



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Mojabilidad:
medición del ángulo de contacto por el método
de la gota cautiva.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A :

CÉSAR GONZÁLEZ BARRERA



DIRECTORA DE TESIS:
Ing. Guadalupe Contreras Ordaz

MÉXICO, D.F., CIUDAD UNIVERSITARIA.

MAYO 2014



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.

Índice

	Página
Resumen	IX
Introducción	1
Tema 1	
Conceptos básicos referentes al tema.	2
1.1. Superficie, interfaz e interfase.	3
1.2. Sistemas dispersos.	4
1.2.1. Emulsión.	5
1.2.2. Suspensiones.	20
1.2.3. Geles.	24
1.3. Teoría DLVO.	26
1.4. Propiedades reológicas.	29
1.5. Fenómenos de superficie.	29
1.6. Factores que afectan a los fenómenos superficiales.	36
Tema 2	
Mojabilidad.	39
2.1. Interfase sólido-líquido.	40
2.1.1. Histéresis del ángulo de contacto.	42
2.2. Interfase sólido-líquido1-líquido 2, líquidos inmiscibles.	44
2.3. Esparcido de un líquido sobre otro.	45
2.4. Mojabilidad como un fenómeno del ángulo de contacto.	48
2.5. Mojabilidad como un fenómeno de la acción capilar.	49
2.6. Tipos de mojabilidad.	50
2.7. Tensión superficial o interfacial (métodos de medición).	52
2.8. Importancia de la mojabilidad en la explotación de los yacimientos.	57
2.9. Aspectos físicos, químicos y termodinámicos responsables de la generación y variación de la mojabilidad en un sistema roca-fluidos.	61

Tema 3

Estimación de la mojabilidad en un sistema roca/fluido.	65
3.1. La evaluación de formaciones y la petrofísica.	66
3.2. Métodos para determinar la mojabilidad.	69
3.2.1. Métodos cuantitativos.	70
3.2.2. Métodos cualitativos.	74

Tema 4

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva.	80
4.1. Pruebas experimentales.	82
4.2. Preparación de las muestras de roca.	82
4.3. Determinación de la densidad de la salmuera y del aceite estándar.	84
4.4. Calibración del goniómetro.	86
4.5. Medición de la tensión superficial de la salmuera y del aceite estándar.	88
4.6. Medición del ángulo de contacto por el <i>Método de la Gota Cautiva</i> .	89
4.7. Medición del ángulo de contacto por el <i>Método de la Gota Sésil</i> .	95
4.8. Resultados.	95
4.9. Interpretación de los resultados.	102

Conclusiones y Recomendaciones	104
---------------------------------------	------------

Referencias y Bibliografía	107
-----------------------------------	------------

Índice de figuras

	Página
Tema 1	
Conceptos básicos referentes al tema.	
<i>Figura 1.1 (A) Interfaz bidimensional como concepto geométrico.</i>	4
<i>Figura 1.1 (B) Interfase como región tridimensional donde ocurre una transición continua de la densidad.</i>	4
<i>Figura 1.2 Estructura molecular de un tensoactivo anfifílico.</i>	8
<i>Figura 1.3 Diagrama idealizado, en donde se muestra el efecto del ángulo de contacto sobre la inmersión de la partícula a través de la fase más densa.</i>	13
<i>Figura 1.4 Tensiones interfaciales de un sistema en equilibrio.</i>	14
<i>Figura 1.5 (A) Representación de una micela normal de aceite en agua.</i>	15
<i>Figura 1.5 (B) Representación de una micela inversa de agua en aceite.</i>	15
<i>Figura 1.6 Fotomicrografía de una emulsión de agua en aceite de una muestra de campo.</i>	16
<i>Figura 1.7 TEORIA DLVO: Efecto neto de las energías de atracción y repulsión en la estabilidad de las partículas coloidales.</i>	28
<i>Figura 1.8 Capilaridad y fuerzas que intervienen en el proceso.</i>	30
<i>Figura 1.9 Comparación entre cohesión y adhesión por capilaridad.</i>	30
<i>Figura 1.10 Desplazamiento de una gota de crudo por empuje de agua a través de la garganta de un poro.</i>	32
<i>Figura 1.11 Proceso de adsorción.</i>	33
<i>Figura 1.12 Proceso de adsorción eléctrica.</i>	34
<i>Figura 1.13 Proceso de adsorción física.</i>	35
<i>Figura 1.14 Proceso de adsorción química.</i>	35
<i>Figura 1.15 (A) El ángulo de contacto aparente.</i>	37
<i>Figura 1.15 (B) Rugosidad en la superficie de los poros.</i>	38

Tema 2**Mojabilidad**

Figura 2.1	<i>Gota de un líquido sobre tres diferentes superficies sólidas. De A a C disminuye la atracción por el líquido.</i>	40
Figura 2.2	<i>Variación del ángulo de contacto con la fracción de OH (f_{OH}) la fracción de superficie cubierta por $HS(CH_2)_{11}OH$ en una mezcla con $HS(CH_2)_{11}CH_3$.</i>	41
Figura 2.3	<i>Ángulo de contacto de agua sobre vidrio recubierto con titanio, después de tratar la superficie con Trimetiloctadecilcloruro de Amonio en función del número de tratamientos de recubrimiento con Polidibutil Titanato al 1.1%.</i>	43
Figura 2.4	<i>Sistema conformado por dos líquidos inmiscibles en contacto con un sólido.</i>	44
Figura 2.5	<i>Dos líquidos de diferente tensión superficial.</i>	45
Figura 2.6	<i>Ángulo de contacto.</i>	48
Figura 2.7 (A)	<i>Condición de la película de la superficie del líquido en el punto de Ruptura.</i>	53
Figura 2.7 (B)	<i>Tensiómetro Du Nouy.</i>	53
Figura 2.8 (A)	<i>Gota pendiente y el resultado de su tensión superficial.</i>	54
Figura 2.8 (B)	<i>Esquema de una gota pendiente.</i>	54
Figura 2.9	<i>Esquema de la gota sésil.</i>	55
Figura 2.10	<i>Esquema de un goniómetro.</i>	56
Figura 2.11 (A)	<i>Gota de aceite cautiva en agua, colocada debajo de la fase sólida.</i>	57
Figura 2.11 (B)	<i>Gota de agua cautiva en aceite, colocada encima de la fase sólida.</i>	57
Figura 2.12	<i>Cambio del exponente de saturación de Archie como una función de la mojabilidad y la temperatura para el afloramiento de arenisca Berea.</i>	63

Tema 3**Estimación de la mojabilidad en un sistema roca/fluido.**

<i>Figura 3.1</i>	<i>Esquemas de medición del ángulo de contacto.</i>	71
<i>Figura 3.2</i>	<i>Método capilarimétrico.</i>	76

Tema 4**La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva.**

<i>Figura 4.1</i>	<i>Fragmentos de muestras.</i>	82
<i>Figura 4.2</i>	<i>Cortadora de núcleos de baja velocidad (ISOMET BUEHLER.)</i>	83
<i>Figura 4.3</i>	<i>Muestras de roca.</i>	83
<i>Figura 4.4</i>	<i>Superficies de las muestras.</i>	83
<i>Figura 4.5</i>	<i>Muestras montadas en varillas de madera.</i>	84
<i>Figura 4.6</i>	<i>Determinación de la masa de los fluidos.</i>	85
<i>Figura 4.7</i>	<i>Menú edición del programa DROPimage Advanced.</i>	85
<i>Figura 4.8</i>	<i>Ventana del editor de datos de las fases.</i>	86
<i>Figura 4.9</i>	<i>Limpieza de goniómetro.</i>	86
<i>Figura 4.10</i>	<i>Nivelación del goniómetro.</i>	87
<i>Figura 4.11</i>	<i>Calibración del goniómetro.</i>	87
<i>Figura 4.12</i>	<i>Ventana de opciones de ángulo de contacto.</i>	87
<i>Figura 4.13</i>	<i>Celda de cristal.</i>	89
<i>Figura 4.14</i>	<i>Menú archivo del programa DROPimage Advanced.</i>	90
<i>Figura 4.15</i>	<i>Ventana nuevo experimento.</i>	90
<i>Figura 4.16</i>	<i>Ventana para asignar nombre al experimento.</i>	90
<i>Figura 4.17</i>	<i>Ventana para determinar las fases en cada parte del experimento.</i>	91

Figura 4.18	<i>Ventana de nuevo experimento – sincronización.</i>	91
Figura 4.19	<i>Ventana de información (OK).</i>	91
Figura 4.20	<i>Ventana de información (Si/No).</i>	92
Figura 4.21	<i>Celda de cristal sobre la placa metálica.</i>	92
Figura 4.22	<i>Ventana de herramientas ángulo de contacto.</i>	92
Figura 4.23	<i>Ventana para seleccionar las fases líquida y sólida que se van a utilizar en cada parte del experimento, y para asignar el nombre correspondiente.</i>	93
Figura 4.24	<i>Colocación en la superficie de la muestra una gota de la fase mojante.</i>	93
Figura 4.25	<i>Opción configuración de la ventana de ángulo de contacto.</i>	94
Figura 4.26	<i>Opción medición de la ventana de ángulo de contacto.</i>	94
Figura 4.27	<i>3 Mediciones para cada muestra.</i>	95
Figura 4.28	<i>Evidencias de resultados con el método de gota cautiva con aceite estándar como fase en estudio.</i>	96
Figura 4.29	<i>Evidencias de resultados con el método de gota cautiva con salmuera como fase en estudio.</i>	97
Figura 4.30	<i>Evidencias de resultados con el método de gota sécil con aceite estándar como fase en estudio.</i>	98
Figura 4.31	<i>Evidencias de resultados con el método de gota sécil con salmuera como fase en estudio.</i>	99
Figura 4.32	<i>Gráficas comparativas de los ángulos de contacto entre el método de gota cautiva y el método de gota sécil.</i>	101
Figura 4.33	<i>Comportamiento de la salmuera al desplazado.</i>	103

Índice de tablas

Página

Tema 1

Conceptos básicos referentes al tema.

<i>Tabla 1.1</i>	<i>Tipos de sistemas dispersos.</i>	4
<i>Tabla 1.2</i>	<i>Modificaciones de la viscosidad.</i>	7
<i>Tabla 1.3</i>	<i>Correlación de HLB y sus aplicaciones.</i>	10
<i>Tabla 1.4</i>	<i>Grupos para la determinación del HLB.</i>	11
<i>Tabla 1.5</i>	<i>Composición de un desemulsificante.</i>	19
<i>Tabla 1.6</i>	<i>Resumen del efecto de las curvas de la gráfica.</i>	28

Tema 2

Mojabilidad.

<i>Tabla 2.1.</i>	<i>Coefficientes de esparcido a 20 °C de diversos líquidos sobre el agua (erg/cm²).</i>	46
<i>Tabla 2.2.</i>	<i>Coefficientes de esparcido de diversos líquidos sobre el mercurio(erg/cm²).</i>	46
<i>Tabla 2.3.</i>	<i>Coefficientes de esparcido inicial contra final de diversos líquidos sobre el agua.</i>	47
<i>Tabla 2.4.</i>	<i>Coefficientes de esparcido inicial contra final de diversos líquidos sobre el mercurio.</i>	47
<i>Tabla 2.5.</i>	<i>Dos formas de mostrar la ecuación del fenómeno relacionado al ascenso capilar.</i>	49

Tema 3

Estimación de la mojabilidad en un sistema roca/fluido.

<i>Tabla 3.1</i>	<i>Relación aproximada de los índices de mojabilidad entre el ángulo de contacto, USBM y Amott.</i>	74
------------------	---	----

Tema 4**La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva.**

<i>Tabla 4.1</i>	<i>Propiedades de líquidos comunes a 20°C y presión atmosférica estándar.</i>	88
<i>Tabla 4.2</i>	<i>Resultados estadísticos obtenidos por el método de la gota cautiva.</i>	100
<i>Tabla 4.3</i>	<i>Resultados estadísticos obtenidos por el método de la gota sésil.</i>	100

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de la mojabilidad desde la evaluación de muestras de núcleos de formación, la explicación básica de los efectos fisicoquímicos y termodinámicos en la interacción de un sistema roca/fluido, se describen brevemente los métodos de medición y se realizan las mediciones experimentales del ángulo de contacto utilizando el método de la gota cautiva. El objetivo es analizar la mojabilidad desde un punto de vista práctico y conceptual, así como disponer de un método de evaluación con la intención de facilitar su aplicación en la evaluación de yacimientos de hidrocarburos en sitio relativamente a bajo costo.

En el tema 1, “Conceptos básicos referentes al tema” se aborda la importancia de los estados de la materia y la interacción entre estos. En general, el tema se desarrolla en dos grandes campos, los fenómenos de superficie y los sistemas dispersos.

En el tema 2, “Mojabilidad”, se describe la interacción sólido/líquido entre sistemas de dos y tres fases, los tipos de mojabilidad, los métodos de medición de la energía libre de superficie, así como la importancia de la mojabilidad y los aspectos físicos, químicos y termodinámicos responsables de la generación y variación de la mojabilidad.

En el tema 3, “Estimación de la mojabilidad en un sistema roca/fluido”, se aborda la relevancia que tiene la actividad de corte y manejo de núcleo, análisis de laboratorio, y se describen de manera breve los métodos cuantitativos y cualitativos que son utilizados en la industria para la determinación del ángulo de contacto, la caracterización y evaluación de los yacimientos petroleros.

En el tema 4, “La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva” se desarrolla de manera experimental la medición del ángulo de contacto de un conjunto de muestras de yacimiento, empleando el método de la gota cautiva (*como método de estudio*), en dos fases continuas como son salmuera y aceite estándar y el método de gota sécil (*como método de comparación*). Utilizado un goniómetro Ramé-Hart y el software DROPimage Advanced.

Introducción

El término mojabilidad, describe la preferencia de un sólido que está en contacto con varios fluidos, a ser mojada su superficie por alguno de estos. Mientras que el término "preferencia" describe el equilibrio de las superficies y las fuerzas interfaciales. Una gota de un fluido mojante, preferentemente desplazará a otro fluido; se dispersa por toda la superficie. Por el contrario, si un fluido no mojante se deja caer sobre una superficie ya cubierta por el fluido mojante se formarán gotas, minimizando el contacto con el sólido. Las fuerzas de mojabilidad afectan el comportamiento de un yacimiento de hidrocarburos de diferentes maneras, por ejemplo, una roca mojada por agua puede ser limpiada, secada y completamente saturada con un alcano, mientras las superficies de los poros permanecen mojados por agua. Dejar caer un núcleo saturado de petróleo, pero mojado por agua en un recipiente con agua, de manera espontánea absorberá una cantidad significativa de agua y el aceite saldrá expulsado.

La mojabilidad es una propiedad importante en la evaluación de una formación, debido a que la roca puede ser mojada por agua o mojada por aceite, si el sólido no tiene una fuerte preferencia por un fluido o el otro, la condición se denomina mojabilidad intermedia o neutra. Se usará el término "mojabilidad mixta " para cualquier material cuya mojabilidad no es homogénea.

Un yacimiento es una estructura compleja, que está formado por una gran variedad de minerales. Cada mineral tiene una mojabilidad diferente, que hace que el comportamiento de la mojabilidad de la roca sea difícil de describir. Por lo general, el componente principal de los depósitos, cuarzo, carbonato y dolomita, son mojables por agua antes de la migración de aceite.

Esta tesis presenta los efectos de mojabilidad en la evaluación de la formación, la explicación básica de los efectos fisicoquímicos en la mojabilidad, se describen brevemente los métodos de medición y se realizan las mediciones experimentales del ángulo de contacto utilizando el método de la gota cautiva.

TEMA 1

Conceptos básicos referentes al tema

Los estados de la materia tienen propiedades fisicoquímicas perfectamente definidas en la Termodinámica. Numerosas características surgen cuando dos estados de la materia se encuentran en contacto, por ejemplo, la tensión superficial, capilaridad, adsorción, etc. A estos estados de la materia y a los que surgen cuando se encuentran en contacto, se les denomina fases. Cuando hay dos fases en contacto, la superficie de contacto límite entre ellas se considera una interfase. Los fenómenos que se producen en estas interfases (fenómenos interfaciales) son objeto de estudio de la llamada “fisicoquímica de superficies”.

En general, sus temas de estudio se desarrollan en dos grandes campos, los fenómenos de superficie (tensión interfacial, capilaridad, mojabilidad y adsorción) y los sistemas dispersos (emulsiones, suspensiones y geles).

1.1. Superficie, interfaz e interfase

Los términos superficie, interfaz e interfase, comúnmente se usan de manera indistinta para representar el límite entre dos fases macroscópicas de un sistema heterogéneo, a pesar de que hay diferencias entre estos términos.

Desde el punto de vista microscópico, una **superficie** es una capa delgada de dimensiones atómicas o moleculares que constituye la frontera entre dos fases (gas/sólido y gas/liquido), a la que se atribuyen propiedades fisicoquímicas ideales y dichas propiedades difieren a las de la materia en el **seno** de cada fase, desde el punto de vista macroscópico es la interfaz entre aire/sólido y aire/liquido.

La **interfaz** no es una superficie bidimensional de volumen nulo, sino que posee un espesor finito y las moléculas en ese volumen finito están sometidas a un campo de fuerzas distinto al que están sometidas las moléculas en el seno del material, tal como se ilustra en la **figura 1.1. (A)**. Este sistema mostrado está constituido por dos fases: el agua en estado líquido y el agua en estado vapor (gaseoso). La frontera entre las dos fases es la superficie del agua que está en contacto con su vapor, y entre las dos fases existe una *región tridimensional intermedia*. A esta región tridimensional se le denomina **interfase**.

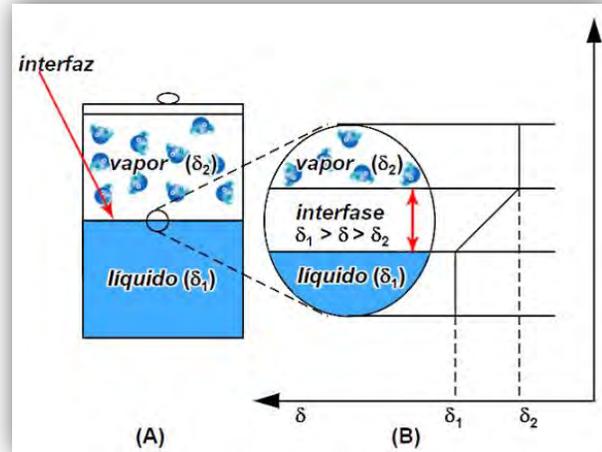
En la **figura 1.1. (B)** se esquematiza una visión ampliada de la interfase. En ella se distinguen dos fases homogéneas (L y V), cada una de las cuales está caracterizada por un conjunto de propiedades específicas ^[06]. Por ejemplo:

δ_1 = Densidad de la fase líquida

δ_2 = Densidad de la fase vapor

Despreciando el efecto de la gravedad se puede considerar que δ_1 y δ_2 son constantes en sus respectivas fases. En la región intermedia, la densidad varía continuamente de δ_1 a δ_2 . Esta región intermedia caracterizada por una densidad variable δ tal que $\delta_1 > \delta > \delta_2$ es la interfase.

Figura 1.1 (A) Interfaz bidimensional como concepto geométrico. (B) Interfase como región tridimensional donde ocurre una transición continua de la densidad.



1.2. Sistemas dispersos

Son mezclas de dos o más sustancias en las que una fase está dispersa o discontinua y otra es dispersante o continua. Estas fases interactúan en menor o mayor grado según el tipo de sistema disperso que conformen. Utilizando los términos que se emplean para caracterizar una disolución, **la fase dispersante es el solvente** (que disuelve) y está en mayor proporción y la **fase dispersa es el soluto** (se disuelve) y se agrega en menor cantidad. En la **tabla 1.1** se indica el tipo de sistema que resulta de la interacción entre 2 fases.

