASFALTENOS 10,000 ppm	3	90
ASFALTENOS 30,000 ppm	3	86

## 5.4.2. Ángulo de contacto en la interfase sólido-líquido-líquido

### 5.4.2.1. Placas de caliza Bedford tratadas con asfaltenos

En las **Imágenes 5.13** y **5.14** se aprecia la secuencia siguiente de izquierda a derecha: el primer recuadro muestra la imagen cuando se baja la jeringa y se comienza a pegar la gota de aceite; una vez que se pegó, se saca la jeringa y se comienza a tomar el tiempo comenzando en  $t = 0$  minutos; enseguida se presentan las imágenes más representativas del fenómeno experimentado a distintos tiempos; finalmente se muestra la imagen de la gota más estable después de un cierto tiempo, este tiempo es distinto en cada experimento debido a que cada gota presenta un comportamiento diferente.

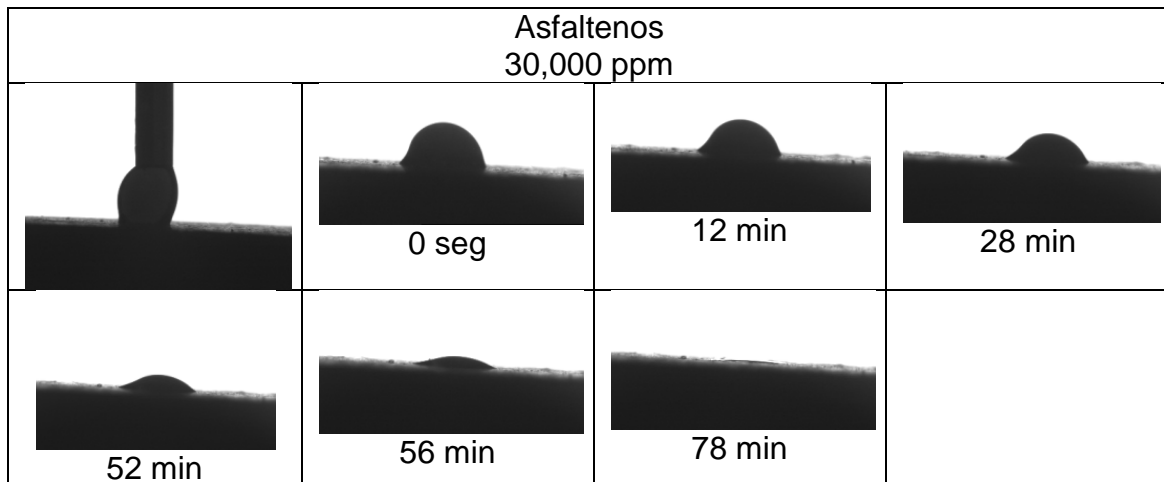
#### 5.4.2.1.1. Concentración de 10,000 ppm



**Imagen 5.13.** Placa de caliza Bedford tratada con solución asfalteno-tolueno a 10,000 ppm, inmersas en salmuera de formación.

Para tener una congruencia con los resultados arrojados en la interfase sólido-líquido-gas se realizó la medición del ángulo de contacto, ahora medido en la interfase sólido-líquido-líquido. Lo que se hizo fue lo siguiente: se dejó que la roca tratada con asfaltenos entrara en contacto con salmuera de formación por un periodo de 15 min (fase inmersa) después de ese tiempo se introdujo la jeringa del aparato y se dejó que una gota de salmuera de formación se pusiera en contacto con la roca. En este punto, las interacciones ácido-base y los enlaces iónicos comienzan a tomar mayor relevancia en las interacciones aceite crudo-salmuera-roca y refuerzan los resultados obtenidos de la interfase sólido-líquido-gas. La **Imagen 5.13** valida lo que se ha venido diciendo acerca de que la caliza Bedford es mojable al aceite en mayor medida que por el agua. Los ángulos de contacto obtenidos de esta forma son de  $0^\circ$ , pero, los tiempos de estabilización de la gota son distintos, y aunque la roca es fuertemente mojable por aceite, las interacciones entre las interfases roca-aceite, salmuera-aceite y salmuera-roca dependen de la concentración y pH de la salmuera, así como de la geometría del medio poroso, del tratamiento que se le dé a la roca y de las propiedades del aceite crudo en cuestión.

### 5.4.2.1.2. Concentración de 30,000 ppm

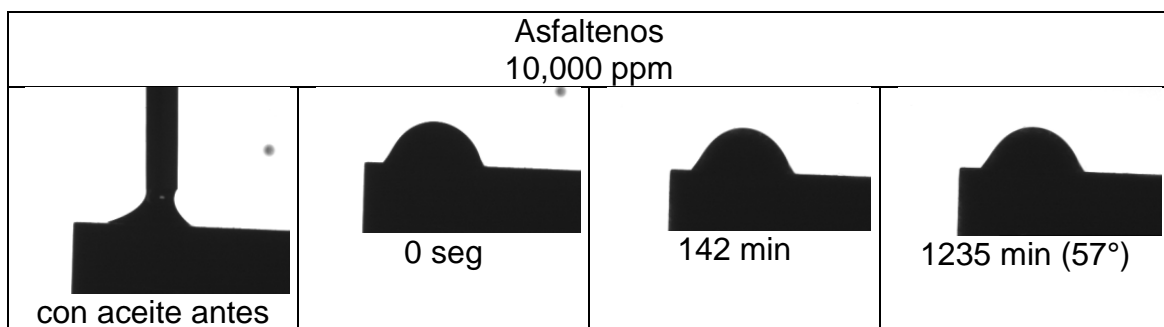


**Imagen 5.14.** Placa de caliza Bedford tratada con solución asfalteno-tolueno a 30,000 ppm, inmersas en salmuera de formación.