Tabla 1.1 Tipos de sistemas dispersos ^[01].

Medio de dispersión	Fase dispersa	Tipo de Sistema
Gas	Gas	No se forma, la mezcla es homogénea
Gas	Líquido	Niebla
Gas	Sólido	Humo
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Suspensión
Sólido	Gas	Espuma sólida
Sólido	Líquido	Emulsión sólida
Sólido	Sólido	Ciertas aleaciones

1.2.1. Emulsión

La emulsión es un sistema de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales está disperso en el otro en forma de gotas muy pequeñas. La fase dispersa o interna (discreta) es la que se encuentra disgregada en gotas o glóbulos y generalmente es la que está también en menor proporción; la fase continua, dispersante o externa, es el líquido circundante y generalmente es el que se encuentra en mayor proporción.

Las emulsiones pueden ser:

- Emulsión de aceite en agua (o/w) donde la fase continua es el agua. En este tipo de emulsiones, las gotas se deforman cuando se aplica una fuerza de corte.
- Emulsión de agua en aceite (w/o) donde la fase continua es el aceite. En este tipo de emulsiones, los glóbulos se comportan como esferas indeformables.
- Emulsión mixta o dual, donde ambos tipos de emulsión pueden estar presentes en un mismo sistema.

Una emulsión del tipo aceite en agua se puede transformar en una emulsión agua en aceite o viceversa, modificando la relación de volúmenes de las dos fases líquidas o el tipo de sustancia emulsificante adicionada; a este fenómeno se le conoce como *inversión*.

Las propiedades de una emulsión dependen de la composición y de la forma de preparación de ésta, y en conjunto definen su estabilidad.

1.2.1.1. Propiedades de las emulsiones

✓ **Solubilidad**

Está determinada por la fase continua: si ésta es hidrosoluble o hidrofílica, la emulsión puede ser diluida en agua, mientras que si es oleosoluble o hidrofóbica, la emulsión se puede disolver en aceite. Si se reduce la viscosidad aumenta la solubilidad.

✓ **Tamaño de partícula**

La fase interna de una emulsión se encuentra en forma de gotas que van desde 10 a 150 *micrómetros* (macroemulsiones) y de 0.5 a 50 *micrometros* (microemulsiones o micelas). Si el número de gotas más pequeñas aumenta, la estabilidad de la suspensión es mayor. El tamaño de partícula está determinado por la cantidad y el tipo de emulsificante, el orden de adición de los componentes y el tipo de agitación. El tamaño de partícula también influye en el color y en la apariencia de la suspensión.

✓ **Movimiento browniano**

Es un movimiento continuo, en zigzag y al azar de las partículas cuando se ven al microscopio; tiene un efecto negativo sobre la estabilidad de la emulsión, ya que aumenta la probabilidad de colisión de las partículas, formando agregados las fases pueden separarse (*floculación*).

Por otro lado, la clarificación artificial consiste en agregar determinadas sustancias en estado coloidal, las cuales al coagular y flocular arrastran por acción fisicoquímica los compuestos coloidales. La coagulación y floculación son dos procesos dentro de la etapa de clarificación. Ambos procesos se pueden resumir como una etapa en la cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas llamadas *flóculos* tal que su peso específico supera a la del líquido y pueden precipitar.

La *coagulación* se refiere al proceso de desestabilización de las partículas suspendidas de modo que se reduzcan las fuerzas de separación entre ellas. La floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido para que las partículas hagan contacto.

La *coalescencia* es el proceso de crecimiento de las gotas de líquido. Dos gotas chocan entre ellas y permanecen unidas, constituyendo así una gota de mayor tamaño, lo cual da origen a que una emulsión se rompa y pierda su estabilidad.

✓ **Viscosidad**

Cuando hay exceso de fase continua, la viscosidad de una emulsión es prácticamente la viscosidad de dicha fase. Al aumentar la proporción de la fase dispersa aumenta la viscosidad de la emulsión hasta un punto en que la emulsión deja de ser líquida. La viscosidad de una emulsión se puede modificar como se indica en la **tabla 1.2**.

Tabla 1.2 Modificaciones de la viscosidad ^[M12].

Para reducir la viscosidad	Para aumentar la viscosidad
Se aumenta la proporción de la fase continua	Se agregan espesadores como gomas y geles
Se reduce la viscosidad de la fase continua	Se aumenta la proporción de la fase dispersa
	Se reduce el tamaño de las gotas
	Se aumenta la viscosidad de la fase continua

✓ **Conductividad eléctrica**

Permite distinguir entre los diferentes tipos de emulsiones. Los estudios de conductividad se relacionan ampliamente con las emulsiones de agua en aceite, y esto es de esperarse debido a que se emplean métodos eléctricos para la separación de tales emulsiones.

✓ **Estabilidad de las emulsiones**

Es la propiedad más importante de las emulsiones. Se mide la estabilidad por la velocidad con la cual las gotas de la fase dispersa se agrupan para formar una masa de líquido que se separa después por gravedad.

La estabilidad se representa por el tiempo de conservación, sin ruptura (sin separación de fases), de una emulsión en condiciones normales de almacenamiento. También existen pruebas de estabilidad acelerada, usando centrifugación. Se mide también la estabilidad: 1) con temperaturas elevadas; 2) con agentes químicos; 3) a la resistencia con acción mecánica.

Para formar una emulsión estable de aceite en agua, las partículas de aceite deben reducirse al mínimo. Si se trata de preparar una emulsión que contenga poco aceite y mucha agua, las minúsculas partículas de aceite deben estar totalmente rodeadas de partículas de agua para poder estar en suspensión en ella.

Para que una emulsión sea estable se requiere:

- La existencia de una película interfacial entre las dos fases.
- Una firme tensión interfacial, que se consigue con agentes tensoactivos que se adsorben en la interfase.

1.2.1.2. Tensoactivos

Un *surfactante* o *agente superficialmente activo* es una especie química que es activa en la interfase entre dos fases, como un detergente, que es activo en la interfase entre las fases hidrófila e hidrófoba. El detergente se acumula en la interfase y modifica la tensión superficial. La tensión superficial disminuye cuando un soluto se acumula en la interfase, siendo el soluto en este caso el agente tensoactivo. En la **figura 1.2** se muestra la estructura molecular de un tensoactivo anfifílico: *es una molécula que tiene un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico o sea que tiene afinidad tanto por fases de agua como de aceite*, (generalmente es o contiene, una cadena hidrocarbonada).

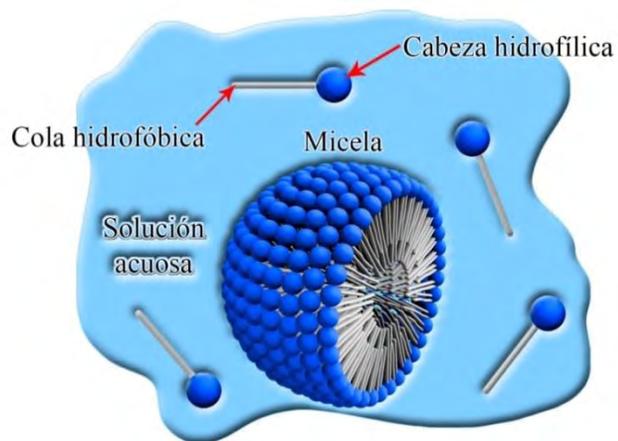


Figura 1.2 Estructura molecular de un tensoactivo anfifílico.

1.2.1.3. Ecuación de Gibbs

La ecuación de **Gibbs** sirve para deducir si un compuesto es tensoactivo:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln c_2} \right), \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde:

Γ_2 , es la concentración de exceso relativo del componente 2 con respecto al 1 (moles /cm²).

R , es la constante de los gases.

T , es la temperatura absoluta.

γ , es la tensión superficial.

$\ln c$, es el logaritmo natural de la concentración de tensoactivo.

Si Γ es positiva el compuesto es tensoactivo, y las moléculas tienden a acumularse en la superficie. Para que Γ sea positivo, el resultado de la pendiente de la Ecuación de Gibbs ($d\gamma/d \ln c$) debe ser negativo.

Si Γ es negativo, el compuesto no es tensoactivo, su afinidad es mayor por el líquido que por la superficie (permanecen en la disolución), y el resultado de la pendiente es positivo o 0.

1.2.1.4. Balance Hidrófilo-Lipófilo (HLB)

En 1949 Griffin propuso una escala que mide la fuerza relativa de las partes hidrófila y lipófila llamada *Balance Hidrófilo-Lipófilo* (HLB por sus siglas en inglés) y asigna un valor a los grupos funcionales de los tensoactivos. Números de 0 a 20 han sido atribuidos a una serie de tensoactivos.

La relación propuesta por Davies, es:

$$HLB = \sum(NGH) - \sum(NGL) + 7, \quad \text{Ec. 1.2}$$

NGH, número del grupo hidrófilo (suma de valores)

NGL, número del grupo lipófilo (suma de valores)

Un valor pequeño de HLB (3 a 6) dará una emulsión agua en aceite y un valor elevado de HLB (8 a 18) dará una emulsión de aceite en agua. Muchas propiedades pueden ser correlacionadas con el HLB. Sin embargo, esta escala no se aplica más que a los tensoactivos no-iónicos que pertenecen a una familia de productos de condensación de alcoholes de cadena larga con el polioxietileno. La **tabla 1.3** muestra el rango de valores HLB y su aplicación como agentes tensoactivos.

Tabla 1.3 Correlación de HLB y sus aplicaciones ^[M15].

Rango de valores HLB	Aplicación
1.5 a 3	Agentes antiespumantes
3.5 a 6	Emulsionante tipo agua en aceite (w/o)
4 a 10	Espumantes
7 a 9	Agentes humectantes
8 a 18	Emulsionante tipo aceite en agua (o/w)
10 a 20	Colectores
13 a 15	Detergentes
15 a 18	Solubilizantes

Los números de los grupos hidrófilo-lipófilo, son valores tabulados, como se muestran en la **tabla 1.4**.

Tabla 1.4 Grupos para la determinación del HLB (VOIGT, 1982) ^[M15].

Grupos hidrofílicos	Número del grupo
-SO ₄ Na	38.1
-COOK	21.1
-COONa	19.1
-N (amina terciária)	9.4
Ester (anillo de sorbitol)	6.8
Ester (libre)	2.4
-COOH	2.1
-OH (libre)	1.9
-O-	1.3
Grupos lipófilos	Número del grupo
-CH-	- 0.475
CH ₂ -	- 0.475
-CH ₃ -	- 0.475
= CH	- 0.475
Grupos Derivados	Contribución del grupo HLB
-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	0.33
-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C)-	- 0.15

Ejemplo:

Cálculo HLB para Dipropilenglicol (H (OC₃H₆) 2OH).

Hay 2 grupos OH, 1 átomo de O y 6 átomos de carbono en la cadena de alquilo, por lo tanto:

$$HLB_{\text{Dipropylene Glycol}} = \Sigma(\text{NGH}) - \Sigma(\text{NGL}) + 7 \quad \text{Ec. 1.3}$$

$$HLB_{\text{Dipropylene Glycol}} = (2 \times 1,9) + 1.3 - (6 \times -0.475) + 7 = 9.25 \quad \text{Ec. 1.4}$$

1.2.1.5. Emulsificante

Para obtener una mezcla homogénea de varios líquidos o sólidos inmiscibles entre sí, se recurre a una sustancia llamada *emulsionante* o *emulsificante*. Los emulsificantes permiten mezclar sustancias de distinta naturaleza modificando la superficie de las partículas. Así, un emulsificante es un agente tensoactivo con el que se pueden preparar emulsiones.

Los emulsificantes pueden ser de varios tipos: emulsificantes que desprenden iones cuando se disuelven en agua (emulsiones "ionizadas") y pueden ser aniónicos o catiónicos; emulsificantes que no desprenden iones cuando se disuelven en agua (emulsiones "no ionizadas").

En muchas ocasiones, el agente emulsificante se disuelve en la fase continua, lo que se debe tener presente al añadir agentes estabilizadores coloidales que pueden afectar la viscosidad.

1.2.1.5.1. Mecanismo de acción

Al formarse una emulsión con agua y aceite, el emulsificante o tensoactivo se coloca en la interfase entre el agua y el aceite, con su cadena hidrófoba orientada hacia el aceite y el grupo hidrofílico orientado hacia el agua. Se forman entonces *micelas*, que son gotas esféricas de un líquido separadas del otro líquido mediante una película de tensoactivo. La eficacia de un emulsificante depende del modo e intensidad de la agitación y de la forma en cómo se agrega el emulsificante.

La formación de una emulsión, ya sea de aceite en agua (*directa*) o de agua en aceite (*inversa*), dependerá de la solubilidad relativa del emulsificante en las dos fases; por lo tanto, un surfactante (o tensoactivo) preferentemente soluble en agua, como el oleato de sodio¹, formará una emulsión directa porque disminuye la tensión superficial en el lado del agua de la interfase aceite/agua y la interfase tiende a curvarse hacia el lado que tiene mayor tensión superficial, formando una gota de aceite rodeada de agua. Por otro

¹.- El oleato de sodio es una sal que resulta de combinar el ácido oleico con una base. El ácido oleico es un ácido etilénico $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}_2\text{H}]$ de la transformación de materias grasas en jabón.

lado, los oleatos de calcio y magnesio son solubles en aceite, pero no en agua y, por lo tanto, forman emulsiones inversas.

Los emulsificantes típicos para emulsiones directas que se usan en los fluidos con base agua, son: sulfatos o sulfonatos de alquil-aril; ácidos grasos polioxietilénicos; ésteres; éteres.

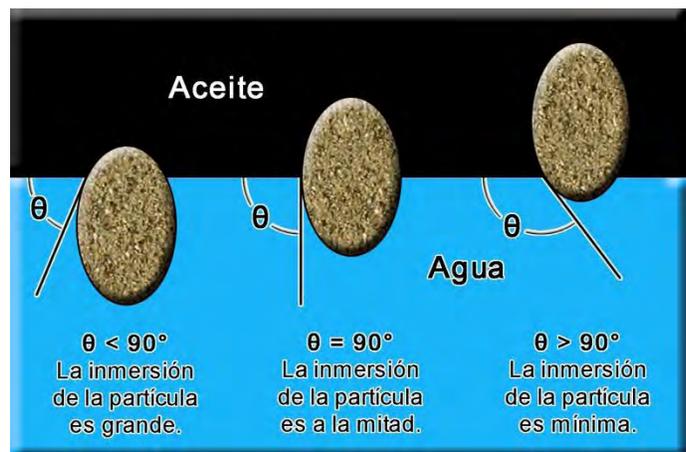
Una emulsión directa puede romperse agregando emulsionante de agua en aceite. La emulsión se invertirá si se añade demasiado emulsionante contrastante.

Se pueden formar emulsiones estables sin la presencia de un surfactante, por la adsorción de sólidos finamente divididos, tales como: arcillas, CMC (carboximetilcelulosa), almidón y otros materiales coloidales, en la interfase aceite/agua.

Una película de partículas sólidas se encarga entonces de rodear a las gotas dispersas, lo cual evita su coalescencia. Puesto que las partículas no bajan la tensión interfacial significativamente, se conocen como “emulsificantes mecánicos”.

Con objeto de formar emulsificantes estables, las partículas deben ser ligeramente mojables en aceite y ligeramente mojables en agua, de tal forma que permanezcan parcialmente en cada fase. Como se muestra en la **figura 1.3** [M6], idealmente las emulsiones más estables se forman cuando el ángulo de contacto entre las dos fases es de 90° .

Figura 1.3 Diagrama idealizado, en donde se muestra el efecto del ángulo de contacto sobre la inmersión de la partícula a través de la fase más densa.

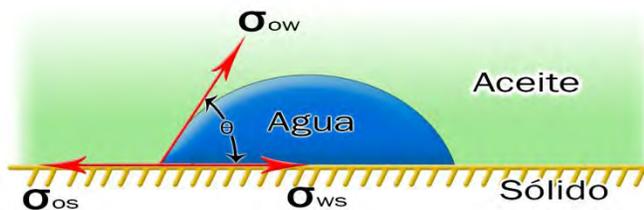


Conceptos básicos referentes al tema

Las arcillas dispersadas y varios aditivos coloidales, esencialmente los lignosulfonatos en solución alcalina, actúan como agentes emulsionantes mecánicos, formando emulsiones directas completamente estables, agregando únicamente el aceite y proporcionando la agitación mecánica suficiente.

Las emulsiones mecánicas no son tan estables como las químicas. Cuando no se ha alcanzado la suficiente estabilidad, la emulsión puede estabilizarse agregando pequeñas cantidades de un emulsionante químico adecuado.

Diferentes trabajos de investigación se basan en la naturaleza de la película interfacial como la principal aportadora a la estabilidad de las emulsiones, puesto que contribuye a la resistencia y compatibilidad de estas. Las fuerzas interfaciales que resultan de la interacción entre las fases de un sistema sólido-líquido y que hacen que este se mantenga en equilibrio, se representa en la **figura 1.4**.



En donde se tiene:

$$\sigma_{os} = \sigma_{ws} + \sigma_{ow} \cos \theta, \quad \text{Ec. 1.5}$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{os} - \sigma_{ws}}{\sigma_{ow}}, \quad \text{Ec. 1.6}$$

σ_{ow} , Tensión interfacial del contacto aceite-agua

σ_{ws} , Tensión interfacial del contacto agua-sólido

σ_{os} , Tensión interfacial del contacto aceite-sólido

Figura 1.4 Tensiones interfaciales de un sistema en equilibrio ^[M6].

En la mayoría de las emulsiones, el aceite es la fase dispersa y el agua es la fase continua, pero las emulsiones inversas, en las cuales el agua es la fase dispersa, se pueden lograr con un emulsificante adecuado que evite que las partículas dispersas vuelvan a juntarse y formen una fase, disminuyendo así la tensión interfacial y estabilizando la emulsión. Para hacer ésto, el emulsificante deberá construir gradualmente una película fuerte alrededor de las gotas (micela) para estabilizar su condición. (Ver **figura 1.5**).

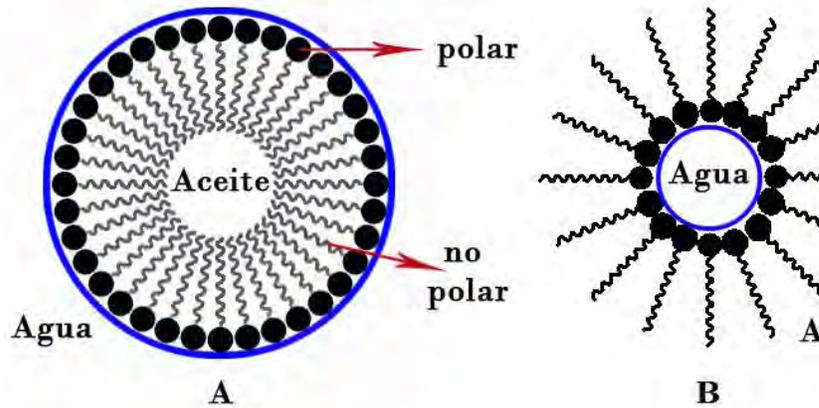


Figura 1.5 (A) Representación de una micela normal de aceite en agua. (B) Representación de una micela inversa de agua en aceite. El círculo negro representa la parte hidrofílica de la molécula de tensoactivo, mientras que la parte ondulada representa la cadena hidrófoba de la misma^[M6].

Otro mecanismo por el cual las gotas llegan a estabilizarse es a través de la adsorción de iones de la solución. Las partículas cargadas eléctricamente repelen a las otras y posteriormente evitan su combinación (*fenómeno de ionización*).