En la **Imagen 5.14** se puede ver que aunque la concentración de asfaltenos es mucho mayor, la roca sigue teniendo mayor preferencia por al aceite que por la salmuera; aunque la gota tarda en adsorberse aproximadamente el doble de tiempo que tarda en la roca anterior tratada con menos concentración de asfaltenos. Esto se debe a que en la superficie porosa existe una mayor cantidad de asfaltenos adsorbidos creando capas que hacen que la gota de crudo ligero experimente esta tardanza.

### 5.4.2.2. Placas de dolomía tratadas con asfaltenos

#### 5.4.2.2.1. Concentración de 10,000 ppm.

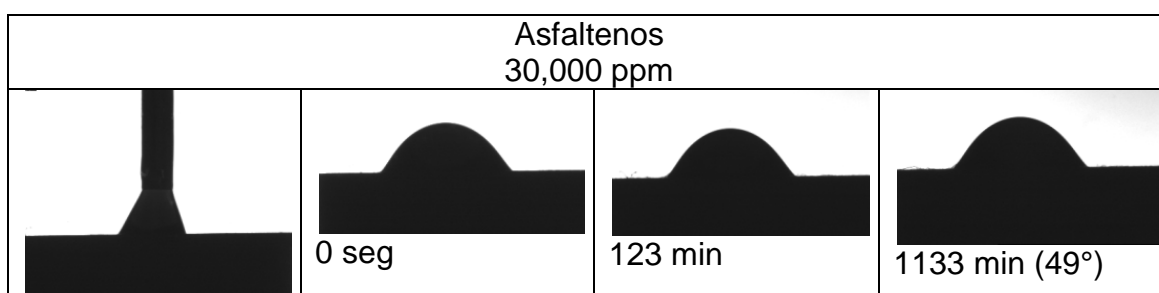


**Imagen 5.15.** Placa de dolomía tratada con solución asfalteno-tolueno a 10,000 ppm, inmersas en salmuera de formación.

La dolomía inmersa en salmuera de formación y tratada con dos diferentes concentraciones de asfalteno da como resultado un estado de mojabilidad por aceite pues los ángulos de contacto son de 57° para la concentración de 10,000 ppm (**Imagen 5.15**) y de 49° para la concentración de 30000 ppm como se muestra en la **Imagen 5.16**. Estos resultados aún tienen sentido en comparación con la interfase sólido-líquido-gas; sin embargo, el cambio ahora no es tan drástico ya que las tensiones interfaciales entre la salmuera-aceite, aceite-roca y salmuera-roca aumentan debido a las interacciones ácido-base y

a los enlaces iónicos que se forman entre estas interfases, pero sobre todo, al diámetro de poro tan pequeño que tiene la roca de dolomía. Por lo tanto, de todos los factores que pueden existir para que la mojabilidad del sistema roca-aceite-salmuera sea representativo, como se ha venido deduciendo, las interacciones iónicas y las interacciones ácido base, la composición del aceite, la geometría del poro, la composición mineralógica de la roca, la composición y pH de la salmuera, son las que predominan y cambian la tensión interfacial entre las interfases involucradas; todo esto afecta directamente la mojabilidad del sistema total.

#### 5.4.2.2.2. Concentración de 30,000 ppm



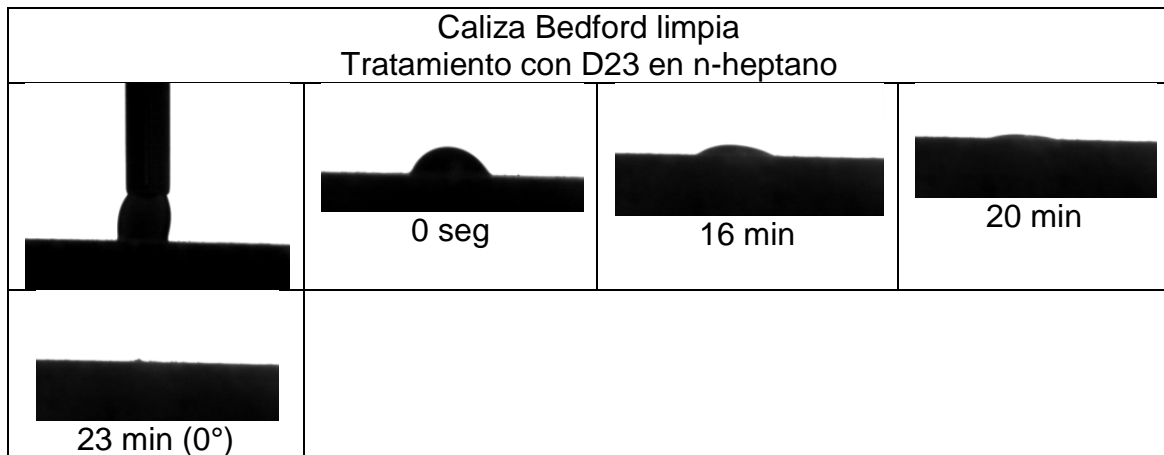
**Imagen 5.16.** Placa de dolomía tratada con solución asfalteno-tolueno a 30,000 ppm, inmersas en salmuera de formación.

La roca de dolomía sigue teniendo mayor afinidad por el aceite crudo ligero aunque el tiempo de estabilización de la gota es mucho mayor que en la interfase sólido-líquido-gas. Este tiempo puede seguir aumentando, pero, la salmuera de formación está en contacto con las condiciones atmosféricas y por tal motivo se evapora dejando una mayor concentración de sal que ya no continúa siendo representativa del yacimiento. Por lo tanto, el tiempo en los experimentos de la interfase sólido-líquido-líquido no sobrepasa las 24 horas.

#### 5.4.2.3. Placa de caliza Bedford limpia

En esta etapa se trataron dos rocas de caliza Bedford, una limpia y una tratada con aceite crudo ligero por 24 horas al menos, ésta última se secó y se dejó escurrir; después la roca limpia fue pre-tratada con producto químico D23 disuelto en n-heptano, mientras que la otra fue tratada con producto D23 disuelto en tolueno. Por último se introdujeron en un horno de vacío y se secaron a 80 °C. Se introdujo la roca en un vial y se agregó salmuera de formación para que finalmente se les determinara el ángulo de contacto en la interfase sólido-líquido-líquido. En las **Imágenes 5.17** y la **5.18** se presentan los resultados obtenidos en esta etapa.

#### 5.4.2.3.1. Tratamiento con D23 en n-heptano

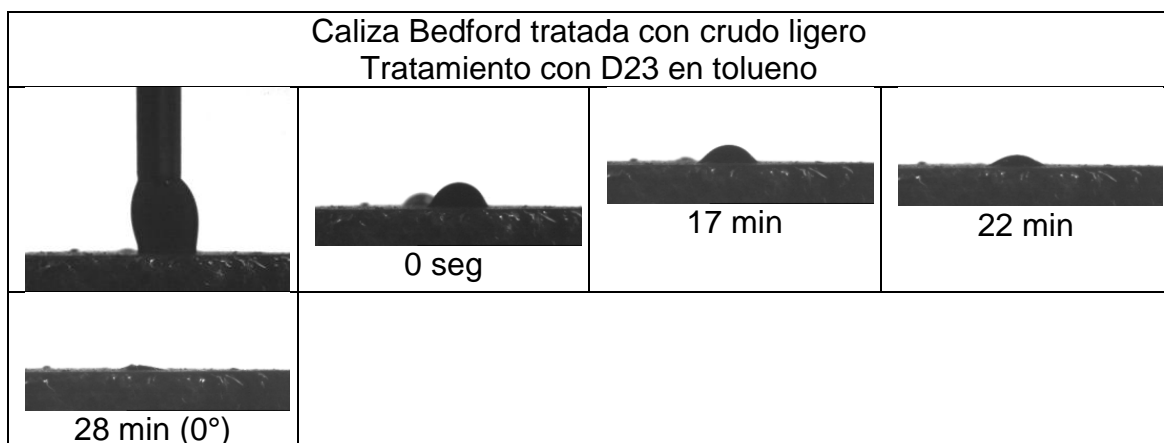


**Imagen 5.17.** Placa de roca de caliza Bedford tratada con solución de producto químico D23 en n-heptano, inmersa en salmuera de formación.

La **Imagen 5.17** muestra cómo disminuye el ángulo de contacto de una gota de aceite crudo ligero en contacto con la superficie tratada con producto químico tenso-activo D23 disuelto en n-heptano en un lapso de 23 minutos. El aceite crudo desaparece en su totalidad demostrando que la salmuera y el producto químico adsorbido en la superficie del mineral no producen ningún cambio en las características de mojabilidad de la caliza Bedford comprobando una vez más que ésta es fuertemente mojable al aceite.

#### 5.4.2.4. Placa de caliza Bedford tratada con crudo ligero

##### 5.4.2.4.1. Tratamiento con D23 en tolueno



**Imagen 5.18.** Placa de roca de caliza Bedford tratada con aceite crudo ligero y con solución de producto químico D23 en tolueno, inmersa en salmuera de formación.

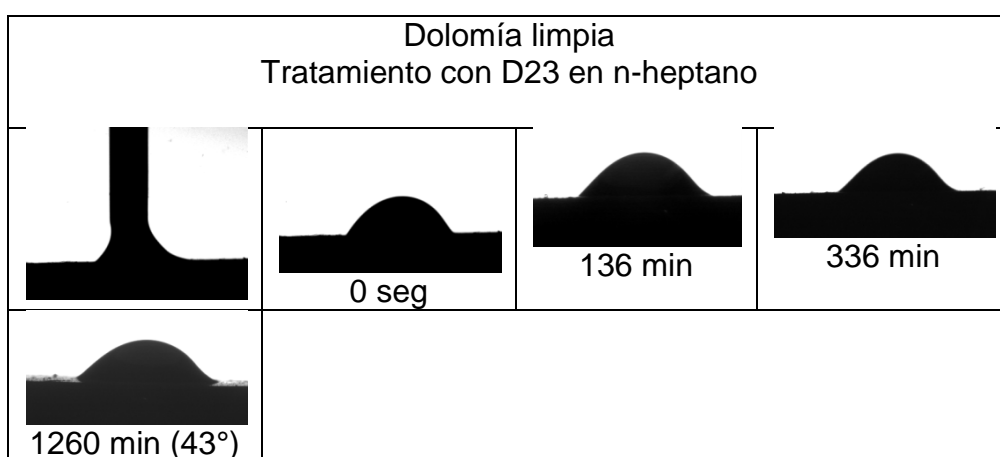
Un efecto parecido al del experimento anterior se aprecia en la **Imagen 5.18**, en la que también el aceite crudo ligero es adsorbido sobre la superficie porosa de la roca de caliza Bedford; lo que demuestra la fuerte tendencia que tiene esta roca a ser mojable por este crudo en especial.