1.2.1.6. Características físicas de emulsiones de agua-petróleo

El agua y el petróleo crudo son ordinariamente inmiscibles. Cuando se agita un aceite parafinoso puro con agua destilada en un recipiente cerrado, ocurre una cierta mezcla debido a que el agua se suspende en forma de glóbulos esféricos en el aceite. Sin embargo, ésta es puramente una mezcla mecánica y si se permite que los fluidos queden en reposo durante cierto tiempo, se separan pronto, uniéndose las partículas de agua nuevamente para formar una capa continua en el fondo del recipiente, quedando abajo del aceite. No ocurre una emulsión permanente de los dos fluidos. El agua emulsionada en el aceite se acumula como una capa de densidad intermedia, entre la capa de agua en el fondo del recipiente y la capa menos densa de aceite libre de agua que flota arriba, esto es, se obtiene un sistema líquido de tres fases.

Las emulsiones adquieren con frecuencia propiedades físicas que difieren marcadamente de las que tienen los líquidos puros que las componen, especialmente en color y viscosidad. También difieren, por supuesto, en que son mezclas heterogéneas más que fluidos de propiedades y constitución uniformes. Las emulsiones de petróleo crudo que hay en la naturaleza son casi siempre del tipo de agua en aceite, aunque ocasionalmente se advierten cantidades del tipo inverso.

Los estudios microscópicos de emulsiones de campos petroleros han demostrado que los glóbulos de agua son de tamaño variable, desde partículas pequeñas de $1 \times 10^{-8} \text{ m}$ hasta glóbulos de varios milímetros de diámetro. La **figura 1.6**, muestra una fotomicrografía de la muestra de una emulsión típica de petróleo crudo (agua-aceite), ilustra la variación característica del tamaño y la distribución de los glóbulos de agua. Es probable, sin embargo, que los glóbulos más grandes estén suspendidos mecánicamente como consecuencia del empaque apretado de glóbulos más pequeños que los rodean y por la alta viscosidad que generalmente tienen esas mezclas.

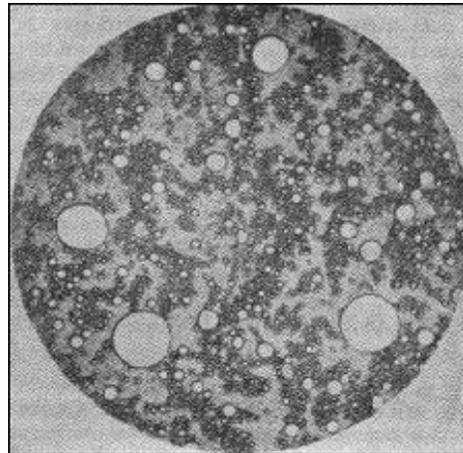


Figura 1.6 Fotomicrografía de una emulsión de agua en aceite de una muestra de campo ^[M6].

Los glóbulos minúsculos de agua, vistos al microscopio, parecen moverse libremente en la masa de aceite en el que están suspendidos, pero muestran una muy definida renuencia a unirse cuando se juntan, estando aparentemente cubiertos de una película elástica de material aceitoso que difícilmente puede romperse. Si se juntan a fuerza y se deforman mecánicamente, los glóbulos de agua muestran una tendencia a partirse en partículas aún más pequeñas en vez de unirse.

Las emulsiones de aceite exhiben una considerable variación en su estabilidad. Generalmente, algo del agua suspendida muestra una tendencia a asentarse lentamente y a separarse del aceite, pero con frecuencia el agua parece estar prácticamente en suspensión permanente. Aparentemente el tamaño de los glóbulos de agua y su dispersión o la distancia que los separa, tiene mucho que ver para determinar la estabilidad de la mezcla. Las emulsiones que contienen glóbulos de agua grandes y comparativamente pocos, muestran mayor tendencia a separarse que otras en las que las gotitas de agua son más numerosas y de menor tamaño.

1.2.1.7. Ruptura de las emulsiones de petróleo crudo (agua-aceite)

Prácticamente, todo petróleo crudo *in situ* está en contacto con la llamada agua de la formación dispersa en los poros del yacimiento y por lo menos un poco de esta salmuera, o quizás agua de los flancos o del fondo, se extrae simultáneamente con el aceite. La proporción de agua puede ser mayor, particularmente cuando cae la presión del yacimiento, y cuando esto sucede es muy probable que el agua suba a la superficie emulsionada con el aceite. Parece probable que las emulsiones se formen por la agitación que lleva consigo la producción-bombeo o flujo a través de pequeños orificios y cualquier efecto que disminuya esa agitación reduce la formación de la emulsión.

Se sabe que nunca se producen emulsiones de agua con el petróleo crudo parafínico de baja densidad; en cambio, son frecuentes con aceites pesados de tipo asfáltico. Un trabajo precursor sobre la naturaleza de las emulsiones fue realizado por Sherrick,^[M6] quien pudo demostrar que son siempre del tipo de agua en aceite y que en sus muestras las partículas de agua estaban cargadas negativamente. Sugirió que los agentes emulsionantes y estabilizadores son partículas de lodo que transportan películas de material asfáltico adsorbido. También estudió la influencia del contenido salino en el agua sobre la naturaleza y magnitud de la carga eléctrica de las partículas de agua. Más tarde se demostró que prácticamente cualquier emulsión puede descomponerse al eliminar de la misma los asfaltenos por un medio u otro. La importancia de los componentes asfálticos fue indicada por la observación de que el aceite recuperado de una emulsión era más viscoso, de mayor peso específico y presentaba un residuo

carbonoso mayor que la parte no emulsionada del mismo petróleo crudo; ésto debe indicar acumulación del asfalto pesado del petróleo crudo en la emulsión.

El contenido en agua de las emulsiones puede alcanzar el 60%, pero normalmente oscila entre 3 y 20 %. Las gotas de agua varían de 2 μm a 0.2 mm de diámetro; cargadas positivamente, pero pueden cambiar fácilmente de signo.

La ruptura de las emulsiones de petróleo crudo (agua-aceite) sigue las mismas líneas generales que para otros tipos de emulsión. Existen varios métodos, como los que se indica a continuación, para romper emulsiones de aceites que difieren en eficacia con respecto a la centrifugación:

✓ **Decantación por gravedad o centrifugación**

En este método se deja separar la emulsión aprovechando la fuerza de gravedad o mediante la aplicación de una fuerza centrífuga que permita la separación de las fases.

✓ **Contacto-filtración**

La ruptura por contacto se efectúa mediante percolación de la emulsión a través de una masa de virutas de madera u otro material conglomerante de gran superficie. Parece preferible una masa de contacto humedecida selectivamente por la fase interna de la emulsión.

✓ **Precipitación eléctrica**

La separación eléctrica se basa en el principio de Cottrell. La emulsión, calentada a unos 71°C, se expone a una corriente alterna de alto voltaje (por ejemplo a unos 16 000 V o aún mayor). Las partículas de agua se alinean en cadenas y se reúnen formando gotitas lo suficientemente grandes para decantar por gravedad.

✓ **Calentamiento**

El calentamiento se suele realizar bombeando la emulsión a través de un intercambiador de calor y descargando en un evaporador. Debe tenerse cuidado en evitar que se deposite sal seca en los tubos de calefacción; no debe permitirse que el agua se evapore antes de llegar al evaporador.

✓ **Tratamiento químico**

La mayoría de las emulsiones del petróleo crudo (agua en aceite) se rompen por medio de tratamiento químico. Para ello se sigue frecuentemente el principio de suministrar un agente tal que, añadido solo, formaría una emulsión de tipo opuesto al que prevalece en el sistema. Así, a una emulsión de agua en aceite se debe añadir un jabón sódico, el cual tiende por sí mismo a formar una dispersión de aceite en agua. Se han aplicado extensamente y con éxito métodos de esta clase, aunque el problema es generalmente más complicado. Una dificultad es que los agentes desemulsificantes del tipo aceite en agua no suelen ser solubles en el petróleo crudo, que normalmente es la fase externa, de forma que es necesario incluir una sustancia de soporte que ayude a distribuir el agente activo a donde sea necesario. Uno de los primeros desemulsificantes de este tipo general que tuvo éxito, al ser analizado dio la composición en por ciento, mostrada en la **tabla 1.5**.

Tabla 1.5 Composición de un desemulsificante ^[M6].

Compuesto	% peso
Oleato sódico	8.3
Silicato sódico	5.0
Resinato sódico	5.5
Fenol	4.0
Agua	1.0

En productos similares posteriores se ha empleado ácido oleico sulfonado; se han patentado para este propósito una gran variedad de complejos orgánicos sulfonados. Estos reactivos químicos se aplican generalmente en soluciones acuosas diluidas con ayuda de calentamiento y agitación suave. La Cia D. B. Dow clasificó y estudió los métodos de desemulsión. El tratamiento de ruptura debe aplicarse en la zona de producción o cerca del mismo, porque los requisitos de transporte por oleoductos prescriben un contenido en agua no superior al 2 %.

Las emulsiones de petróleo crudo (agua en aceite) se confunden a menudo con lo que se conoce como “sedimentos de fondo”. Sin embargo, existe una clara distinción: los *sedimentos de fondo* son los depósitos acumulados en los tanques de almacenamiento y representan generalmente los residuos más pesados de años de repetido llenado de los tanques. Contienen ordinariamente una gran proporción de agua emulsionada, que se mantiene muy estable. Además, hay casi siempre gran cantidad de materia inorgánica, lodo y arena, asfalto y algo de parafina amorfa que se ha separado en tiempo frío. Estas mezclas son muy reacias a romperse.

1.2.2. Suspensiones

Se puede definir el término suspensión como un sistema bifásico que consiste en un sólido finamente dividido, disperso en un sólido, un líquido o un gas. Además se puede establecer una diferencia entre suspensiones, mezclas, magmas, geles y lociones. En un sentido general, todas estas preparaciones son suspensiones, pero el estado de subdivisión del sólido insoluble abarca desde partículas que decantan o sedimentan gradualmente durante el reposo, hasta partículas de naturaleza coloidal. El límite inferior para el tamaño de las partículas es de aproximadamente $1 \mu m$ ($1 \times 10^{-6} m$).

Las suspensiones bien formuladas deben poseer ciertas propiedades básicas:

- La fase dispersa debe sedimentar lentamente o no sedimentar, y redispersarse al agitar.
- Las partículas no deben aglomerarse al sedimentar.
- La viscosidad debe permitir que la preparación pueda verterse fácilmente.

Al igual que en el caso de otras formulaciones, la estabilidad química de la suspensión es un factor esencial.

Los principales componentes de una suspensión son el sólido a dispersar (principios activos) y los agentes para humidificarlo, afectar la floculación, controlar la viscosidad y ajustar el pH y el medio externo, por lo general agua. Otro componente de una suspensión son los conservadores.

1.2.2.1. Componentes de una suspensión

✓ Agentes humectantes

Un agente humectante es un surfactante apropiado con un valor HLB (es la sigla en inglés que significa Balance Hidrofílico-Lipofílico) de 7 a 9, aunque a veces se recomiendan surfactantes con valores HLB más altos, por ejemplo, ciertos polisorbatos y poloxameros. Estos agentes se utilizan en bajas concentraciones (0.05 a 0.5 %) para permitir el desplazamiento de aire del material hidrófobo (no afín al agua) y que el líquido (por lo general agua) rodee a las partículas y posibilite una dispersión adecuada.

✓ Agentes floculantes

Si se desea la floculación de las partículas se deben utilizar agentes floculantes. Por lo general, para inducir floculación se emplean bajas concentraciones (menos del 1 %) de electrolitos tales como el cloruro de sodio o de potasio. Puede considerarse el uso de sales hidrosolubles que poseen iones bivalentes o trivalentes si existen partículas altamente cargadas.

✓ **Agentes viscosificantes o espesadores**

Se pueden utilizar gomas naturales, como la goma arábica, goma xantana y derivados de la celulosa, tales como la carboximetilcelulosa sódica (CMC), la metilcelulosa y la hidroxipropilmetilcelulosa, en bajas concentraciones (< 0.1 %) como coloides protectores, aunque en concentraciones mayores estas sustancias pueden actuar como agentes que aumentan la viscosidad, reduciendo la velocidad de sedimentación de las partículas defloculadas; o para proporcionar estabilidad en una suspensión floculada. Otros agentes pueden ser los derivados de la celulosa y alginato sódico o tragacanto.

✓ **Agentes ajustadores del pH**

Se usan *soluciones amortiguadoras* (buffers) si la fase dispersa posee grupos ionizables, con el fin de mantener la baja solubilidad del material suspendido (fase dispersa). Los “buffers” también pueden usarse para controlar la ionización de conservadores o agentes de viscosidad iónicos o para mantener el pH de las suspensiones dentro de un rango adecuado. La selección de la fase externa se basa en las características de viscosidad, densidad y estabilidad. Pueden usarse líquidos no polares, como los hidrocarburos alifáticos y los ésteres grasos.

✓ **Agentes conservadores**

Deben incorporarse conservadores adecuados para reducir el riesgo de contaminación microbiana. Algunos conservadores pueden ser benzoatos, parabenos o aldehídos.

1.2.2.2. Preparación de suspensiones

La preparación de una suspensión implica varios pasos; el primero consiste en obtener partículas del tamaño apropiado. Las partículas muy pequeñas (menos de 1 μm) serán más estables que las más grandes, las fases no se separan.

En gran escala, la sustancia a ser suspendida se trata con una pequeña cantidad de agua que contiene el agente humidificante y se deja reposar durante varias horas para liberar el aire atrapado. Simultáneamente, el agente suspensor debe ser disuelto o disperso en la fracción principal de la fase externa y la mezcla se deja reposar hasta la hidratación completa. Posteriormente, las partículas humidificadas se agregan lentamente a la porción principal del agente suspensor disuelto. Otros componentes, como los electrolitos o los “buffers”, deben agregarse con sumo cuidado para evitar variaciones de la carga de las partículas. Luego se agregan los agentes conservadores. Una vez efectuado todos los agregados necesarios, se debe recurrir al tratamiento con homogeneizadores o dispositivos que permitan reducir el tamaño de las partículas aglomeradas.

1.2.2.3. Calidad de las suspensiones

La calidad de una suspensión puede determinarse de distintas maneras, entre ellas la fotomicroscopía, para establecer la configuración, el tamaño y la floculación de las partículas. El contador Coulter se usa para determinar la distribución del tamaño de las partículas. La estabilidad física (*grado de sedimentación o floculación*) se establece mediante el uso de probetas graduadas. La viscosidad del producto final y del agente suspensor disuelto en el medio líquido se determina mediante instrumentos como el viscosímetro de Brookfield. Las mediciones de la densidad son útiles para determinar el grado de atrapamiento de aire. Evidentemente, deben realizarse pruebas microbiológicas y pruebas de envejecimiento para determinar la eficiencia del conservador y las características de la formulación en lo que respecta a la estabilidad y el tiempo útil.

1.2.3. Geles

Los *geles* (a veces llamados jaleas) son sistemas semisólidos que consisten de suspensiones compuestas por partículas inorgánicas pequeñas o moléculas orgánicas grandes interpenetradas por un líquido. Cuando la masa del gel consiste en una red de partículas pequeñas separadas, el gel se clasifica como un sistema bifásico (por ejemplo, el gel de hidróxido de aluminio). En un sistema bifásico, si el tamaño de las partículas de la fase dispersa es relativamente grande, la masa de gel a veces se designa con el nombre de *magma* (por ejemplo, magma de bentonita). Tanto los geles como los magmas pueden ser tixotrópicos porque forman semisólidos en reposo y se tornan líquidos después de agitar la preparación. Estas preparaciones deben agitarse antes de ser usados para garantizar la homogeneidad.

1.2.3.1. Gel monofásico

Los *geles monofásicos* consisten en macromoléculas orgánicas distribuidas de modo uniforme a través de un líquido, de manera que no existan límites aparentes entre las macromoléculas dispersas y el líquido. Los geles monofásicos pueden obtenerse de macromoléculas sintéticas (por ejemplo, tragacanto). Estas últimas preparaciones también se denominan *mucílagos*. Si bien los geles generalmente son acuosos, pueden utilizarse alcoholes o aceites como fase continua. En el caso de un sistema monofásico, los geles se forman como resultado de fuerzas de valencia secundarias entre las moléculas de polímeros debido al enredo de las cadenas. Los geles permanentes se forman cuando se produce la polimerización tridimensional de polímeros multifuncionales o cuando ocurren uniones cruzadas de polímeros disueltos mediante uniones con valencias primarias (Teoría de coordinación de Werner)² [M6].

².- Para la formación de complejos, Alfred Werner propuso su teoría de valencia residual, que puede resumirse así:

- La mayor parte de los elementos poseen dos tipos de valencias
 1. Valencia primaria= número de oxidación
 2. Valencia secundaria= número o índice de coordinación
- Las valencias secundarias están dirigidas a puntos fijos en el espacio. Esta es la base de la estereoquímica de los complejos metálicos.

1.2.3.2. Gel bifásico

En presencia de concentraciones apropiadas de soluto y disolvente se forman geles bifásicos, como la bentonita, debido a la atracción entre los bordes cargados positivamente y las caras cargadas negativamente, lo que determina la formación de una red tridimensional penetrada por la fase líquida.

Los geles pueden contraerse durante el reposo y expulsar una parte del disolvente. Este proceso se conoce con el nombre de *sinéresis* y representa un problema en lo que respecta a la estabilidad de los geles a largo plazo. El agregado de una cantidad relativamente importante de sales puede provocar el “*salting-out*”³ de los polímeros, sobre todo los del tipo iónico. El aumento de la temperatura puede provocar la fusión de los geles rígidos. Una excepción a este fenómeno es la gelificación de la metilcelulosa, la cual gelifica con aumentos de la temperatura de 50°C o más. Este fenómeno se denomina *gelificación térmica*, como lo señaló Schott [M6]. Para minimizar la pérdida de agua de los geles monofásicos se agregan humectantes, como el propilenglicol, la glicerina o el sorbitol.

Las soluciones pueden ser verdaderas o aparentes:

- Una *solución verdadera* es aquella donde las moléculas del soluto se dividen en partículas cargadas llamadas iones, cuyas cargas son estabilizadas al ser rodeados por moléculas del disolvente en un proceso llamado solvatación (o hidratación si el disolvente es el agua). Estas soluciones se llaman verdaderas puesto que la formación de iones es un fenómeno químico ya que hay rompimiento de enlaces al disociarse una sustancia en iones. Como ejemplo, pueden mencionarse las salmueras.
- Una *solución aparente* es aquella donde las moléculas de soluto no se dividen en iones, por lo que no hay rompimiento de enlaces, sino que cada molécula individual de soluto se encuentra solvatada por moléculas del disolvente, como por ejemplo, un sistema de azúcar en agua.

³.- Fenómeno que ocurre cuando las macromoléculas chocan entre sí para formar conglomerados y por fuerza de gravedad precipitar, tal como ocurre con los coloides.

Debe destacarse, sin embargo, que en cualquier solución las partículas disueltas ya no forman parte del sólido, líquido o gas originales. La condición de las moléculas de alcohol disueltas en agua, por ejemplo, no es muy diferente de las de sal disuelta en agua. En cada caso la sustancia disuelta pierde sus propiedades individuales.

1.3. Teoría DLVO

La Teoría **DLVO** (**Deryaguin-Landau-Verwey-Oberbeek**) sobre la energía potencial de un conjunto de dos partículas, se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo Van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen (*Miller, C., y Neogi, P., 1985*). ^[M11] La base de esta teoría, demuestra que por ser aditivas las fuerzas de interacción molecular de Van der Waals, su rango de acción puede extenderse al tamaño coloidal. En cuanto a las fuerzas de repulsión son esencialmente las de repulsión electrostática debido a la presencia de la doble capa eléctrica.

La estabilidad coloidal está dominada esencialmente por la suma del potencial atractivo de Van der Waals y el potencial repulsivo electrostático. La combinación de ambos potenciales origina un potencial total de interacción en función de la distancia entre dos partículas que se aproximan.