Por lo tanto, la película de agua que se forma antes de poner en contacto al aceite con la roca es totalmente inestable provocando que la salmuera de formación tenga un efecto poco predominante en las interacciones entre la interfase salmuera-roca debido a que su carga es del mismo signo y no se atraen, predominando la carga positiva de la caliza y atrayendo en gran parte a los componentes ácidos del aceite crudo ligero haciendo que las interacciones iónicas de esta interfase predominen sobre las interacciones de la interfase salmuera-aceite crudo ligero; otro aspecto importante que ayuda a que el aceite se adsorba es la geometría del medio poroso, pues permite fácilmente el paso del aceite a través de los grandes poros de este tipo de roca. Algo similar ocurre en presencia de aire en donde predominan las interacciones polares entre el aceite y la superficie mineral provocando que se compruebe la fuerte mojabilidad de la caliza Bedford al aceite.

#### 5.4.2.5. Placas de dolomía limpias

En esta etapa dos rocas de dolomía limpias fueron tratadas con producto químico D23 disuelto en n-heptano, mientras que la otra fue tratada con producto D23 disuelto en tolueno. Se introdujeron en un horno de vacío y se secaron a 80 °C. Finalmente la roca se metió en un vial al que se le agregó salmuera de formación para que finalmente se depositara una gota de aceite y se le midiera el ángulo de contacto en la interfase sólido-líquido-líquido. En las **Imágenes 5.19** a la **5.22** se presentan los resultados obtenidos en esta etapa. Como nota aclaratoria se debe mencionar que antes de llenar el vial con salmuera la jeringa se puso en contacto con la superficie para mejorar la adhesión de la gota de aceite (como se puede ver en el primer recuadro de las **Imágenes 5.19** y **5.21**), un tiempo después se dejó actuar a la salmuera y al producto D23 para que nuevamente se acercara la jeringa y se tratara de pegar otra gota (ver **Imagen 5.20** y **5.22**).

##### 5.4.2.5.1. Tratamiento con D23 en n-heptano

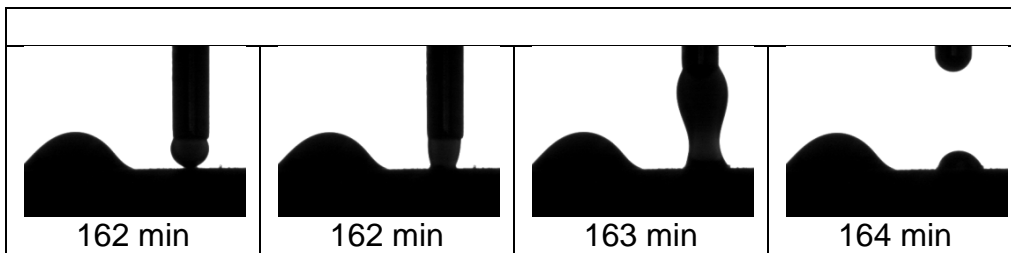


**Imagen 5.19.** Placa de dolomía tratada con solución de producto químico D23 en n-heptano, inmersa en salmuera de formación.

La dolomía presenta un comportamiento distinto al de la caliza Bedford causado, como se ha venido diciendo, por la geometría porosa en mayor medida. En la **Imagen 5.19** se presenta una secuencia de una gota de aceite



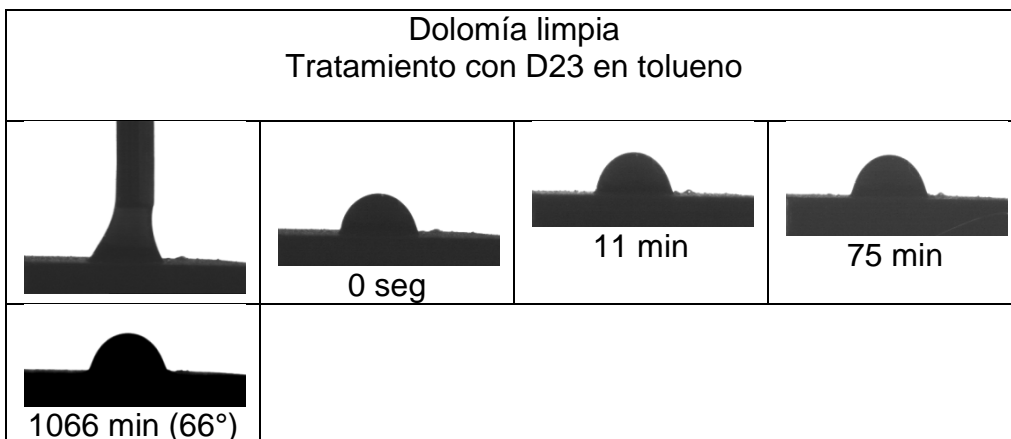
crudo ligero adherida a una roca de dolomía tratada con D23 disuelto en n-heptano. Su ángulo de contacto después de 1260 min fue de 43° por lo que aún se considera que la roca está mojada por aceite.



**Imagen 5.20.** Efecto que causa la solución del producto D23 en n-heptano sobre una placa de dolomía tratada con este mismo producto, inmersa en salmuera de formación.

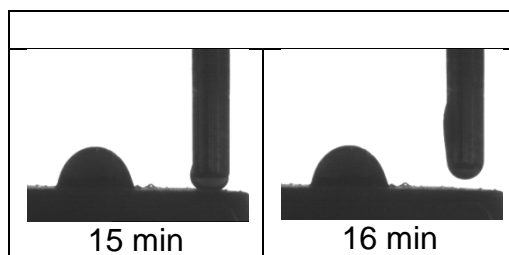
Después de 162 minutos se trató de pegar otra gota, esta se adhirió a la superficie provocando un ángulo similar al primero dejando claro que la roca tiene preferencia por el aceite.

#### 5.4.2.5.2. Tratamiento con D23 en tolueno



**Imagen 5.21.** Placa de dolomía tratada con solución de producto químico D23 en tolueno, inmersa en salmuera de formación.