Todas las fuerzas tienen un origen electrostático; las fuerzas entre partículas coloidales se dividen en tres grandes grupos:

- Fuerzas de Van der Waals
- Fuerzas electrostáticas
- Fuerzas entrópicas o estéricas

Las fuerzas entre las partículas coloidales son debidas a la gran cantidad de superficie que existe en estos sistemas. Las interacciones entre partículas coloidales son muy importantes; en particular, debido a estas fuerzas, las partículas coloidales pueden mostrar una gran tendencia a la agregación.

El movimiento browniano produce colisión entre las partículas y si las fuerzas de atracción predominan, las partículas se aglomeran después de la colisión. En caso contrario, si las fuerzas de repulsión predominan las partículas permanecen separadas después de la colisión

En la **figura 1.7** se representan las energías potenciales de atracción V_A y de repulsión V_R en función de la distancia entre las partículas cargadas. De acuerdo con la Teoría **DLVO**, la curva que representa la energía total de interacción entre partículas coloidales V_T (curva continua) es la suma de las curvas de atracción V_A y repulsión V_R .

$$V_T = V_A + V_R. \quad \text{Ec. 1.7}$$

Esta curva corresponde a una ecuación de tipo exponencial porque la fuerza de repulsión es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia y la fuerza de atracciones también función de la inversa de la distancia, pero elevada a un exponente siempre mayor que dos.

Asimismo, se observa que cuando las partículas se aproximan desde la distancia **e** hasta la distancia **b** deben superar un máximo de repulsión V_m antes de alcanzar el mínimo de atracción V_p donde la coagulación es irreversible. La altura de ese máximo V_m define la estabilidad del sistema que corresponde a un potencial Zeta (ζ) aproximado de 50 mV; de esta forma el sistema se puede considerar estable. La coagulación en el mínimo secundario V_s es débil y reversible porque la energía térmica de partículas muy pequeñas es del mismo orden de magnitud que la energía de este mínimo y el movimiento browniano es suficiente para desagregar las partículas.

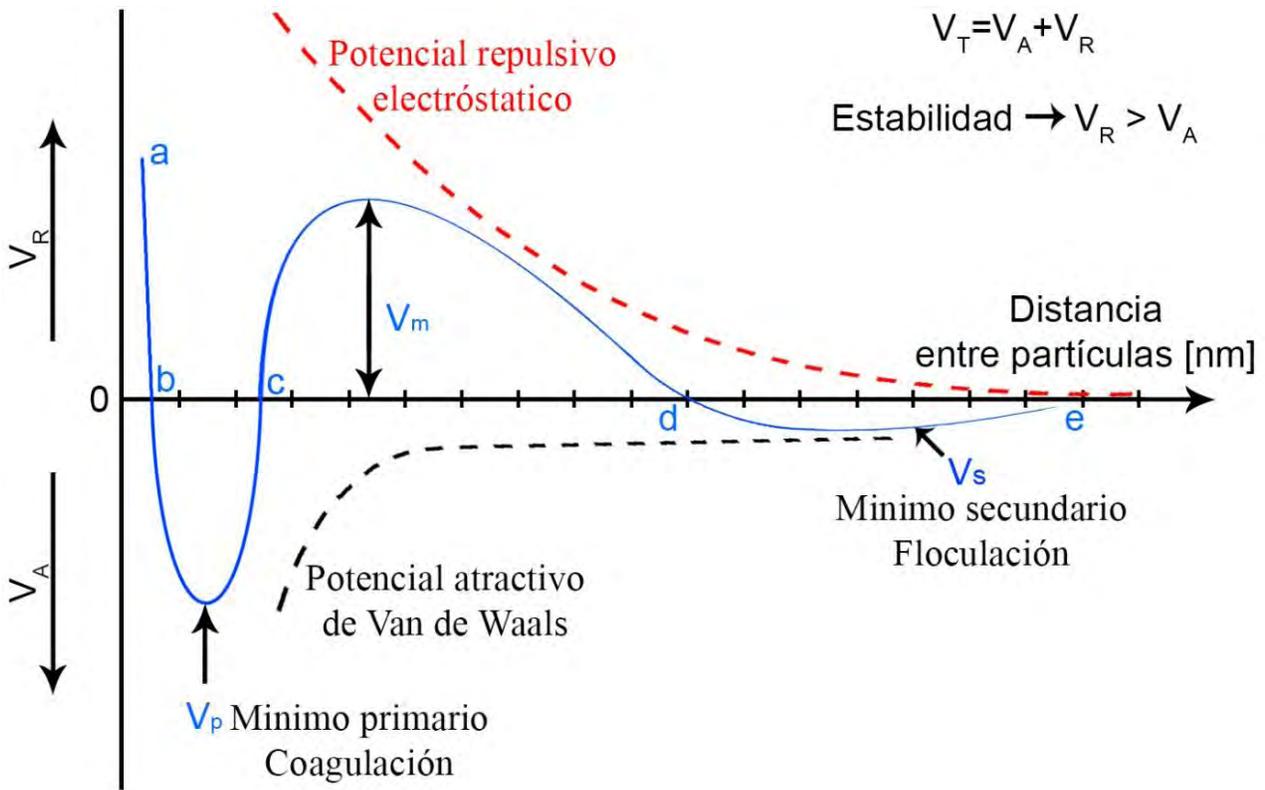


Figura 1.7 TEORIA DLVO: Efecto neto de las energías de atracción y repulsión en la estabilidad de las partículas coloidales [M11].

Tabla 1.6 Resumen del efecto de las curvas de la gráfica [M11].

Curva V_T	Distancia entre partículas	Curvas V_A y V_R	Efecto neto	Efecto en la estabilidad
Tramo d - V_s - e (mínimo secundario V_s)	O-----O	$V_A > V_R$	Atracción	Coagulación reversible
Tramo c - V_m - d (máximo V_m)	O-----O	$V_A < V_R$	Repulsión	Si $\zeta=50$ mV, sistema estable
Tramo b - V_p - c (mínimo primario V_p)	O-----O	$V_A > V_R$	Atracción	Coagulación irreversible
Tramo a - b	O---O	$V_A < V_R$	Repulsión	

1.4. Propiedades reológicas

La reología es la rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos de flujo y la deformación de la materia, describe la interrelación entre fuerzas, deformaciones y tiempo. La reología es aplicable a todos los materiales, desde los gases hasta los sólidos.

Es usada para describir la consistencia de diferentes fluidos, normalmente mediante dos componentes: la viscosidad y la elasticidad. El campo de la reología se extiende desde la mecánica de los fluidos newtonianos por una parte, hasta la elasticidad de Hooke por otra.

Si existe una relación lineal entre el esfuerzo y el cizallamiento, se dice que el l.; es el caso de la mayoría de los fluidos simples, pero no de las emulsiones o suspensiones, las cuales presentan a menudo un comportamiento llamado **pseudoplástico**. Tal comportamiento se caracteriza por una disminución de la viscosidad a medida que el cizallamiento aumenta. En tal caso se deben especificar las condiciones de cizallamiento cuando se indica un valor de viscosidad.

El estudio de reología se aplica a:

- Estabilidad de emulsiones y suspensiones.
- Caracterización de gasolinas y otros tipos de hidrocarburos.

1.5. Fenómenos de superficie

Como se explicó en el apartado de sistemas dispersos, el procedimiento de la preparación depende de las propiedades del sistema disperso, cuyo comportamiento lo caracterizan las propiedades de las superficies en contacto. Estos fenómenos se denominan **fenómenos de superficie** y entre ellos se encuentran **la capilaridad, la mojabilidad, la adsorción y la adhesión**. Todos estos fenómenos están relacionados entre sí y se basan en el desequilibrio energético que existe en la superficie del material, lo que conocemos como energía superficial.

1.5.1. Capilaridad

Es una propiedad de los líquidos que depende de su **tensión superficial** (la cual, a su vez, depende de la **cohesión** o **fuerza intermolecular** del líquido) que le otorga la capacidad de subir o bajar por un tubo capilar (**figura 1.8**).

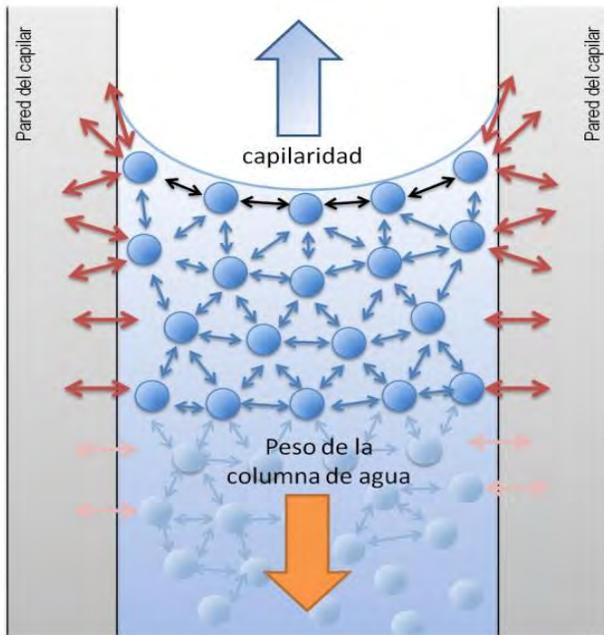


Figura 1.8 Capilaridad y fuerzas que intervienen en el proceso ^[M14].

- Fuerza de cohesión agua
- Fuerza de cohesión agua superficie
- Fuerzas de adhesión agua-pared capilar
- Moléculas de agua

Cuando un líquido sube por un tubo capilar, es debido a que la fuerza de cohesión, es menor a la fuerza de adhesión de este líquido con el material del tubo (es un líquido que moja). El líquido sube hasta que la tensión superficial es equilibrada. Éste es el caso del agua, **figura 1.9(A)**.

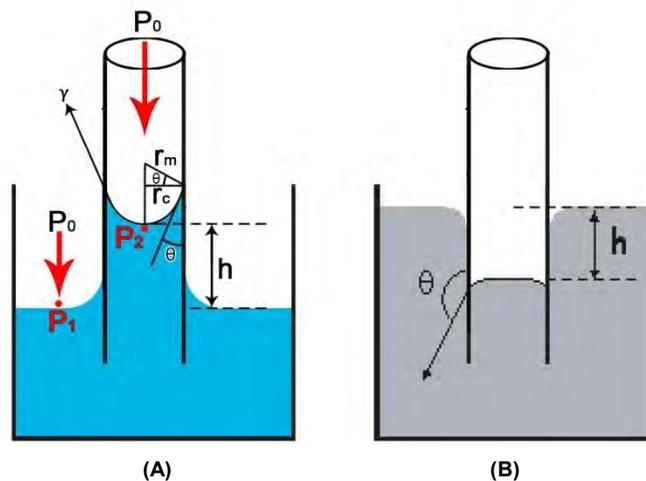


Figura 1.9 Comparación entre cohesión y adhesión por capilaridad.

Sin embargo, cuando la cohesión entre las moléculas de un líquido es más potente que la adhesión al capilar (como el caso del mercurio), la tensión superficial hace que el líquido descienda a un nivel inferior y su superficie es convexa, **figura 1.9 (B)**.

El balance de energía es:

$$P_1 = P_2$$

$$P_0 + \rho_V gh = P_0 + \rho_L gh - \frac{2\gamma}{r}, \quad \text{Ec. 1.8}$$

donde ρ es la densidad del líquido, la relación entre el radio de curvatura del menisco r_m y el radio del capilar, r_c , viene dado por $r_c / r_m = -\cos \theta$, donde θ es el ángulo de contacto entre el menisco y la pared del capilar, h la altura, g la aceleración de la gravedad y γ la tensión interfacial, obteniendo:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{(\rho_L - \rho_V)gr_c} \quad \text{Ec. 1.9}$$

Si el líquido moja: $\theta < 90^\circ$; $\cos\theta > 0$; $h > 0$ el líquido asciende por el capilar, por el contrario si $\theta > 90^\circ$; $\cos\theta < 0$; $h < 0$, el líquido desciende.

La ecuación 1.9 se puede simplificar si despreciamos la densidad del gas y se utilizan tubos suficientemente estrechos como para que $\theta = 0^\circ$ (o 180°):

$$h = \frac{2\gamma}{\rho_L gr_c} \quad \text{Ec. 1.10}$$

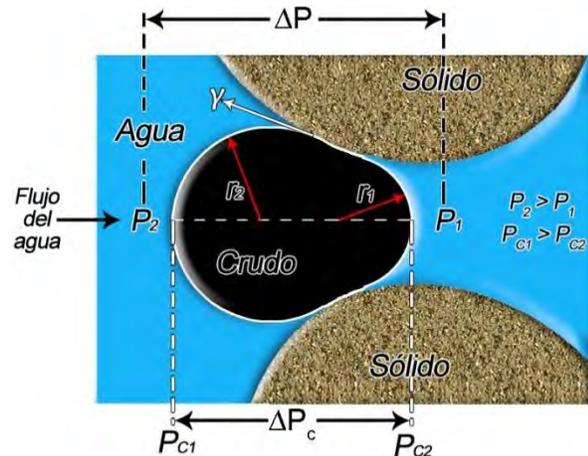
Este concepto es importante porque el transporte de crudo a través de un capilar se ve favorecido cuando sus paredes son homogéneamente mojadas por una capa lubricante de agua (Di Lorenzo et al., 2001) ^[14]. La presión mínima requerida, P_{cob} , para que el agua desplace una gota de crudo que se encuentra atrapada en la garganta de un poro entre granos de una roca (**figura 1.10**), (Chilingar et al., 1997) ^[14] es igual a:

$$P_{cob} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \cos\theta, \quad \text{Ec. 1.11}$$

donde γ es la tensión interfacial crudo-agua; r_1 y r_2 son los radios de la gota en dos direcciones perpendiculares y θ es el ángulo de contacto. Este fenómeno es llamado *efecto Jamin*.

Figura 1.10 Desplazamiento de una gota de crudo por empuje de agua a través de la garganta de un poro.

Si: $\Delta P > \Delta P_c$; Hay desplazamiento del crudo
 $\Delta P < \Delta P_c$; No hay desplazamiento del crudo



1.5.2. Mojabilidad

La mojabilidad es uno de los fenómenos de superficie y representa la interacción sólido-líquido; este parámetro depende de las fuerzas intermoleculares de los materiales en contacto; la fuerza de adhesión entre el líquido y el sólido provoca que el líquido se extienda por la superficie, mientras que la de cohesión del líquido hacen que éste se abulte y tienda a evitarla. Es claro que también está muy relacionada con la capilaridad, porque algunas sustancias disueltas en el agua pueden modificar su tensión superficial y por lo tanto su mojabilidad.

El ángulo de contacto θ es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido y está determinado por la resultante de las fuerzas de adhesión y cohesión, como se muestra en la **figura 1.4**.

1.5.3. Adsorción

La adsorción es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie sólida o líquida. Los distintos sistemas heterogéneos en los que puede tener lugar la adsorción son: sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas. Como en otros procesos de este tipo, los componentes se distribuyen selectivamente entre ambas fases.

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase impregnada se llama "adsorbente".

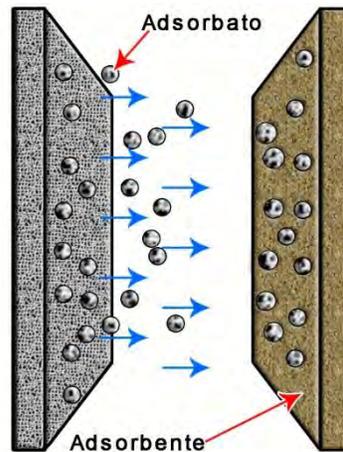


Figura 1.11 Proceso de adsorción.

1.5.3.1. Tipos de Adsorción

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según sea la atracción entre el soluto y el adsorbente, sea de **tipo eléctrico**, de **Van der Waals (o Física)** o de naturaleza **química**.

Eléctrica

Cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción.

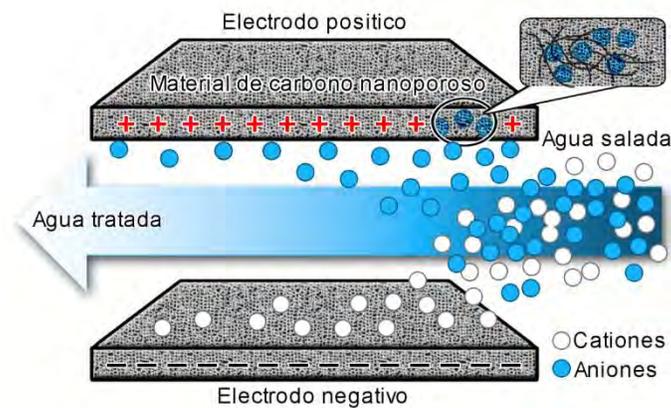


Figura 1.12 Proceso de adsorción eléctrica.

Física

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas.

El aumento de la temperatura disminuye considerablemente la adsorción. No se produce adsorción a temperaturas superiores a la temperatura crítica del adsorbato gaseoso; si la presión del gas tiene valores cercanos a la presión de vapor de equilibrio para el adsorbato líquido, se producirá una adsorción más extensa en capas múltiples.

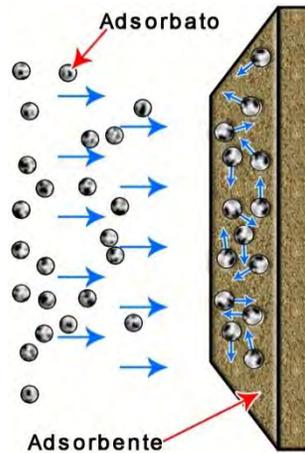


Figura 1.13 Proceso de adsorción física.

Química

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada. La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

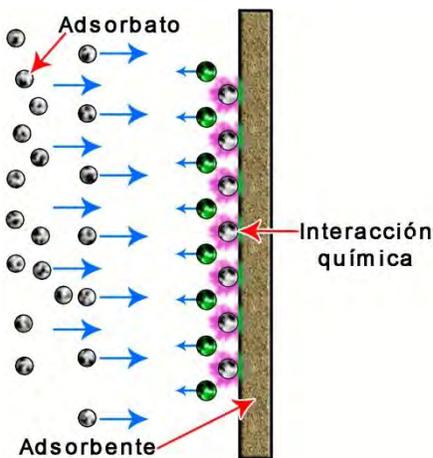


Figura 1.14 Proceso de adsorción química.

1.6. Factores que afectan a los fenómenos superficiales.

1.6.1. Polaridad

La polaridad es una propiedad específica de cada crudo que está íntimamente asociada a su composición química y que resulta de las fuerzas intermoleculares, siendo estas las fuerzas superficiales o de carga eléctrica, pero, debido a que la evaluación de estas fuerzas es muy difícil en una mezcla tan compleja como el petróleo se recurre a parámetros más generales como la polaridad para evaluar la resultante.

Los fenómenos de superficie tales como la mojabilidad son gobernados por una serie de fuerzas superficiales que dependen de las fuerzas intermoleculares, clasificadas como:

- 1) No específicas (usualmente conocidas como Van der Waals).
- 2) Específicas o de unión hidrógeno.

El valor de la polaridad se infiere de propiedades físicas que sí se pueden medir: constante dieléctrica, momento dipolar o índice de refracción. También puede recurrirse al análisis por espectroscopía, resonancia magnética nuclear o a la cromatografía en fase gaseosa (cromatografía inversa). Algunas de las aplicaciones prácticas de esta propiedad son:

- El estudio de los fenómenos de interacción roca – fluidos (mojabilidad) en recuperación secundaria y terciaria.
- El estudio de la estabilidad de emulsiones.
- El análisis de algunas de las causas de la pérdida de estabilidad de los asfaltenos en los crudos.

En el petróleo negro usualmente existen tres grupos diferenciados de compuestos:

- a) Los compuestos polares: asfaltenos, porfirinas y resinas dentro de los cuales los ácidos nafténicos, las piridinas y las quinolinas son los compuestos de mayor polaridad.
- b) Los compuestos polarizables: tiofenos, alquifenoles e hidrocarburos aromáticos.
- c) Los compuestos de polaridad nula: hidrocarburos saturados parafínicos.