Por otro lado, la **Imagen 5.21** presenta una roca de dolomía ahora tratada con solución de producto D23 en tolueno cuya gota probada formó un ángulo de 66° después de 1066 minutos, lo que hace que la roca tenga una mojabilidad intermedia tendiendo a ser mojado por aceite.



**Imagen 5.22.** Efecto que causa la solución del producto D23 en tolueno sobre una placa de dolomía tratada con este mismo producto, inmersa en salmuera de formación.

No obstante, se repitió lo mismo que en el experimento anterior pero se hizo a un tiempo más cercano al tiempo inicial, con el objetivo de ver si la salmuera y el producto químico actuaban en un corto plazo, lo sorprendente fue que la gota nunca se pegó a la superficie, lo que hace ver que las reacciones tomaron lugar casi desde el momento en que entran en contacto todas las fases por lo que deducimos que el solvente del producto químico (n-heptano o tolueno) tuvo que ver en este comportamiento. Así que, el solvente del producto químico es de suma importancia para que este logre su funcionamiento óptimo dentro de las interacciones de la interfase sólido-líquido-líquido.

En estos casos no pasó lo mismo que pasó en la interfase sólido-líquido-gas en donde la gota se esparcía y se adsorbía totalmente, sino que la gota de aceite no se adsorbe ni se esparce completamente en la roca, por lo que si se selecciona de buena manera y con los estudios pertinentes un producto químico tenso-activo se pueden lograr los resultados planteados en un proyecto; en nuestro caso particular, ya sea para remediar y controlar el daño en una formación o para aplicar el mejor método de recuperación de aceite.

Este último aspecto será analizado en la siguiente sección en donde se demuestra el efecto que produce una solución con producto químico tenso-activo capaz de reducir la tensión interfacial.

---

---

## CONCLUSIONES

---

---

- El “Método de la Gota Adherida” es un método conveniente para caracterizar la mojabilidad en sistemas aire-fluido-sólido y aceite-salmuera-sólido a través de la medición del ángulo de contacto bajo condiciones dinámicas.
- Los resultados de los experimentos del ángulo de contacto presentados en este trabajo tienen un error experimental de  $\pm 3^\circ$ .
- Los ángulos de contacto medidos fueron los ángulos internos que se formaron en el punto de contacto entre las fases aire, aceite y roca o salmuera, aceite, roca, según sea el caso.
- Los ángulos de contacto medidos en aire sobre superficies heterogéneas (Dolomía) con gotas de salmuera de formación, fueron casi siempre mayores que aquellos medidos sobre superficies homogéneas (Caliza). Mientras que los ángulos de contacto medidos con aceite siempre fueron cercanos a  $0^\circ$  en ambas rocas.
- El ángulo de contacto, cuando es cercano a cero, de una gota de cualquier fluido depositada en la superficie de una placa mineral que se encuentra en aire es difícil de medir debido a que esta se adsorbe o esparce de manera casi inmediata. Por otro lado, el ángulo de contacto de una gota de aceite depositada en la superficie de una placa mineral inmersa en salmuera estuvo siempre algo deformado debido a la flotación.
- Los cambios de mojabilidad, representados por el ángulo de contacto, sobre superficies planas, pulidas y limpias (Dolomía y Caliza Bedford) inducidos por el aceite crudo dependen en gran medida de la composición del aceite crudo más que de la composición de la roca o de su pre-tratamiento; esto es principalmente cuando los ángulos de contacto son medidos en aire. Por el contrario, los ángulos de contacto, medidos también en aire, inducidos por la salmuera no sólo dependen de la composición y concentración de esta sino que también dependen de las características del medio poroso y del pre-tratamiento de este mismo.
- Rocas limpias sin pre-tratamiento y en aire, son mojadas fuertemente por aceite o por agua, en mayor o menor medida, dependiendo del líquido que entre en contacto con la superficie. Mientras que, las rocas pre-tratadas son fuertemente mojadas por aceite siempre y cuando el ángulo de contacto sea medido en aire.

---

---

## CONCLUSIONES

---

---

- Cuando los ángulos de contacto son medidos en un sistema aceite-salmuera-sólido, la mojabilidad depende de múltiples factores como: la composición del aceite, el pre-tratamiento de la superficie, la composición de la salmuera y el pH de la misma, el volumen de la gota, y la temperatura de medición. Además, no hay que olvidar la geometría del medio poroso y sus características como son: el tamaño del grano, el diámetro del poro, la porosidad, la permeabilidad, y la rugosidad de la superficie.

- En la ausencia de salmuera (en aire), una superficie carbonatada tiende a adsorber ácidos orgánicos polares simples. Esto ocurre porque normalmente el calcio está cargado positivamente, la superficie es débilmente básica en el agua cerca del pH normal. El aceite crudo contiene pequeñas fracciones de los ácidos naturales orgánicos polares. Por lo tanto, si existen sales en el agua estas afectan fuertemente la carga superficial en las interfaces de los fluidos y sobre la superficie de la roca; las cuales en turno pueden afectar la adsorción de los componentes polares.

- La adsorción de los componentes del aceite crudo alteran la mojabilidad de las superficies minerales. La diferencia más importante es que el material activo interfacialmente en conjunto con el aceite crudo, salmuera, y roca se adsorbe sobre el sólido desde la interface aceite/agua, en vez que desde la fase agua o la fase aceite.

- A causa de la complejidad de los materiales naturales, es probable que más de un mecanismo de interacción contribuya a la alteración de la mojabilidad usando superficies sólidas lisas y medio poroso. Han sido identificados cuatro mecanismos. Esos incluyen interacciones polares entre los componentes del aceite y el sólido, superficie de precipitación que depende de la solvencia de la fase aceite con respecto a sus asfaltenos, e interacciones ácido/base o de enlaces iónicos entre los sitios ionizados en las interfaces aceite/salmuera y sólido/salmuera. Esos mecanismos pueden ser diferenciados observando casos distintivos de acidez, basicidad, o aceites de alta gravedad.

- Los ácidos y bases orgánicos solubles en aceite disminuyen la IFT entre el aceite y el agua. La IFT depende del pH de la fase acuosa y la composición iónica de la misma. La relación entre la IFT y las propiedades de la fase acuosa pueden ser explicados tratando los grupos funcionales ácidos o básicos como sitios de superficie ionizable. La IFT decrece en proporción al incremento en su carga positiva o negativa de la interface aceite-agua.

- Las interfaces aceite crudo-salmuera tienen sitios ácidos y básicos. La composición de la salmuera afecta la extensión de la carga. Sobre un amplio rango de condiciones, los sitios de cargas positiva y negativa pueden coexistir. La coexistencia de sitios de carga opuesta tienen importantes aplicaciones para las interacciones que afectan la mojabilidad en un yacimiento de aceite.

---

---

## CONCLUSIONES

---

---

- En el tratamiento de las placas de roca por solución de asfalteno el ángulo de contacto incremento en comparación con las placas tratadas sólo con aceite. El ángulo de contacto no dependió del tipo de asfaltenos. Concretamente, los asfaltenos de los aceites pesados y ligeros son igualmente efectivos alterando la mojabilidad.
- Es meritorio mencionar que la diferencia nativa de las superficies homogéneas y heterogéneas fue también suprimida por la adsorción de asfaltenos. Concretamente, el carácter de las rocas tratadas se hacen completamente dependientes del asfalteno.
- Lo mencionado arriba podría ser importante en la caracterización de yacimientos y en la utilización tecnológica de asfaltenos o soluciones que contengan asfaltenos. Sin entrar en detalles podríamos predecir que la Caliza Bedford y la Dolomía de yacimiento son mojadas por aceite. De otra forma, los resultados experimentales claramente demuestran que los asfaltenos en general, y los aceites crudos con alto contenido de asfaltenos pueden usarse como agentes que alteran la mojabilidad cuando la hidrofobización es el objetivo central de la tecnología.
- El rol de los asfaltenos parece ser substancial en la alteración de las propiedades interfaciales de los sistemas agua y aceite. La inestabilidad de la tensión interfacial debida a la depositación de asfaltenos podría ser debido a las características surfactantes de las partículas de asfalteno.
- La adsorción y las propiedades de difusión de un surfactante deben ser considerados cuando se busca predecir el desplazamiento de un aceite desde una superficie sólida usando un surfactante.
- Las fuerzas capilares que entrapan el aceite residual en el medio poroso pueden ser reducidas disminuyendo la tensión interfacial entre el aceite y el agua o cambiando las condiciones de mojabilidad usando componentes de superficie activa para el propósito de mejorar la eficiencia de desplazamiento del aceite. Debido a que la mayoría de los agentes de superficie activa son altamente costosos para ser económicamente usados en un proceso de recuperación mejorada de aceite, es prudente buscar químicos menos costosos para reducir la tensión interfacial y/o cambiar las condiciones de mojabilidad de un yacimiento. Afortunadamente, el uso de componentes polares simples tales como ácidos orgánicos y bases que liberen el aceite residual entrampado son económicamente accesibles.

---

---

## CONCLUSIONES

---

---

- El efecto de la concentración de la salmuera es muy sorprendente y significativo cuando se hace una solución con producto químico tenso-activo. El cambiar la composición de la salmuera en el yacimiento mezclándola con un tenso-activo logró un efecto inesperado y se encontró que el aceite crudo se despegó de la superficie. Similares resultados fueron obtenidos con salmuera sintética y salmuera de otra formación en estudio.
- La mojabilidad de los minerales del yacimiento juega un rol importante en la recuperación del aceite. Ha sido mostrado que la mojabilidad mineral es afectada por varios factores incluyendo la adsorción de surfactante, la conformación, composición mineralógica, y condiciones de solución tales como el pH y la salinidad. La presencia de varias especies minerales disueltas, precipitantes del surfactante, componentes orgánicos y electrolitos inorgánicos pueden modificar la mojabilidad drásticamente. Un entendimiento completo de todas las complejas interacciones involucradas puede guiar a nuevas aproximaciones y perspectivas que son necesarias para la Recuperación Mejorada de aceite.

---

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

---

1. Acevedo, S. et al.: "Interfacial Rheological Studies of Extra Heavy Crude Oils and Asphaltenes: Role of the Dispersion Effect in the Adsorption of the Asphaltenes at the Interface of Water-in-Crude Oil Emulsions," *Colloids Surfaces A*, 71 (19993) 65.
2. Abdallah, W.; Buckley, J. S.; Carnegie, A.; Bernd, J. E.; Fordham, E.; Graue, A.; Habashi, T.; Husain, H.; Montaron, B.; y Ziauddin, M.: "Los efectos de la Mojabilidad". Seminario de Schlumberger sobre mojabilidad, 2007.
3. Abdel-Wali A. A.: "Effect of Simple Polar Compounds and Salinity on Interfacial Tension and Wettability of Rock/Oil/Brine System". Petroleum Engineering Department, College of Engineering, King Saud University, 1995.
4. Adibhatla B.; Mohanty K.K.; Berger P.; Lee C.: "Effect of surfactants on wettability of near-wellbore regions of gas reservoirs". *Journal of Petroleum Science and Engineering, Chemical Engineering*, University of Houston Oil Chem Technologies, 2006.
5. Anderson, W. G.: "Wettability Literature Survey - Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability". *Journal of Petroleum Technology*, (Oct. 1986), 1125-44.
6. Anderson, W.G., 1986.: "Wettability Literature Survey: Part 2. Wettability Measurements"; *J. Pet. Technol., Trans., AIME* 281, 1246-1262.
7. Argüelles, J.: "Efecto de la depositación de asfaltenos en el flujo de fluidos en medios porosos". Proyecto terminal para obtener el título de ingeniero químico, uam, azcapotzalco.
8. Ayirala S. C. and Rao D. N.: "Multiphase flow and wettability effects of surfactants in porous media". The Craft and Hawkins Department of Petroleum Engineering, Louisiana State University, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241 (2004) 313-322, 2004.
9. Ayirala, S.C.: "Surfactant Induced Relative Permeability Modifications for Oil Recovery Enhancement". M.S. Thesis, LSU, Dec. 2002.
10. Basu, S.; Nandakumar, N.; Masliyah, J. H.: "A Study of Oil Displacement on Model Surfaces". *J. Colloid Interface Sci.* 1996, 182, 82.