Aunque no existen correlaciones en general, los valores de polaridad se incrementan con el contenido de asfaltenos, nitrógeno y azufre, con su densidad relativa y con su número de acidez.

1.6.2. Histéresis

Un problema con la medición del ángulo de contacto es la histéresis, porque se ha demostrado que una gota de líquido puede tener varios ángulos de contacto estables. La **figura 1.15 (A)** muestra el ángulo de contacto aparente medido a partir del plano superficial promedio, y como puede diferir significativamente del ángulo de contacto verdadero en una superficie con inclinación local; este problema puede ser evitado midiendo el ángulo en un cristal único y limpiando rigurosamente la superficie antes de la medición.

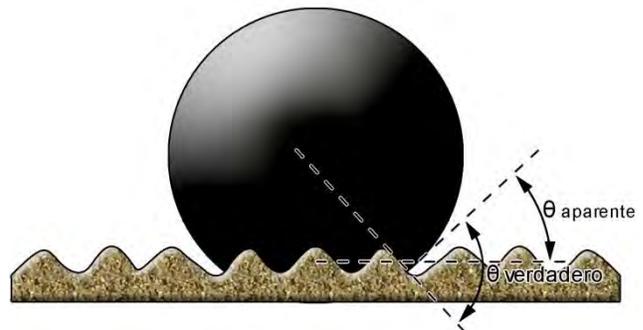
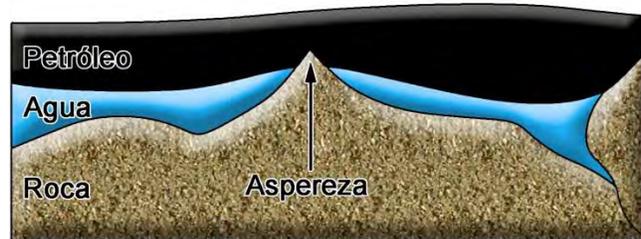


Figura 1.15 (A) El ángulo de contacto aparente.

Conceptos básicos referentes al tema

La rugosidad de la superficie por lo general disminuye el ángulo de contacto aparente para la roca mojada por agua y aumenta para la roca mojada por aceite. La **figura 1.15 (B)** muestra que aunque un poro sea humedecido 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. En una aspereza, las fuerzas superficiales son más favorables para desplazar la capa doble, que en otras partes de la superficie.

Figura 1.15 (B) Rugosidad en la superficie de los poros.



Una segunda limitación se encuentra cuando el ángulo de contacto no puede tomar en cuenta las heterogeneidades de la superficie de la roca.

Una tercera limitación es que no se puede obtener información acerca de la presencia o ausencia de recubrimientos permanentes orgánicos en las rocas del yacimiento. Estas capas sólo pueden ser detectadas usando otras mediciones de mojabilidad.

TEMA 2

Mojabilidad

La Mojabilidad se define como "la tendencia de un fluido a extenderse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles." En un sistema roca/aceite/salmuera, la mojabilidad es una medida de la preferencia que la roca tiene por el aceite o por el agua. Es un factor importante en el control de la ubicación, flujo y distribución de fluidos en un yacimiento.

El término "mojabilidad" en la ingeniería petrolera puede ser definida como la medida de la preferencia que tienen las superficies porosas de la roca yacimiento, ya sea, por la fase salmuera o la fase hidrocarburo; no describe el estado de saturación, describe la preferencia de la roca a ser mojada por un cierto fluido cuando ese fluido se encuentra presente junto con otro inmiscible.

La roca de un yacimiento de hidrocarburos inicialmente mojada por agua puede ser alterada por la adsorción de compuestos polares y/o la depositación de materia orgánica que estuvo originalmente en el aceite crudo. Además de la **composición del aceite**, la alteración de la mojabilidad es también determinado por la **presión**, la **temperatura** y la **composición mineral del yacimiento**, así como la **química de la salmuera**, incluyendo su **composición iónica** y su **pH**.

2.1. Interfase sólido - líquido

Un parámetro muy importante para definir la mojabilidad es el ángulo de contacto entre dos fases (sólido-líquido). Por ejemplo, en la **figura 2.1** se representa el comportamiento que puede tener una gota de agua sobre una superficie sólida; posiblemente el líquido no se extenderá por completo, sino que sus bordes formarán un ángulo.



Fig. 2.1 Gota de un líquido sobre tres diferentes superficies sólidas. De A a C disminuye la atracción por el líquido ^[01].

$$\gamma_{s/a} = \gamma_{s/l} + \gamma_{l/a} \cos \theta, \quad \text{Ec. 2.1}$$

$$\omega_{sla} = \gamma_{l/a} [1 + \cos \theta], \quad \text{Ec. 2.2}$$

Young en 1805 estableció la ecuación 2.1^[02]. La componente $\gamma_{l/a}$ es un valor que se mide experimentalmente y se reporta como tensión superficial de un líquido, mientras que $\gamma_{s/a}$ representa un trabajo de adsorción y $\gamma_{s/l}$ representa un trabajo de adhesión. Las componentes $\gamma_{s/a}$ y $\gamma_{s/l}$ son valores de interfases y no hay muchos valores reportados. En 1869 Dupré, utilizando la ecuación de Young y con lo desarrollado en la termodinámica de superficies para el trabajo de adhesión ω_{sla} , desarrolló la ecuación 2.2 (ecuación de Young – Dupré)^[02], la cual está en función de parámetros que se pueden medir experimentalmente. En algunos textos, a la fase aire en la expresión general de Young y de Dupré, se le sustituye por vapor.

Para propósitos prácticos, si el ángulo de contacto es mayor de 90°, se dice que el líquido “no mojará al sólido”; en tal caso, la gota de líquido tiende a moverse con facilidad sobre la superficie y no entrará por capilaridad a los poros. Por otra parte, se considera que un líquido moja un sólido únicamente si el ángulo de contacto “ θ ”, es cero, valor que es una limitante en el sentido geométrico, esta aseveración es para indicar que el líquido está totalmente esparcido o extendido sobre la superficie.

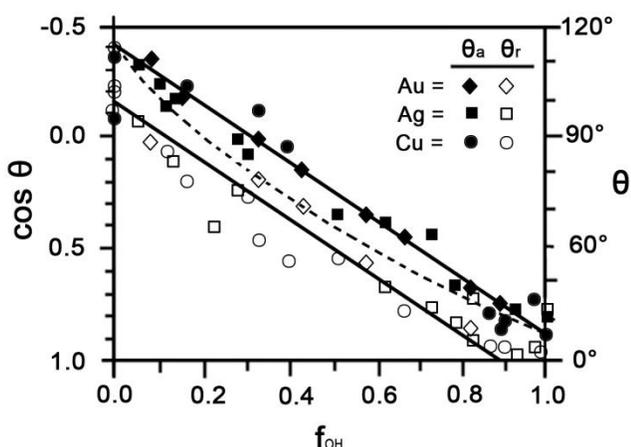
Las superficies tienen heterogeneidades debidas a impurezas o a que son sólidos policristalinos; en este caso se habla de un *ángulo de contacto aparente* θ' para una superficie compuesta, denominada así porque se compone de la fracción f_1 con ángulo de contacto θ_1 , y la fracción f_2 con ángulo de contacto θ_2 . Estas variables están relacionadas en la siguiente ecuación ^[02].

$$\gamma_{l/a} \cos \theta' = f_1 [\gamma_{s1/v} - \gamma_{s1/l}] + f_2 [\gamma_{s2/v} - \gamma_{s2/l}], \quad \text{Ec. 2.3}$$

A la ecuación 2.3^[02] se le conoce como ecuación de Cassie y se escribe en forma más general como:

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2. \quad \text{Ec. 2.4}$$

Figura 2.2 Variación del ángulo de contacto con la fracción de OH (f_{OH}) la fracción de superficie cubierta por $HS(CH_2)_{11}OH$ en una mezcla con $HS(CH_2)_{11}CH_3$ ^[02].



Como puede verse en la **figura 2.2** la línea sólida es la comparación de la **ecuación 2.4** de Cassie ^[02] (observándose más reproducibilidad) con la línea punteada que es empleando la ecuación:

$$(1 + \cos \theta_c)^2 = f_1(1 + \cos \theta_1)^2 + f_2(1 + \cos \theta_2)^2 \quad \text{Ec. 2.5}$$

(que no ha mostrado reproducibilidad en las medidas) en el que las fuerzas se han promediado en lugar de tensiones superficiales.

En la revisión bibliográfica realizada, muchos de los investigadores comentan que la heterogeneidad de las superficies causa estado de equilibrio metaestable, permitiendo así que se obtengan numerosos ángulos de contacto. Esta observación es muy importante porque indica que se debe tener cuidado de describir lo más exactamente posible la forma en que se realizó la medición del ángulo de contacto "aparente θ' " en una superficie, en virtud de que se está trabajando con superficies policristalinas y cada especie cristalina tiene un ángulo de contacto diferente, y no reportar como un ángulo de contacto de un compuesto o cristal ideal.

2.1.1. Histéresis del ángulo de contacto

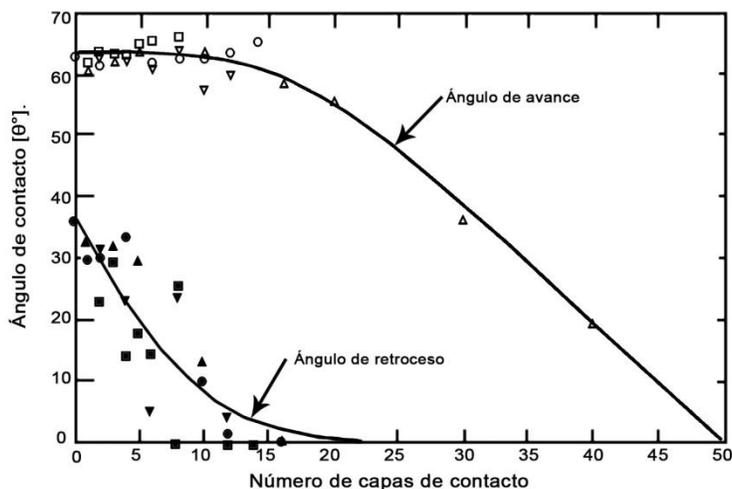
Un segundo factor, es que el valor del ángulo de contacto depende de si el líquido avanza sobre una superficie sólida o retrocede por ella (en general el valor es mucho mayor cuando el líquido avanza que cuando retrocede), en este caso se dice que el ángulo de contacto presenta histéresis, la cual viene medida por la diferencia entre los ángulos de contacto medidos de avance y de retroceso.

Una explicación de este fenómeno de histéresis es que el trabajo de adherencia entre el líquido y la superficie sólida es diferente si está seca o si se ha mojado previamente, debido a que el líquido es adsorbido en la superficie del sólido en la cual penetra hasta cierta distancia y que esta adsorción aumenta en vez de reducir la tensión superficial de la superficie sólido/aire ^[01].

Por los datos de que se disponen, parece evidente que cuanto más limpia está la superficie tanto menor es la histéresis del ángulo de contacto. Un ángulo de contacto de avance grande (poca adherencia entre el líquido y el sólido), se debe a la presencia de alguna película que impide al líquido adherirse bien al sólido; después del contacto con el líquido, esta película se elimina parcial o totalmente, y ahora el contacto entre el líquido y el sólido es más complejo y el trabajo de adherencia aumenta, con la consiguiente disminución del ángulo de retroceso.

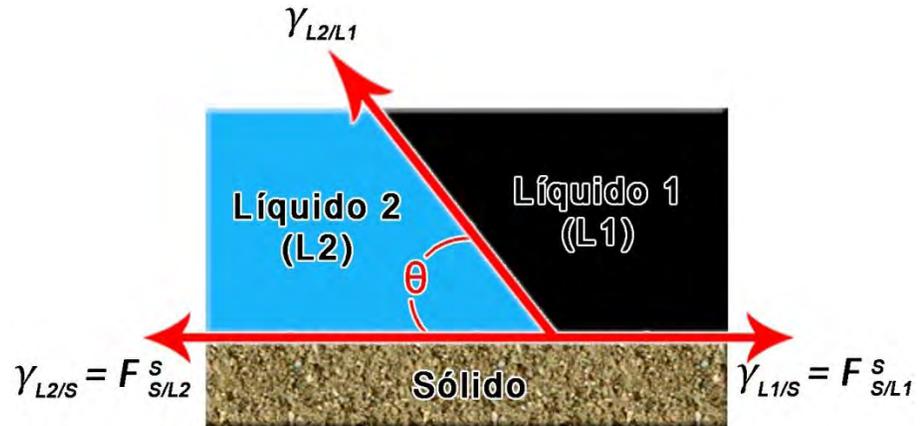
En la **figura 2.3**, se muestra un ejemplo de la variabilidad de un ángulo de contacto cuando presenta histéresis, para Titania (TiO_2) al cual se dejó resbalar cantidades variables de un surfactante para recubrirlo. Cualitativamente se observa que el ángulo de avance está determinado por la porción menos polar de la placa, mientras que el agua se adhiere y el ángulo de retroceso está influenciado por la porción más polar.

Figura 2.3 Ángulo de contacto de agua sobre vidrio recubierto con Titanio, después de tratar la superficie con Trimetiloctadecilcloruro de Amonio en función del número de tratamientos de recubrimiento con Polidibutil Titanato al 1.1%^[02].



2.2. Interfase sólido – líquido 1 – líquido 2, líquidos inmiscibles.

Figura 2.4 Sistema conformado por dos líquidos inmiscibles en contacto con un sólido ^[01].



Como se muestra en la **figura 2.4**, se tiene un sistema formado por Líquido (L1) – Líquido (L2) – Sólido (S) y si se mide el ángulo $[\theta]$; se obtiene la ecuación:

$$F_{S/L1}^S = F_{S/L2}^S + \gamma_{L2/L1} \cos \theta, \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde $F_{S/L}^S$ representa a la energía libre del sistema y es la energía de que dispone un sistema o que se requiere para llevar a cabo un cambio que le permita llegar a su estado de menor energía. Por la ecuación de Dupré ^[01]:

$$\omega_{S/L2} = \gamma_{L2/a} + F_{S/a}^S - F_{S/L2}^S \quad \text{Ec. 2.6}$$

$$\omega_{S/L1} = \gamma_{L1/a} + F_{S/a}^S - F_{S/L1}^S. \quad \text{Ec. 2.7}$$

Considerando que

$$F_{S/L1}^S - F_{S/L2}^S = \gamma_{L2/L1} \cos \theta, \quad \text{Ec. 2.8}$$

resulta:

$$\omega_{S/L2} - \omega_{S/L1} = \gamma_{L2/a} - \gamma_{L1/a} + \gamma_{L2/L1} \cos \theta, \quad \text{Ec. 2.9}$$

La diferencia entre $\omega_{S/L2}$ y $\omega_{S/L1}$, igual a $\Delta\omega$, será el trabajo necesario para que el líquido L2 desplace al líquido L1 de la superficie del sólido. El desplazamiento de una película de líquido por otra puede ser muy lento y la histéresis muy grande. El líquido L2 desplazará al Líquido L1, de un polvo sólido o de un sistema capilar, si el ángulo de contacto de avance para el líquido L2 es agudo ($\theta < 90^\circ$). Entonces para que la energía libre del sistema disminuya, $F_{S/L1}^S$ ha de sustituirse por $F_{S/L2}^S$, empleando la ecuación:

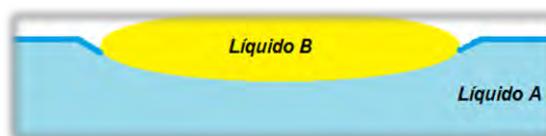
$$F_{S/L1}^S = F_{S/L2}^S + \gamma_{L2/L1} \cos\theta \quad \text{Ec. 2.10}$$

La ecuación 2.10 indica que $F_{S/L2}^S$ será menor que $F_{S/L1}^S$ cuando $\cos \theta > 0$ y, por lo tanto, cuando $\theta < 90^\circ$.^[01] En este caso, finalmente toda la superficie o el sistema capilar se mojará espontáneamente por el líquido L2. En la práctica, se acelera el proceso aplicando presión, como en la inundación de pozos de petróleo.

El agua moja preferentemente a sólidos muy polares, como sílice, alúmina y fluorita, mientras los líquidos orgánicos mojan preferentemente superficies no polares, como metales nobles (Au, Ag, Pt; Rh), carbón y sulfuros.

2.3. Esparcido de un líquido sobre otro.

Fig 2.5 Dos líquidos de diferente tensión superficial^[02].



Si una masa de alguna substancia se coloca sobre una superficie líquida, en la que estén presentes las capas con un espesor apreciable, como se muestra en la **figura 2.5**, entonces existen dos posibilidades de cómo puede ocurrir el esparcido. Este caso se puede tratar mejor en términos de lo que se llama el coeficiente de esparcido y da el cambio de energía libre, $(-dG/dA_B)_{AREA}$, por el esparcido de una película de líquido B sobre un líquido A.

$$S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} , \quad \text{Ec. 2.11}$$

donde $S_{B/A}$ es el coeficiente de esparcido, γ_A energía libre de A, γ_B energía libre de B, γ_{AB} es la tensión interfacial entre A y B.

En la ecuación 2.11^[02], $S_{B/A}$ es positivo si el esparcido está acompañado por una disminución en la energía libre, esto es espontáneo. Si un líquido de baja tensión superficial se coloca sobre uno de alta tensión superficial, ocurre lo que se muestra en la **figura 2.5**, permanece como una lente y su coeficiente de esparcido debe ser negativo. Algunos datos, presentados en las siguientes tablas ilustran este concepto:

Tabla 2.1 Coeficientes de esparcido a 20 °C de diversos líquidos sobre el agua (erg/cm^2)^[02].

Líquido B	$S_{B/A}$	Líquido B	$S_{B/A}$
Alcohol isoámico	44.0	Nitrobenceno	3.8
Alcohol n-octilo	35.7	Hexano	3.4
Heptaldehído	32.2	Heptano (30°C)	0.2
Ácido oleico	24.6	Dibromuro de etileno	-3.2
Nonanoato etílico	20.9	o-Monobromotolueno	-3.3
p-Cimeno	10.1	Disulfuro de carbono	-8.2
Benceno	8.8	Yodobenceno	-8.7
Tolueno	6.8	Bromoformo	-9.6
Isopentano	9.4	Yoduro de metileno	-26.5

Tabla 2.2 Coeficientes de esparcido de diversos líquidos sobre el mercurio (erg/cm^2)^[02].

Líquido B	$S_{B/A}$	Líquido B	$S_{B/A}$
Yoduro de etilo	135	Benceno	99
Ácido oleico	122	Hexano	79
Disulfuro de carbono	108	Acetona	60
Alcohol n-octilo	102	Agua	-3

Si A y B son dos sustancias que están en contacto, llegarán a ser mutuamente saturada de manera que γ_A cambiará a $\gamma_{A(B)}$ y γ_B a $\gamma_{B(A)}$ en la ecuación 2.11. Por convención se usará una fase saturada con respecto a una sustancia o fase cuyo símbolo sigue entre paréntesis. El coeficiente de dispersión correspondiente al aspecto anterior, se escribe $S_{B(A)/A(B)}$.

Tabla 2.3 Coeficientes de esparcido inicial contra final de diversos líquidos sobre el agua ^[02].

Líquido B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
Alcohol isoámico	23.7	23.6	25.9	5	44	-2.7	-54	-1.3
Benceno	28.9	28.8	62.2	35	8.9	-1.6	-78.9	-68.4
CS ₂	32.4	31.8		48.4	-7	-9.9	-89	
Alcohol n-heptilo	27.5			7.7	40	-5.9	-56	
CH ₂ I ₂	50.7			41.5	-27	-24	-73	

Tabla 2.4 Coeficientes de esparcido inicial contra final de diversos líquidos sobre el mercurio ^[02].