11. Benner, F. C.; Bartell, F. E.: "The effect of polar impurities upon capillary and surface phenomena in petroleum production". In *Drilling and Production Practices*; API: New York, 1942; pp 341-348.
12. Buckley, J. S.: "Chemistry of the Crude Oil/Brine Interface". 3<sup>rd</sup> International Symposium on Evaluation of Reservoir Wettability and its Effect on Oil Recovery, Laramie, WY, 21-23 Sept. 1994.
13. Buckley, J. S.: "Evaluation of Reservoir Wettability and its effects on oil recovery". Petroleum Recovery Research center, New Mexico Institute of Mining and Technology, 1998.
14. Buckley, J. S., Liu, Y., and Monsterleet, S.: "Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils".
15. Buckley, J. S.: "Mechanisms and Consequences of Wettability Alteration by Crude Oils". PhD dissertation, Heriot-Watt U., Edinburgh, Scotland (1996).
16. Buckley, J. S. and Morrow, N. R.: "An Overview of Crude Oil Adhesion Phenomena". *Physcal Chemistry of Colloids and Interfaces*, H. Toulhoat and J. Lecourtien (eds.), Éditions Technip, Paris (1992) 39-45.
17. Buckley, J. S.; Takamura, and Morrow, N. R.: "Influence of Electrical Surface Charges on the Wetting Properties of Crude Oil". *SPE Res. Eng.*, 4 (1989) 332.
18. Buckley, J. S.: "Wetting alteration of solid surfaces by crude oils and their asphaltenes". New Mexico Petroleum Recovery Research Center, *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, Vol. 53, Mai-Juin, 1998.
19. Carroll, B. J.: "The Kinetics of Solubilization of Nonpolar Oils by Nonionic Surfactant Solutions". *J. Colloid Interface Sci.* 1981, 79, 126.
20. Cases, J. M.; Villieras, F.: "Thermodynamic Model of Ionic and Nonionic Surfactant Adsorption-Abstraction on Heterogeneous Surfaces". *Langmuir* 1992, 8, 1251.
21. Christenson, H. K. and Israelachvili, J. N.: "Direct Measurements of Interactions and Viscosity of Crude Oils in Thin Films between Model Clay Surfaces". *J. Colloid Interface Sci.* (1987) 119, No. 1, 194.
22. Civan, F.: "Reservoir Formation Damage. Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation". University of Oklahoma Gulf Publishing Company Houston, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 2000, p. 740.
23. Clementz, D. M.: "Alteration of Rock Properties by Adsorption of Petroleum Heavy Ends: Implications for Enhanced Oil Recovery". Paper SPE 10683 presented at the 1982 SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 4-7 Apr.



24. Clementz, D. M.: "Interacction of Petroleum Heavy with Montmorillonite". *Clays Clay Minerals* (1976) 24,312.
25. Collins, S. H., and Melrose, J. C.: "Adsorption of Asphaltenes and Water on Reservoir Rock Minerals". SPE 11800, proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Denver, (1983).
26. Cuiec, L.: "*Rock/Crude-Oil Interactions and Wettability: An Attempt to Understand Their Interaction*". Paper SPE 13211; presented at the SPE 59<sup>th</sup> Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, TX, September 16-19, 1984
27. Cuiec, L.: "Restoration of the Natural State of Core Samples". paper SPE 5634 presented at the 1975 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, 28 Sept. – 1 Oct.
29. Cueic, L. E.: "Wettability and Oil Reservoirs". Proc. of North Sea Oil & Gas Reser, Seminar, Norwegian Inst. of Tech., Norway, December, 2-4, 1985,193-207.
30. Denekas, M. O.; Mattax, C. C. and Davis, G. T.: "Effect of Crude Oils Components on Rock Wettability". *Trans. AIME*, 216, 1959, 303-33.
31. Dubey, S.T. and Doe, P.H.: "Base Number and Wetting Properties of Crude Oils," *SPE* (August 1993) 195; *Trans.*, AIME, 295.
32. Dubey, S. T., and M. H. Waxman: "Asphaltene Adsorption and Desorption From Mineral Surfaces". *SPE Res. Eng.*, 6 (1991) 389.
33. González, G. , and M. B. C. Moreira: "The Wettability of Mineral Surface Containing Adsorbed Asphaltenes". *Colloids Surfaces*, 58 (1991) 293.
34. Hirasaki and Zhang, "Surface Chemistry of Oil Recovery From Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formations", SPE (2000)
35. Hirasaki, G.J.: "Wettability: Fundamentals and Surface Forces," *SPEFE* (June 1991) 217; *Trans.*, AIME, 291.
36. Mendoza, J. L.; Castellanos, I. V.; Ortiz, A.; Buenrostro, E.; Durán, C. A.; López, S.: "Study of monolayer to multilayer adsorption of asphaltenes on reservoir rock minerals", Elsevier, 2009.
37. Kaminsky, R., and Radke, C. J.: "Waters Film, Asphaltenes, and Wettability Ateration," Earth Science Division, University of California, SPE/DOE, Improved Oil Recovery Symposium held in Tulsa; Oklahoma, 19-22 April, 1998.

38. Liu, Y. Auckley, J. S.: "Evolution of Wetting Alteration by Adsorption from Crude Oil". SPEFE ( ) March 19975.
39. Liu, Y. and Buckley, J.S.: "Evolution of Wetting Alteration by Adsorption from Crude Oil". Paper SPE 28970 presented at the 1995 International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Feb. 14-17.
40. Lawson, J.B.: "The adsorption of non-ionic and ionic surfactants on sandstone and carbonate". In: SPE 7052 Presented at The 1978 5<sup>th</sup> SPE Symposium on Improved Methods for Oil Recovery, Tulsa, 16–19 April.
41. Manual: "DSA, Drop Shape Analysis". Krüss© GmbH, Hamburg, 2000.
42. Morrow, N. R., Cram, P. J., and McCaffery, F. G.: "displacement Studies in Dolomite with Wettability Control by Octanoic Acid," SPEJ (August 1973) 221; Trans., AIME, No. 1, 225.
43. Mungan, N.: "Permeability reduction through changes in pH and salinity". J. Petrol. Technol. (1965) 1449–1453.
44. Myers, D.: "Surfaces, Interfaces and Colloids Principles and Applications," 2nd ed., Wiley-VCH Series, 1999.
45. Ogunberu, A. L. and Ayub, M.: "The Role of Wettability in Petroleum Recovery". Faculty of Engineering, University of Regina, Regina, Saskatchewan, Canada, Petroleum Science and Technology, 23: 169–188, 2005.
46. Rayes, B. H.; Pernyeszi, T.; Lakatos, I.; y Tóth J.: "Comparative Study of Asphaltene Adsorption on Formation Rocks under Static and Dynamic Conditions". Research Institute of Applied Chemistry, University of Miskolc, Hungary, SPE, 2002.
47. Rayes, B. H.: "Effect of Fluid/Rock Interaction on Wettability Practical Experience and Consequences at the Sharara Field, Libya". University of Miskolc, Research Institute of Applied Chemistry, Hungary, 2004.
48. Salehi, M.; Johnson, S. J.; y Liang, J.-T.: "Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs". Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Kansas, and Tertiary Oil Recovery Project, 2008.
49. Sayyoub, M. H. and Al-Blehed, M. S. "Effect of Some Middle East Crude Oil-brine-rock Interactions on Wettability." Jap. Pet. J., 34, No. 3 (1991), 284-290.
50. Shedid, S. A.; Ghannam, M. T.: "Factors affecting contact-angle measurement of reservoir rocks". Journal of Petroleum Science and Engineering 44 (2004) 193– 203.

51. Somasundaran P.; Zhang L.: "Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes". Langmuir Center for Colloids and Interfaces, Columbia University, 2006.
52. Standal S.; Haavik J.; Blokhus A. M.; Skauge A.: "Effect of polar organic components on wettability as studied by adsorption and contact angles". Department of Chemistry, University of Bergen, Norway Norsk Hydro Research Centre, Bergen, Norway, 1999.
53. Standnes, D. C.: "*Enhanced Oil Recovery from Oil-Wet Carbonate Rock by Spontaneous Imbibition of Aqueous Surfactant Solutions*". Stavanger College: Stavanger, Norway, 2001.
54. Standnes and Austad: "Wettability alteration in chalk. 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants". Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000.
55. Schramm, L.L.: "Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry," Cambridge University Press, 2000, (Chapter 5), pp. 159–202.
56. Starkweather, B. A., Zhang, X., and Counce, M. C.: "An Experimental Study of the Change in the Contact Angle of an Oil on a Solid Surface," *Department of Chemical Engineering, University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37919 2220, and Chemical Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 3783, Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 362-366.
57. Thomas, M. M.; Clouse, J. A.; and Longo, J. M.: "Adsorption of Organic Compounds on Carbonate Minerals. 1. Model Compounds and their Influence on Mineral Wettability," *Chem. Geol.* (1993) 109, 201.
58. Tiab, Djebbar; and Donaldson, Erle C.: "Petrophysics : theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties." 2nd ed.
59. Valderrama, L.: "Determinación de ángulo de contacto". Universidad de Atacama.
60. Vijapurapu, C. S. and Rao, D. N.: "Compositional effects of fluid on spreading, adhesion and wettability in porous media". Louisiana State University, ELSEVIER, 2004.
61. Wu, Y.; Shuler, P. J.; Blanco, M.; Tang, Y.; Goddard III, W. A.: "An Experimental Study of Wetting Behavior and Surfactant EOR in Carbonates With Model Compounds". California Institute of Technology, SPE Journal, March, 2008.
62. Xie, X.; Morrow, N. R.; Buckley, J. S.: "Crude Oil/Brine Contact Angles on Quartz Glass". SCA-9712.

63. Yang S-Y.; Hirasaki, G. J.; Basu, S.; Vaidya, R.: "Mechanisms for contact angle hysteresis and advancing contact angles". *Journal of Petroleum Science and Engineering* 24 \_1999. 63–73
64. Young, T.: "An Essay on the Cohesion of Fluids". *Philos. Trans. R. Soc. London* 1805, 95, 65.