Líquido B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
Agua	72.8	(72.8)	448	415	-3	-40	-817	-790
Benceno	28.8	(28.8)	393	357	99	7	-813	-721
n-Octano	21.8	(21.8)	400	378	85	0	-841	-756

Por ejemplo, para calcular el coeficiente de esparcido para el caso Benceno (B) – Agua (A), de acuerdo a la ecuación 2.11 y los datos de las tablas anteriores, se obtiene que:

$$S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB}$$

$$S_{B/A} = 72.8 - (28.9 + 35) = 8.9 \text{ erg/cm}^2$$

$$S_{B(A)/A} = \gamma_A - \gamma_{B(A)} - \gamma_{AB}$$

$$S_{B(A)/A} = 72.8 - (28.8 + 35) = 9 \text{ erg/cm}^2$$

$$S_{B(A)/A(B)} = \gamma_{A(B)} - \gamma_{B(A)} - \gamma_{AB}$$

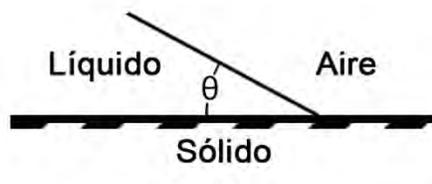
$$S_{B(A)/A(B)} = 62.2 - (28.8 + 35) = -1.6 \text{ erg/cm}^2$$

De acuerdo con los resultados obtenidos, el coeficiente de esparcido es por lo tanto negativo; si el benceno se agrega a la superficie del agua, ocurre un esparcido inicial rápido y entonces como tiene lugar una saturación, el benceno se retrae para formar una lente. La superficie del agua tiene una tensión superficial de 62.2 N/m, que corresponde a la monocapa de Gibbs para una solución saturada de benceno en agua o también corresponde a la capa de benceno que está en equilibrio con vapor saturado de benceno. Es toda una teoría la Termodinámica de Superficies, por lo que en el presente trabajo únicamente se mencionan los aspectos más relacionados a la medición de la mojabilidad, que es el objetivo de esta tesis.

2.4. Mojabilidad como un fenómeno del ángulo de contacto

Los términos mojado y no mojado se emplean en varias situaciones prácticas y tienden a ser definidos en términos del efecto deseado. Siempre que el ángulo de contacto entre un líquido y un sólido es cercano a cero el medio es mojable y el líquido tiende a esparcirse sobre el sólido de manera fácil; por otra parte, si el ángulo de contacto es mayor de 90° el medio es no mojable de modo que el líquido tiende a tomar una forma de esfera y a desplazarse fácilmente sobre la superficie.

Figura 2.6 Ángulo de contacto.



Para repasar brevemente, la situación de ángulo de contacto que se ilustra en la **figura 2.6** y la relación central con la ecuación de Young.^[02]

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sa} - \gamma_{sl}}{\gamma_{la}} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Para el caso de un ángulo de contacto finito y el coeficiente de esparcido, $S_{L/S}$:

$$S_{L/S} = \gamma_{SA} - \gamma_{LA} - \gamma_{SL} \quad \text{Ec. 2.13}$$

Así, para propiciar la mojabilidad, la γ_{SL} deberá ser lo más pequeña posible. Esto se hace en la práctica al agregar un surfactante a la fase líquida. El surfactante se adsorbe en las superficies de cada fase, disminuyendo la tensión interfacial. Es más importante que el surfactante disminuya la γ_{SL} . Surfactantes no afectarán apreciablemente γ_{SA} .

2.5. Mojabilidad como un fenómeno de la acción capilar

En algunos casos la mojabilidad más que justificarla por el ángulo de contacto, está involucrada en el mecanismo básico de la acción. Esto es verdad en las capas de polvo y en la mojabilidad de una tela, debido a que en estas situaciones, el líquido se requiere para penetrar entre las partículas de polvo o entre las fibras de una tela. El fenómeno está relacionado al ascenso por capilaridad, donde la fuerza directora es la diferencia de presión entre la superficie curvada del menisco. La ecuación importante es:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r}, \quad \text{Ec. 2.14}$$

donde “r” denota al radio del capilar.

Es más útil escribir esta ecuación en las dos formas indicadas en la tabla 2.5:

Tabla 2.5 Dos formas de mostrar la ecuación del fenómeno relacionado al ascenso capilar^[02].

Sí θ no es cero	Sí θ es cero
$\Delta P = \frac{2[\gamma_{SV} - \gamma_{SL}]}{r}$	$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{r}$
El principal requisitos para una ΔP grande, es que γ_{SL} se haga tan pequeña como sea posible, debido a que por razones prácticas, generalmente no es posible elegir a γ_{SV}	Para que haya un ΔP grande se requiere que γ_{LV} sea grande. El objetivo neto es entonces encontrar un surfactante que reduzca a γ_{SL} sin que al mismo tiempo reduzca γ_{LV} . Debido a que cualquier surfactante afecta ambas tensiones interfaciales, el mejor agente para producir tales efectos opuestos puede esperarse que varíe de un sistema a otro.

El fenómeno de capilaridad en ensambles de cilindros capilares paralelos ha sido estudiado. Inducen flujos en medios porosos, compuestos de esferas de vidrio o partículas de arena. Los procesos de mojabilidad y esparcido están importantemente considerados en este tipo de medios de estudio.

Además para obtener un ΔP grande, también es deseable promover en la penetración capilar que la velocidad de entrada sea grande. El investigador Washburn^[02], propuso una ecuación para la velocidad de entrada de un líquido hacia un capilar de radio "r".

$$v = \frac{r\gamma_{L1L2} \cos \theta_{SL1L2}}{4(\tau_1 l_1 + \tau_2 l_2)}, \quad \text{Ec 2.15}$$

donde τ = viscosidad.

Esta ecuación es para el caso general del líquido L1 humectante, desplazando al líquido L2, donde las longitudes respectivas de la columna del líquido son l_1 y l_2 y las viscosidades τ_1 y τ_2 . Para un solo líquido que desplaza aire, la cantidad $\gamma_L \cos \theta / \tau$ tiene dimensiones de velocidad y da una medida del poder de penetración del líquido en una situación dada.

El modelo de Washburn es consistente con estudios de flujo de líquido en canales en forma de V. También se ha utilizado este modelo para estudios de mechas que absorben alcohol o petróleo. Una mecha permite hacer estudios de velocidad de ascenso capilar en un medio poroso para determinar el radio de poro medio, área superficial o ángulo de contacto.

2.6. Tipos de mojabilidad

Los yacimientos de hidrocarburos están compuestos de estratos de rocas que contienen un medio continuo poroso y que a lo largo de éste, rigen diversos grados de mojabilidad. Las rocas de yacimientos son estructuras complejas porque a menudo están constituidas por una diversidad de tipos de minerales. Cada mineral tiene diferentes propiedades químicas superficiales y una mojabilidad diferente, lo que hace que el carácter de la mojabilidad de la roca compuesta sea difícil de describir. Los constituyentes

primarios de los yacimientos—cuarzo, carbonato y dolomía— son mojables por agua antes de la migración del petróleo.

2.6.1. Mojabilidad fraccional

En la mojabilidad fraccional, los componentes del aceite son fuertemente absorbidos en ciertas áreas de la roca, así que una porción de la roca está fuertemente mojada con aceite, mientras el resto está fuertemente mojado con agua. La mojabilidad fraccional también es llamada mojabilidad heterogénea, moteada o dálmata (Anderson, 1986).

2.6.2. Mojabilidad mixta

Salathiel (1973) introduce el término mojabilidad mixta como un tipo especial de mojabilidad fraccional, la cual, durante el drenaje primario, el aceite invade los poros más grandes mojados por una capa de agua, formando trayectorias continuas a través de caminos entrelazados y los poros más pequeños son los que permanecen mojados por agua sin contener aceite. Entonces los poros invadidos con el crudo pueden envejecer gradualmente de manera que se van adsorbiendo sobre sus superficies sustancias tensoactivas contenidas en el aceite tales como los compuestos asfálticos, y cambiar su mojabilidad, de esta manera la superficie de los poros se particiona en zonas continuas mojadas por aceite y en zonas que se mantienen mojadas por agua. Este tipo de mojabilidad ha sido relacionada con la producción de crudo y altos niveles de recuperación.

2.6.3. Mojabilidad Neutra

A lo largo del medio continuo en un sistema poroso, rigen diversos grados de mojabilidad, pero si la roca no tiene una preferencia marcada por la fase agua o la fase aceite, se considera como un sistema de mojabilidad intermedia o mojabilidad neutra.

2.7. Tensión superficial o interfacial (métodos de medición)

Existen numerosos métodos para la medición de la tensión superficial e interfacial; la tensión es una fuerza por unidad de longitud y la unidad usual es la dina/cm (sistema cgs) o mN/m (SI). Los métodos tradicionales se describen a continuación.

2.7.1. Tensiómetro de Du Nouy (método del anillo)

El tensiómetro de Du Nouy es probablemente el aparato más usado para medir la tensión superficial e interfacial, cuyo principio de funcionamiento se muestra en la **figura 2.7. (A)**. El instrumento consiste en un anillo de platino-iridio que se sumerge en la muestra líquida a medir, es requisito indispensable que el anillo de platino esté perfectamente limpio y que repose plano sobre la superficie líquida. Se mide la fuerza necesaria para separar el anillo de la superficie del líquido, la cual se suministra mediante un hilo de torsión y se registra en dinas sobre un dial calibrado. El error de este método es, por lo general, inferior al 5 %. Teóricamente, la tensión superficial o interfacial está dada por:

$$\sigma = \frac{F}{2L}, \quad \text{Ec. 2.16}$$

donde σ es la tensión superficie o interfacial, F es la fuerza requerida para tirar del anillo libre de la interfaz y L es la circunferencia del anillo. El factor de 2 representa el hecho de que hay dos superficies de todo el anillo. En la práctica, las correcciones se necesitan para dar cuenta de la masa de líquido levantada por el anillo en la ruptura a través de la interfaz, r es el radio del anillo y es un factor de corrección usado debido a que el diámetro del alambre del anillo no es cero, como se muestra en la **figura 2.7. (A)**. Estas correcciones están disponibles con el instrumento. La **figura 2.7. (B)** muestra un instrumento típico, conocido como el tensiómetro Du Nouy, que emplea el método del anillo de superficie o determinación tensión interfacial.

La precisión de este método cuando se utiliza el factor de corrección de Harkins y Jordan (1930) es del orden de 2% según Salager (2005).

La ventaja de este método es que no se requiere conocer el valor de la densidad del líquido ni su ángulo de contacto con la pared de un tubo.

En cuanto a desventajas puede mencionarse el extremo cuidado en la limpieza y la colocación nivelada que debe tener el anillo.

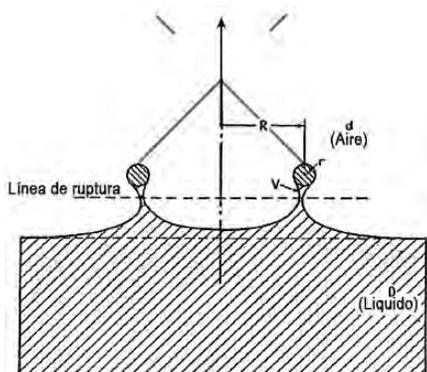


Figura 2.7 (A) Condición de la película de la superficie del líquido en el punto de ruptura.



Figura 2.7 (B) Tensiómetro Du Nouy.

2.7.2. Ascenso capilar

Para determinar el ascenso capilar se usará la ecuación:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho_L g r_c}$$

descrita en la sección 1.5.1

2.7.3. Gota pendiente

Cuando se deja colgar una gota de un gotero se produce una geometría de equilibrio entre la fuerza de gravedad que tiende a estirar la gota y la fuerza de tensión que tiende a encogerla, **figura 2.8. (A)**.

La medida de los diámetros d_e y d_s definidos en la **figura 2.8. (B)** permite hallar la tensión interfacial mediante los nomogramas de Andreas, Hauser^[08] y otros.

Este método es relativamente simple, ya que exige solamente medir dos longitudes, lo cual se hace fácilmente con un telemicroscopio o sobre una fotomacrografía. Sin embargo, se requiere una cierta destreza experimental para formar una gota estable (en general con una bureta micrométrica) y para mantenerla libre de oscilación. El método se aplica para tensiones intermedias, ya que es poco preciso para tensiones muy altas (la gota es esencialmente esférica) y que por otra parte la gota tiende a descolgarse si la tensión es muy baja ($\sigma < 0,01$ dina/cm).

Sólo depende de la densidad de los fluidos y las dimensiones de la gota. La **figura 2.8. (B)** muestra el esquema de una gota pendiente y las dimensiones relevantes. La tensión superficial o interfacial está dada por:

$$\sigma = \frac{gd_e^2(L - \rho_g)}{H}, \quad \text{Ec. 2.17}$$

donde σ es la tensión superficial, d_e es el diámetro máximo de la gota, ρ_L es la densidad del líquido, ρ_g es la densidad del vapor, H es una constante que es una función de $\frac{d_e}{d_s}$ y g es la aceleración de la gravedad. La constante H se tabula como una función de d_e/d_s . Este método se puede utilizar para medir la tensión superficial o la tensión interfacial. También se puede adaptar para las mediciones a temperatura y presión elevadas.

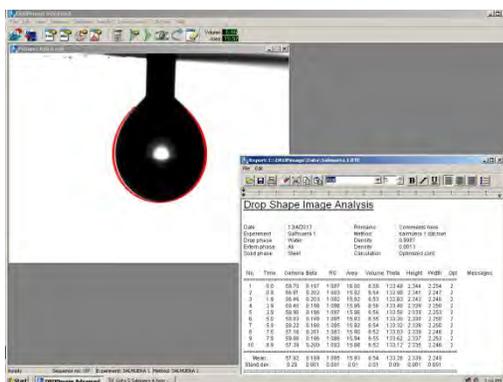


Figura 2.8 (A) Gota pendiente y el resultado de su tensión superficial.

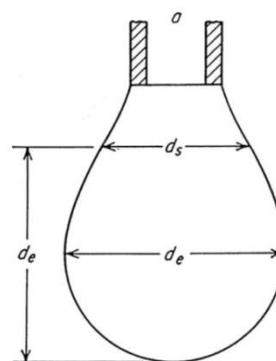


Figura 2.8 (B) Esquema de una gota pendiente.

2.7.4. Gota sésil

Cuando la tensión es particularmente baja se coloca la gota contra una superficie sólida, *figura 2.9*.

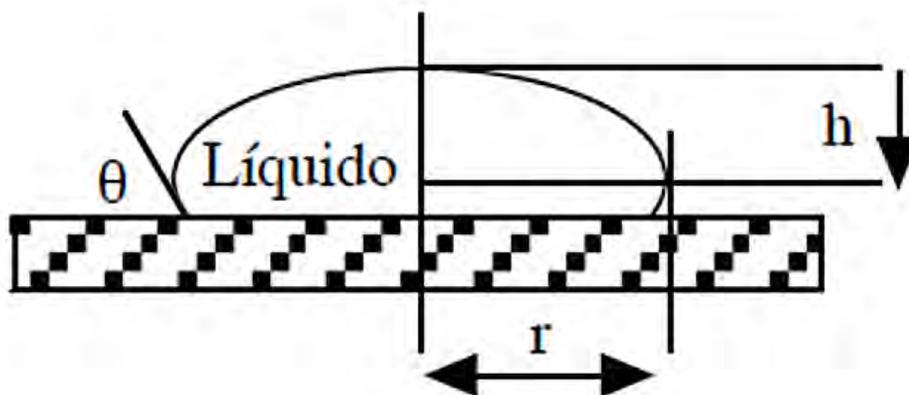


Figura 2.9 Esquema de la gota sésil

Si la gota es suficientemente aplastada ($r \gg h$), entonces la curvatura en la extremidad superior o inferior ("polo") es esencialmente cero, y la distancia h del "polo" al "ecuador" es independiente del diámetro de la gota. En tal caso se puede deducir la tensión superficial o interfacial por una relación del tipo:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta\rho g h^2, \quad \text{Ec. 2.18}$$

donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades de un fluido respecto al otro.

Si la gota no está completamente aplastada se puede usar una fórmula más exacta como ^[08]:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta\rho g h^2 \left[1 + 0.61 \frac{h}{r} \left(1 - \frac{4h^2}{r^2} \right) \right]. \quad \text{Ec. 2.19}$$

Por supuesto que este método implica disponer de una superficie no mojada por el fluido de la gota, lo que no es difícil en la práctica si se dispone de vidrio, metal y teflón.

Las condiciones de aplicación de la fórmula anterior (gota aplastada) se logran cuando la tensión es baja y la gota pequeña, o cuando la gota es relativamente grande pero la tensión es alta.

Esta medición también se puede hacer con un goniómetro, *figura 2.10*. El método es por tanto apropiado para un rango bastante amplio de valores de tensión, y se aplica con la misma facilidad para tensión superficial como para tensión interfacial. El aparato requiere una celda termostataada (lo que permite trabajar a alta temperatura) y un dispositivo de telemedición de longitud montado sobre un banco óptico.

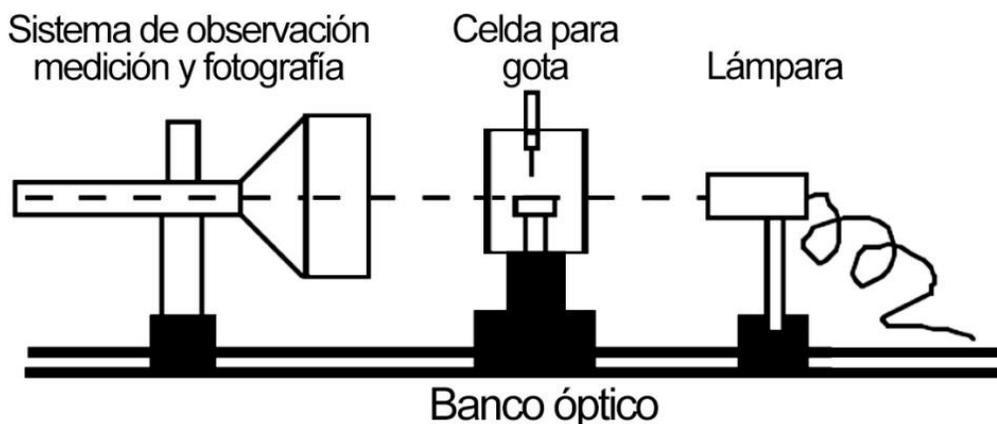


Figura 2.10 Esquema de un goniómetro.

2.7.5. Gota cautiva

Su estudio se realiza igual que el método de gota sénil, pero con la diferencia de que es un sistema Sólido/Líquido1/Líquido2 (y que asemeja el comportamiento estructural de los fluidos en los poros de un yacimiento de hidrocarburos).

Se coloca la gota dentro de un fluido, contra una superficie sólida como lo indican las *figuras 2.11 (A) y (B)*, por lo cual el nombre de “cautiva” (y el que quede abajo o arriba la gota, va a depender de la diferencia de densidad de los fluidos del sistema).

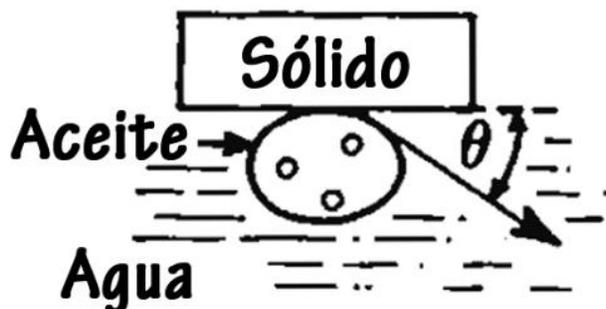


Figura 2.11 (A) Gota de aceite cautiva en agua, colocada debajo de la fase sólida.

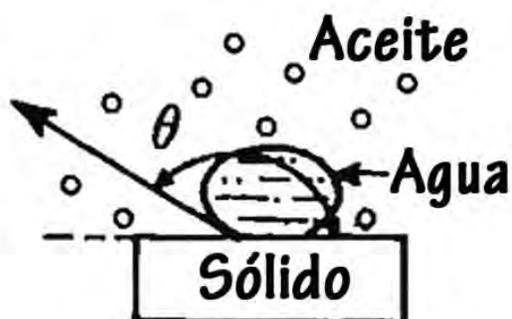


Figura 2.11 (B) Gota de agua cautiva en aceite, colocada encima de la fase sólida.

El goniómetro es el mismo equipo que se usa para el método de la gota sésil y de la gota pendiente; además este tipo de aparato permite en general medir también el ángulo de contacto.

2.8. Importancia de la mojabilidad en la explotación de los yacimientos

En un yacimiento de hidrocarburos es importante la comprensión de la mojabilidad ya que al modificar este parámetro se alteran: el comportamiento del **yacimiento** (al alterar sus propiedades físicas, químicas y termodinámicas), la parte **técnica** (al tener que optimizar los factores de recuperación en la exploración y extracción) y como en todo proyecto de inversión, la **rentabilidad económica** que es crucial para el desarrollo de un campo petrolero.

2.8.1. Determinación de la producción de hidrocarburos

La mojabilidad afecta el volumen de petróleo que puede ser producido a nivel de poros, que queda determinado por la saturación de petróleo residual, S_{or} ; parámetro medido después de la inundación con agua. En una formación mojable por agua, el petróleo permanece en los poros más grandes, donde puede separarse o desconectarse de una masa continua de petróleo y quedar atrapado. En una formación mojable por petróleo o con mojabilidad mixta, el petróleo se adhiere a las superficies, incrementando la probabilidad de que se genere un trayecto continuo hacia un pozo productivo y generando un valor de S_{or} más bajo.

2.8.2. Beneficio de proyecto

La mojabilidad se extiende de la escala de los poros a la escala de yacimientos, y por tal razón puede afectar la rentabilidad de los proyectos. A través de los parámetros saturación de agua irreductible (S_{wi}) y saturación de aceite residual (S_{or}), la mojabilidad incide en la recuperación del petróleo. Las permeabilidades relativas al petróleo y al agua varían con la mojabilidad de la formación. En proyectos con enormes erogaciones de capital iniciales para las instalaciones, tales como los implementados en áreas de aguas profundas, la falta de comprensión de la mojabilidad puede ser costosa.

2.8.3. Recuperación mejorada

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 cómo se desplaza a través de una formación mojable 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 mojable por agua que en un yacimiento mojable por petróleo.

Algunos procesos están diseñados para superar las fuerzas de mojabilidad que atrapan el petróleo. Esos procesos apuntan a alterar la preferencia de la mojabilidad de la formación para ser más mojable por petróleo o bien a reducir la tensión interfacial existente entre los fluidos, reduciendo de ese modo las fuerzas de mojabilidad.

2.8.4. Influencia en el desempeño de inyección de gas

El frente de inyección de gas o el banco de petróleo pueden desplazar el agua, si es móvil, generando nuevamente una variación de flujo sobre la base de las preferencias de la mojabilidad por petróleo o por agua.

2.8.5. Yacimientos de gas

La obturación con condensado en las vecindades de un pozo decrece la productividad de gas por la alteración de la mojabilidad afectando la recuperación. Algunos métodos de recuperación utilizan medios químicos para modificar la mojabilidad alrededor del pozo con el fin de producir el petróleo y de ese modo eliminar la obstrucción.

2.8.6. Registros de pozos

Los registros de resistividad utilizan un trayecto eléctrico continuo a través de las rocas, que es provisto por la fase agua. En una formación mojable por petróleo, el agua puede no ser continua. Esto incide en el exponente de saturación, n , de la ecuación de Archie, que relaciona la saturación con la resistividad. En condiciones de mojabilidad por agua, n es ~ 2 , pero en condiciones de mojabilidad por petróleo, n es mayor que 2. De manera que si n se fija en 2, en una formación mojable por petróleo, es probable que una evaluación de la saturación basada en la resistividad sea incorrecta.

2.8.7. Fluidos de perforación

Particularmente en los lodos base aceite se incluyen surfactantes para mantener en suspensión los sólidos. Un filtrado de lodo externo al petróleo, que contiene surfactantes mojables por petróleo, invade la formación en la región vecina al pozo, alterando 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. Dado que esta alteración quizás no sea permanente, se pueden obtener mediciones diferentes en las corridas de adquisición de registros subsiguientes.

2.8.8. Fluidos de yacimiento

El principal agente para el control de la localización, flujo y distribución de fluidos en un sistema roca/fluido de un yacimiento de hidrocarburos, es la mojabilidad.

2.8.9. Sistemas de recuperación

La recuperación primaria es afectada por la mojabilidad del sistema debido a que el sistema afín al agua exhibirá mejor recuperación del aceite, pero la relación entre la recuperación primaria y la mojabilidad no ha sido desarrollada. Diversos estudios se han limitado a la inyección de agua y al análisis del comportamiento de las curvas de permeabilidad relativa.

2.8.10. Flujo multifásico

La información sobre mojabilidad es fundamental para el entendimiento de problemas de flujo multifásico, empezando por la migración de crudos desde las rocas del yacimiento hasta los mecanismos de producción primaria y mejora de los procesos de recuperación de crudo.

2.9. Aspectos físicos, químicos y termodinámicos responsables de la generación y variación de la mojabilidad en un sistema roca-fluidos

2.9.1. Composición mineral de superficies

Los tipos de minerales en las superficies porosas de los yacimientos también son importantes en la determinación de la mojabilidad. Los depósitos de carbonato son típicamente más mojables por aceite que los de arenisca. Los componentes orgánicos en el aceite crudo pueden reaccionar con la superficie, formando una superficie preferencial mojabla al aceite. Compuestos activos interfacialmente pueden disminuir la tensión interfacial y afectar las características de mojabilidad del sistema roca-fluido.

La composición química de la superficie de la roca determina los valores de la energía específica de la superficie del sistema sólido-fluido y fluido-fluido.

2.9.2 Química de la salmuera

Los factores que influyen en la mojabilidad son la salinidad y el pH, debido a que afectan la carga superficial en la roca y la interferencia de fluidos, que a su vez pueden afectar la adsorción de los surfactantes.

A causa de las interacciones ácido-base entre la superficie de la roca y el aceite crudo, es muy importante la química de la salmuera asociada al pH con el aceite crudo. La carga superficial de sílice y de calcita en el agua es positiva a bajos niveles de pH y negativa a altos valores de pH. Para la sílice, la superficie se carga negativamente cuando el pH se incrementa de 2 a 3.5, mientras que la calcita no se hace negativa sino hasta que su pH aumenta de 8 a 9.5. La sílice tiene carga neutra de pH y tiende a adsorber ácidos orgánicos, mientras que la calcita tiene carga positiva y tiende a adsorber componentes base.

Si están presentes cationes metálicos multivalentes en la salmuera como Ca^{++} , Ba^{++} , Cu^{++} , Fe^{++} y Al^{++} , se adsorberán en la superficie negativa del sílice.

2.9.3. Componentes surfactantes del crudo

La mojabilidad de los yacimientos probablemente cambiará gradualmente de fuertemente mojable por agua a un grado intermedio de mojabilidad, y finalmente a mojable por aceite debido a componentes polares difusos a la interfase en el aceite y adheridos a la superficie de la roca.

Son encontrados en un gran intervalo de fracciones del petróleo y se hallan más en fracciones más pesadas de crudo, como resinas y asfaltenos. Estos surfactantes contienen oxígeno, nitrógeno y/o sulfuro.

Experimentos han demostrado que los surfactantes naturales del crudo son usualmente solubles en agua al adsorberse dentro de la superficie de la roca después de pasar a través de una capa delgada de agua ^[03].

Debido a que los surfactantes del petróleo crudo están compuestos por un gran número de componentes complejos que representan sólo una pequeña fracción del crudo, no ha sido posible identificar cada componente que afecta la mojabilidad. Han sido más exitosos los experimentos que determinan la naturaleza general de los surfactantes sin establecer exactamente qué componentes causan la alteración de la mojabilidad.

2.9.4. Asfaltenos

Si existen asfaltenos en el petróleo, 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 los poros.

Los asfaltenos (compuestos aromáticos polinucleares de alto peso molecular que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno en las estructuras de anillo) penetran en la película acuosa para producir aceite de las superficies mojadas de la roca. Por lo tanto, las rocas que contienen los aceites asfálticos exhibirán una tendencia a la mojabilidad por aceite.

2.9.5. Efectos de la temperatura

La mojabilidad de un sistema agua-aceite-roca se convierte más mojable al agua cuando la temperatura del sistema se incrementa.

Un trabajo realizado por Donaldson y Siddiqui ^[05] para examinar el efecto de la mojabilidad en el exponente de saturación de Archie a dos temperaturas, también muestra que el cambio de un sistema mojable al agua ocurre cuando la temperatura aumenta, como lo muestra la **figura 2.12**.

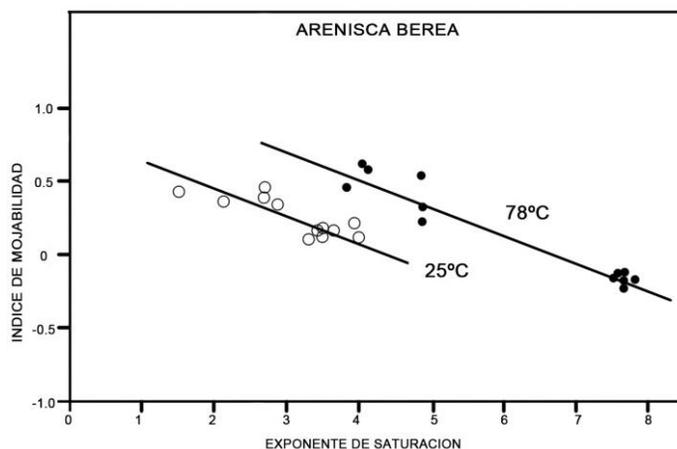


Figura 2.12 Cambio del exponente de saturación de Archie como una función de la mojabilidad y la temperatura para el afloramiento de arenisca Berea, Ohio ^[05].

2.9.6. Efectos de la presión

La mayoría de los yacimientos son mojables por agua antes de la migración de petróleo, y la saturación cambia gradualmente del petróleo con agua irreducible a la presencia de agua en la base. Esta distribución es determinada por la diferencia de presión entre el petróleo y el agua, conocida como presión capilar, P_c . Un yacimiento mojable por petróleo exhibirá un perfil de saturación diferente: saturación de petróleo máxima en dirección hacia la base del yacimiento. Esta diferencia refleja la facilidad de invasión de un fluido mojante.

2.9.7. Permeabilidad relativa

Anderson^[05] presentó los efectos de la mojabilidad en las curvas de permeabilidad relativas. En un sistema mojable por agua, el agua ocupa los poros más pequeños y cubre la mayoría de los poros con una película delgada. En la medida en que el flujo pasa a través de los poros donde está localizado el aceite y el agua no está presente para impedir el flujo de aceite, la permeabilidad efectiva al aceite, relativa al agua, es muy alta. Por otro lado, la permeabilidad efectiva relativa al agua es muy baja, incluso cuando la saturación ha sido reducida a S_{or} , debido a que el aceite residual en poros grandes queda bloqueado efectivamente al agua.

En un sistema de roca/aceite/agua, mojado por aceite, teóricamente, la ubicación de los fluidos se invierte. Incluso a bajas saturaciones, la permeabilidad efectiva al aceite es mucho más baja que en un sistema mojable por agua debido a que el agua en los poros más grandes es bloqueada por el fluido del aceite. Esto se hace más pronunciado cuando la saturación del agua se incrementa durante la inyección de agua, lo cual eventualmente resulta en una saturación de aceite residual mayor de la que se tendría en un sistema mojable por agua.

La permeabilidad relativa a un fluido a cualquier saturación es una función de su desplazamiento, la cual está en función del tamaño capilar y la mojabilidad.

TEMA 3

Estimación de la mojabilidad en un sistema roca/fluido

La relevancia que tiene la actividad de corte, manejo y análisis de laboratorio, de un núcleo de perforación de un pozo petrolero, está relacionada con la caracterización, la evaluación y el aprovechamiento de los yacimientos petroleros.

La interacción roca-fluido es muy compleja para describir, no sólo desde el punto de vista matemático, sino fisicoquímico, ya que depende de una gran cantidad de factores tales como presión, temperatura y mineralogía del yacimiento.

La determinación exacta de estas propiedades, reduce la incertidumbre en el desarrollo del campo e incrementa la confianza de que el desarrollo será exitoso comercialmente. Sin embargo, las aplicaciones petrofísicas no están limitadas solamente a la evaluación inicial del recurso, sino que se adquieren y analizan datos adicionales del pozo a través de toda la vida del campo, dado que las propiedades de la formación cambian con el tiempo. Esta información adicional ayuda a refinar la predicción acerca del comportamiento del campo y conduce a mejores oportunidades de desarrollo para los hidrocarburos remanentes.

3.1. La evaluación de formaciones y la petrofísica

La evaluación de formaciones se define como la práctica de usar información obtenida del barreno, de muestras de roca y de fluido que se extraen del mismo, para determinar la extensión areal, el espesor, la litología, la porosidad, la saturación de hidrocarburos y la permeabilidad del yacimiento.

En forma abreviada, puede decirse que la petrofísica es la ciencia de medir y estudiar las propiedades físicas y químicas de las rocas y de sus interacciones con gases, hidrocarburos líquidos y soluciones acuosas; por consiguiente, la petrofísica es la ciencia o disciplina de la evaluación de formaciones.

3.1.1. El análisis de núcleos en la evaluación de formaciones

Dentro del ámbito de la evaluación de formaciones, se utiliza más apropiadamente el término caracterización de rocas para referirse exclusivamente a la ciencia de obtener datos acerca de las propiedades físicas y químicas de éstas. El análisis de núcleos continúa siendo hoy en día la piedra angular sobre la que descansa la evaluación de formaciones. Los datos acerca de las propiedades de las rocas que se obtienen mediante el análisis de núcleos, son utilizados principalmente para dos aplicaciones:

- Calibrar y refinar la interpretación de los registros de pozos, tal como: de densidad, porosidad, resistividad eléctrica, velocidad de onda acústica, etc.
- Determinar propiedades y parámetros de la formación que no pueden obtenerse mediante los registros de pozo, ni por ningún otro medio. por ejemplo, la permeabilidad, las presiones capilares, las permeabilidades relativas, el exponente de saturación, la eficiencia de la recuperación de hidrocarburos, la mojabilidad, la compresibilidad del volumen de poros.

Una de las muchas ventajas del análisis de núcleos es que permiten efectuar la caracterización geológica continua de la formación.

3.1.1.1. Objetivos fundamentales de la recuperación y del análisis de núcleos

El objetivo fundamental de la recuperación de núcleos es obtener la mayor cantidad de muestras de roca para efectuar análisis de laboratorio, que sean representativas de las formaciones del yacimiento y preserven sus características nativas de mojabilidad y su contenido de fluidos, al menor costo posible.

En conjunto, el objetivo fundamental de un programa de corte y análisis de núcleos debe ser obtener información sobre las propiedades físicas y químicas de la formación y de los fluidos que ésta contiene, que pueda conducir a una o más de las siguientes metas: 1) refinar la evaluación de reservas; 2) descubrir nuevos yacimientos y 3) aumentar la eficiencia de la producción en los yacimientos que ya se encuentren bajo explotación.

3.1.2. Planificación de las operaciones de corte y análisis de núcleos

La comunicación y la planeación son los componentes fundamentales de los cuales depende el éxito de un programa de toma y análisis de núcleos.

Generalmente, en un programa adecuado de corte de núcleos para cualquier yacimiento, se recomienda adoptar las siguientes etapas:

1. Establecer los objetivos específicos del programa.
2. Determinar el tipo de pruebas mediante las cuales se pretende cumplir con los objetivos del programa.
3. Seleccionar las localidades de las cuales se van a extraer los núcleos.
4. Seleccionar los procedimientos para el corte y el manejo de los núcleos.
5. Revisar el programa de obtención y análisis de los núcleos, para asegurarse que existe compatibilidad con todas las partes del programa de evaluación integral del yacimiento.
6. Determinación de la porosidad, la permeabilidad y la saturación residual de fluidos; definición de la litología y predicción de la posible producción de gas, aceite o agua.
7. Obtención de información para calibrar los registros de pozos o para mejorar su Interpretación.

8. Determinación de ambientes de depósito.
9. Evaluación de daños en la formación y diseñar estrategias de control.

Durante la etapa de exploración, cuando la información disponible es poca o nula y el riesgo es alto, los núcleos se cortan con la finalidad de examinar el potencial del yacimiento y describir la estratigrafía y pueden ser usados para establecer una base petrofísica para la calibración de herramientas indirectas de evaluación del yacimiento, como los registros de pozo y los datos sísmicos.

3.1.3. Procedimientos en la extracción y preservación de núcleos en sitio

Solamente la experiencia puede ayudar a determinar el método de preservación más satisfactorio para el tipo de roca en cuestión, el cual dependerá de la composición, del grado de consolidación y de las otras características distintivas que la roca manifieste.

Los métodos preferidos para preservar núcleos para análisis de laboratorio incluyen la estabilización mecánica, la preservación controlada ambientalmente mediante disminución de la temperatura, congelamiento, el control regulado de humedad, el almacenamiento en telas o en bolsas plásticas que se sellan mediante calor.

Los núcleos de rocas sedimentarias no consolidadas se maneja mejor en estado de congelamiento, debido a que la alteración mecánica es bastante probable durante el manejo y la preparación previa al análisis.

Los núcleos consolidados nunca deben ser congelados porque se puede causar daños estructurales irreversibles a éstos.

Deben adoptarse protocolos experimentales y de adquisición de datos adecuados, con el fin de arribar a la obtención de datos significativos. Un programa de toma y análisis de núcleos diseñado adecuadamente beneficiará no solamente al usuario de corto plazo, sino también a futuros usuarios.

3.1.4. Aseguramiento de la calidad de los análisis petrofísicos

La precisión y la solidez de las mediciones comúnmente disponibles deben ser conocidas para determinar la naturaleza del programa de adquisición de datos.

Los estudios de comparación de mediciones de laboratorio en muestras que cubren el rango de valores esperado para las propiedades que van a medirse, son sumamente importantes en la evaluación de la exactitud de éstas, por lo que es muy importante un procedimiento adecuado de manejo de núcleos.

Las mediciones de laboratorio frecuentemente se ajustan a las condiciones del yacimiento mediante correlaciones. Si estos datos ajustados son cruciales para las decisiones de negocios, es imprescindible conocer la estadística de dichas correlaciones. Si las decisiones de negocios son sensibles a pequeños cambios en el ajuste de los datos, una mejor práctica es coleccionar los datos necesarios para generar una correlación con la exactitud apropiada.

3.2. Métodos para determinar la mojabilidad

Se han desarrollado varios métodos para determinar la mojabilidad de los yacimientos petroleros (no obstante ningún método ha sido aceptado al cien por ciento).

Estos métodos se clasifican en:

- Métodos cuantitativos (estos son los más utilizados)
 - > Método de *ángulo de contacto*.
 - > Método de *Amott* (Imbibición y desplazamiento forzado).^[04]
 - > Método *U.S.B.M.* (United States Bureau of Mines).^[04]
 - > Método combinado de *Amott / U.S.B.M.*^[04]

- Métodos cualitativos
 - > Método de imbibición
 - > Examinación microscópica
 - > Métodos de flotación
 - > Métodos de permeabilidad relativa
 - > Relaciones permeabilidad/saturación
 - > Curvas de presión capilar
 - > Método capilarimétrico
 - > Desplazamiento de presión capilar
 - > Medición de mojabilidad fraccional y mixta
 - > Liberación nuclear magnética
 - > Absorción de colorante
 - > Mojabilidad mixta

3.2.1. Métodos cuantitativos

3.2.1.1. Método de ángulo de contacto

El ángulo de contacto es una propiedad termodinámica que provee una definición inequívoca de la mojabilidad. Este método es el mejor cuando son utilizados fluidos puros y núcleos artificiales debido a que no existen surfactantes u otros componentes que alteren la mojabilidad. Existen métodos para la medición del ángulo de contacto, tales como: la placa inclinada, gota sésil o burbujas, el método de la varilla vertical, el método de medición de la tensión, el método del cilindro y el método de ascenso capilar.

Debido a los agentes de superficie activos en el crudo, es necesario un período de tiempo significativo para que un ángulo de contacto alcance el equilibrio. Los métodos más utilizados en la industria del petróleo son: el de la gota sésil y una forma modificada de este mismo descrito por Leach y Treiber ^[04].

Estimación de la mojabilidad en un sistema roca/fluido

En el método de la gota sésil se coloca una gota de petróleo crudo en el extremo de un tubo capilar y se pone en contacto con la superficie plana del mineral (ver **figura 3.1**). La gota se deja madurar.

En la **Figura 3.1**, La muestra es mojada por agua, si el ángulo de contacto es menor a 90° [1.6 rad], y mojada por aceite cuando es mayor de 90° . En la mayoría de los fluidos puros y roca limpia o superficies pulidas de cristal, σ_{os} y σ_{ws} tienen valores tales que $\theta = 0^\circ$ [0 rad].

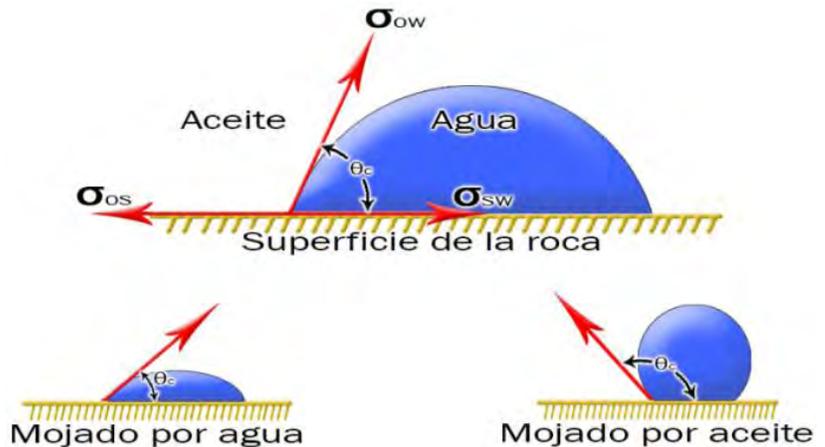


Figura 3.1 Ángulo de Contacto.

3.2.1.2. Método de Amott

Combina la imbibición y las fuerzas de desplazamiento para medir la mojabilidad promedio de un núcleo. Este método se basa en el hecho de que el fluido mojante generalmente se embebe espontáneamente dentro del núcleo, desplazando al no mojante. La relación de la imbibición espontánea a imbibición forzada es utilizada para reducir la influencia de otros factores, como la permeabilidad relativa, viscosidad y saturación inicial de la roca. Un problema de este método es su inexactitud para mojabilidades neutras.

3.2.1.3. Método USBM

Mide la permeabilidad promedio de un núcleo. Esta prueba compara el trabajo necesario para que un líquido sea desplazado por otro. Debido al cambio de energía libre favorable, el trabajo requerido para que un fluido mojante desplace a uno no mojante es menor que un desplazamiento opuesto.

Estimación de la mojabilidad en un sistema roca/fluido

En el método se utiliza la relación de áreas bajo las curvas de presión capilar para calcular una mojabilidad:

$$W = \log\left(\frac{A_1}{A_2}\right), \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde A_1 y A_2 son las áreas bajo la curva de aceite y salmuera respectivamente. El valor más grande de W , indica la preferencia de mojabilidad. La mayor ventaja del método sobre el índice de Amott es la sensibilidad a la mojabilidad neutra. Por otra parte, no se puede determinar cuándo se trata de mojabilidad fraccional o mixta, mientras que en la prueba de Amott, sí.

Una desventaja es que las pruebas son pequeñas debido a que deben caber en el centrífugo. La prueba sólo dura unos cuantos días.

3.2.1.4. Método combinado Amott/USBM

El procedimiento consta de 5 pasos:

- 1) Unidad inicial de aceite.
- 2) Imbibición espontánea de salmuera.
- 3) Unidad de salmuera.
- 4) Imbibición espontánea de aceite.
- 5) Unidad de aceite.

Las áreas bajo las curvas de unidades de salmuera y aceite son utilizadas para calcular el índice USBM, mientras que el índice de Amott usa los volúmenes de desplazamiento libre y total de agua.

Existen ventajas de esta prueba combinada; la resolución del método USBM es mejor para calcular los cambios de saturación que ocurren a presiones capilares de cero, además de que el índice de Amott también es calculado.

3.2.1.4. Método combinado *Amott-Harvey*

Amott-Harvey o índice desplazamiento relativo, es una modificación del método de Amott; "Este procedimiento tiene un paso adicional en la preparación núcleo antes de la elaboración de la prueba. El núcleo se centrifuga primero bajo salmuera y luego bajo crudo para reducir la conexión con la saturación del agua irreductible (IWS). Los radios de desplazamiento por agua y desplazamiento por petróleo se calculan por el método Amott.

El índice de Amott-Harvey es una razón de desplazamiento del agua, menos el petróleo. Como se muestra en la **ecuación 3.2**:

$$I = \delta_w - \delta_o = \frac{V_{osp}}{V_{ot}} - \frac{V_{wsp}}{V_{wt}}, \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde: δ_w es la relación de desplazamiento por agua, δ_o es la relación de desplazamiento por aceite; V_{osp} = volumen de aceite desplazado por imbibición espontánea de agua, V_{wsp} volumen de agua desplazada por imbibición espontánea de aceite, V_{ot} es el volumen total de aceite desplazado, V_{wt} es el volumen total de agua desplazada. El sistema es mojado por aceite cuando $-1 \leq I \leq -0.3$, mojabilidad intermedia cuando $-0.3 < I < 0.3$ y mojado con agua cuando $0.3 \leq I \leq 1$.

El ángulo de contacto mide la mojabilidad de una superficie específica, mientras que los métodos Amott y USBM miden la mojabilidad media de un núcleo. Una comparación de los criterios de mojabilidad para los métodos antes mencionados, se muestra en la **tabla 3.1** ^[04].

Estimación de la mojabilidad en un sistema roca/fluido

Tabla 3.1 Relación aproximada de los índices de mojabilidad entre el ángulo de contacto, USBM y Amott^[04].

Índice de mojabilidad	Mojado por agua	Mojado neutral	Mojado por aceite
<i>Ángulo de contacto</i>			
<i>Mínimo</i>	0°	60 a 75°	105 a 120°
<i>Máximo</i>	60 a 75°	105 a 120°	180°
USBM	Mojabilidad ≈ 1	Mojabilidad ≈ 0	Mojabilidad ≈ -1
Amott			
<i>Relación de desplazamiento por agua</i>	+	0	0
<i>Relación de desplazamiento por aceite</i>	0	0	+
Amott-Harvey	$0.3 \leq I \leq 1$	$-0.3 < I < 0.3$	$-1 \leq I \leq -0.3$

3.2.2. Métodos cualitativos

3.2.2.1. Método de imbibición

Es el método más utilizado porque da una idea rápida pero aproximada de la capacidad de mojabilidad sin necesidad de equipos complicados; con este equipo se realizan las pruebas a presión y temperatura ambiente.

Bobek^[04] sugirió una prueba para núcleos no consolidados, en la cual una capa delgada de arena se extiende sobre un portaobjetos, después de que la saturación se incrementa debido a la adición de aceite refinado. Entonces son colocadas gotas en la superficie de la arena y el movimiento del fluido se observa por microscopio.

3.2.2.2. Examen microscópico

La mojabilidad se determina por la descripción del flujo en un poro, en un modelo de poro idealizado durante la inyección de agua.

Este método es particularmente importante en el estudio de cambios de mojabilidad, uno de los mecanismos para la recuperación de aceite mejorada que ocurre durante la saturación de agua alcalina.

3.2.2.3. Métodos de flotación

Es el método más simple, se coloca agua, aceite y arena en un frasco, éste es agitado y el experimentador observa el comportamiento de los granos de arena.

Este método es recomendado por el API para determinar los efectos de los surfactantes en la mojabilidad. Sólo funciona para sistemas fuertemente mojados.

3.2.2.4. Métodos de permeabilidad relativa

Un método desarrollado por Ehrlich y Wygal^[04] se basa en la regla del dedo, establecida por Craig, para diferenciar entre mojado por agua y mojado por aceite.

Treiber^[04] propuso una segunda técnica para rocas fuertemente mojadas. El método compara las permeabilidades relativas aceite/agua, gas/aceite y gas/agua, y toma en consideración la permeabilidad relativa de la fase mojante en función solamente de su propia saturación.

3.2.2.5. Relación permeabilidad/saturación

Frehese^[04] propuso un método basado en la suposición de que los núcleos con baja permeabilidad tendrán una fase de saturación mojante mayor que los de alta permeabilidad.

Estimación de la mojabilidad en un sistema roca/fluido

Tiene la ventaja de que sólo son requeridos análisis de rutina de núcleos. Una desventaja es que estos métodos están limitados a pruebas de núcleos sin fracturas significativas, en las cuales la estructura del poro determina la permeabilidad del aire.

3.2.2.6. Curvas de presión capilar

Método capilarimétrico

Se conecta la parte superior del tubo a una columna llena de aceite, mientras el fondo está conectado a una columna llena de agua. La superficie de la columna de agua puede incrementar o bajar relativamente a la columna de aceite, cambiando la carga hidrostática. Cuando la carga hidrostática cambia, las interfases aceite/agua crecerán o decrecerán hasta que las fuerzas capilares y las fuerzas gravitacionales se balanceen, como se muestra en la **figura 3.2**.

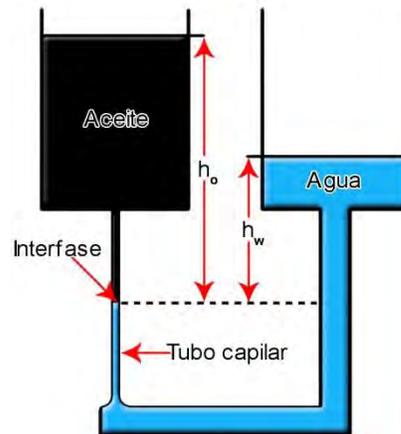


Figura 3.2 Método capilarimétrico.

Johansen y Dunnin^[04] definieron la tensión de adhesión mediante la siguiente fórmula:

$$E_D = \sigma \cos \theta = \frac{rg}{2} (\rho_o h_o - \rho_w h_w), \quad \text{Ec 3.2}$$

Estimación de la mojabilidad en un sistema roca/fluido

donde:

E_D = Tensión de adhesión.

R = radio del tubo capilar.

ρ_o = densidad del aceite.

ρ_w = densidad del agua.

h_o = altura de la columna de aceite debajo de la interfase aceite/agua.

h_w = altura de la columna de agua debajo de la interfase aceite/agua.

El desplazamiento de energía es positivo si el agua moja el vaso, por lo tanto el ángulo de contacto es cero. En este método se asume que el vaso es representativo de la roca del yacimiento y por lo tanto es un método cualitativo.

Desplazamiento de presión capilar

Este método no se usa frecuentemente debido a que los efectos de la geometría del poro pueden causar que el ángulo de contacto calculado difiera del ángulo medido. Una limitación es que examina la mojabilidad solamente en poros grandes.

3.2.2.7. Medición de mojabilidad fraccional y mixta

Han sido desarrollados dos métodos para medir la mojabilidad fraccional: el método nuclear magnético y el de absorción de colorante, (*aunque ninguno de estos métodos se utiliza ampliamente*).

3.2.2.8. Liberación nuclear magnética

Este método determinar la mojabilidad basada en la medición del tiempo de liberación térmica nuclear magnética para protones de agua (hidrógeno) en el medio poroso. El uso de los tiempos de liberación nuclear magnética para determinar la mojabilidad está basado en la observación de que las superficies en el medio poroso pueden reducir significativamente la medición del tiempo de liberación.

Brown y Fatt^[04] propusieron un método de liberación nuclear magnético para medir la mojabilidad de un núcleo de yacimiento, el cual aparentemente no se había utilizado. Desafortunadamente el procedimiento presenta varios problemas: el primero es que la relación funcional entre la tasa de liberación y la fracción de mojabilidad no es clara; el segundo sugiere que al preparar el núcleo original generalmente alterará la mojabilidad en estado nativo.

3.2.2.9. Absorción de colorante

Esta técnica se basa en la observación de que una superficie cubierta con agua absorberá una gran cantidad de azul de metileno, mientras que una roca cubierta con aceite no lo hará. La absorción de colorante de una prueba de núcleo es medida como la saturación residual de aceite, donde esencialmente toda la fase mojante es continua.

La mojabilidad fraccional se establece con la división de la absorción de colorante de la prueba de núcleo entre la mojabilidad de un núcleo de referencia, 100% mojado por agua.

Actualmente las pruebas de absorción de colorante miden la fracción del área de superficie total del núcleo que está en contacto con el agua inyectada. Debido a esto, tanto el aceite como el agua deben estar presentes cuando se realiza esta prueba.

3.2.2.10. Mojabilidad mixta

No hay un método para determinar si un núcleo posee mojabilidad mixta. Sin embargo, puede ser posible realizar una determinación a través del examen de los resultados de una prueba de mojabilidad en los portaobjetos, saturando el núcleo en estado nativo con agua a varios porcentajes de volumen de agua, algunas saturaciones de agua en núcleos restaurados que son añejados con diferentes saturaciones de salmuera y por último, las mediciones de presión capilar.

TEMA 4

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva.

En algunos casos ocurre que durante el ensayo o durante la producción de pozos de petróleo se presentan aparentes "anomalías" atribuibles a la mojabilidad del yacimiento. Sin embargo, a la hora de cuantificar la producción de un yacimiento, la mojabilidad se presenta como una especie de propiedad "imperceptible". No hay ecuaciones de Ingeniería de Yacimientos en los que se introduzca un valor de Mojabilidad.

Numerosos métodos se han desarrollado para determinar el ángulo de contacto de las formaciones. La técnica más ampliamente utilizada de la medición del ángulo de contacto es una medida directa del ángulo de la tangente en el punto de contacto de tres fases en un perfil de la gota sésil. El primer goniómetro de ángulo de contacto comercial, diseñado por WA Zisman, fue fabricado por Ramé-Hart, empresa de instrumentos en la década de 1960.

La mojabilidad es el resultado de la adhesión entre dos fases sólido/líquido. En este trabajo se mide el ángulo de contacto de un conjunto de muestras, empleando el método de la gota cautiva (*como método de estudio*), en dos fases continuas como son salmuera y aceite estándar y el método de gota sésil (*como método de comparación*).

El equipo utilizado es un goniómetro Ramé-Hart, modelo 250-F1. Este equipo permite tomar imágenes digitales y medir el ángulo de contacto entre la muestra (sólido) y la gota (líquido). El ángulo de contacto se determina procesando la imagen digital mediante el software DROPimage Advanced.

Los fluidos que existen en los espacios de los poros son aceite, agua y gas. Sin embargo, puesto que en este sistema el gas es una fase no mojante, solamente se considera al aceite y al agua como posibles fases mojantes.

4.1. Pruebas experimentales

4.1.1. Objetivos

Analizar la mojabilidad desde un punto de vista práctico y conceptual, con la intención de facilitar su aplicación en la evaluación de yacimientos de hidrocarburos.

Actualmente, la mojabilidad de las rocas de yacimientos de hidrocarburo se determina a partir de pruebas costosas de laboratorio, de manera que la posibilidad de determinar la mojabilidad a través de la medida del ángulo de contacto permitiría disponer de un método de evaluación en sitio relativamente a bajo costo.

4.1.2. Desarrollo

Las muestras analizadas se numeraron como se muestra en la **figura 4.1**.



Figura 4.1 Fragmentos de muestras.

4.2. Preparación de las muestras de roca

- a) Se ordenan 6 fragmentos de las muestras de núcleos, asignándoles un número para la organización y control de los resultados; con apoyo del **Dr. Jorge Nieto Obregón, Geólogo, FI-UNAM**, se identifica el tipo de roca presente en los fragmentos. **Figuras 4.1. (Frg. 1 – Frg. 6)** (Los fragmentos se obtuvieron del Lab. de núcleos del Activo de Producción de Poza Rica Altamira, por el Ing. Pedro Javier López, previamente limpios).

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

- b) Haciendo uso de una cortadora de núcleos, **figura 4.2**, se cortan 3 muestras de cada fragmento ^[1], **figura 4.3**.

Figura 4.2 Cortadora de núcleos de baja velocidad (ISOMET BUEHLER).



Figura 4.3 Muestras de roca.

- c) Se limpian las muestras de los residuos que se generaron por los cortes, con una brocha y aire comprimido del que se utiliza para mantenimiento de computadora. Como resultado, quedaron libres de polvo las superficies sobre las que se realizaran las pruebas, **figuras 4.4** (Sup1 – Sup6). Las muestras no fueron pulidas.

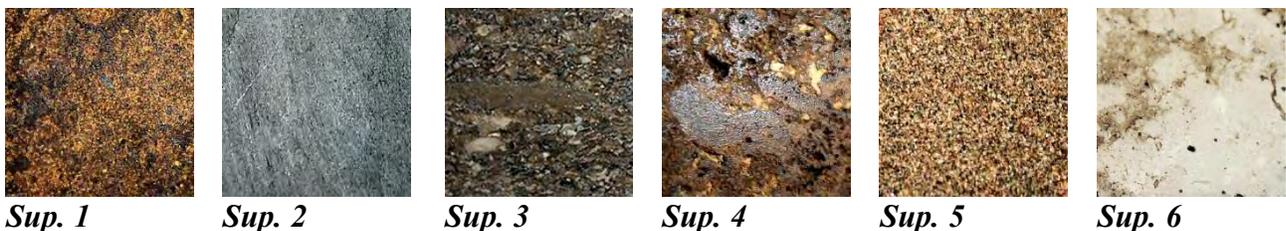


Figura 4.4 Superficies de las muestras.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

- d) Se toma una muestra de cada fragmento y se adhieren con silicón caliente a una varilla de madera; esto con la finalidad de mantener suspendidas las muestras y sumergirlas en el fluido a la profundidad deseada en las pruebas de gota cautiva, **figura 4.5 (M1-M6)**.



Figura 4.5 Muestras montadas en varillas de madera.

4.3. Determinación de la densidad: de la salmuera y del aceite estándar.

- a) La densidad de la salmuera y el aceite se obtienen por fórmula $\rho=m/V$ (sustituyendo valores); se obtienen los valores pesando cada uno de los matraces vacíos y posteriormente se llenan con salmuera y aceite hasta la marca indicada en cada uno de ellos y se vuelven a pesar **figura 4.6 (I) y (II)**. Se restan los pesos y el resultado de la diferencia es la masa de cada fluido. El volumen viene indicado en cada uno de los matraces. Se sustituyen los valores en la fórmula y se obtiene la densidad de cada fluido. *Cabe mencionar que se filtra la salmuera, antes de iniciar las pruebas*).

$$\rho_{\text{Salmuera}} = 25.3 \text{ g} / 25 \text{ ml} = \mathbf{1.012 \text{ g/ml.}}$$

$$\rho_{\text{Aceite estándar}} = 8.5 \text{ g} / 10 \text{ ml} = \mathbf{0.85 \text{ g/ml.}}$$

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva



(I) Salmuera



(II) Aceite

Figura 4.6 Determinación de la masa de los fluidos.

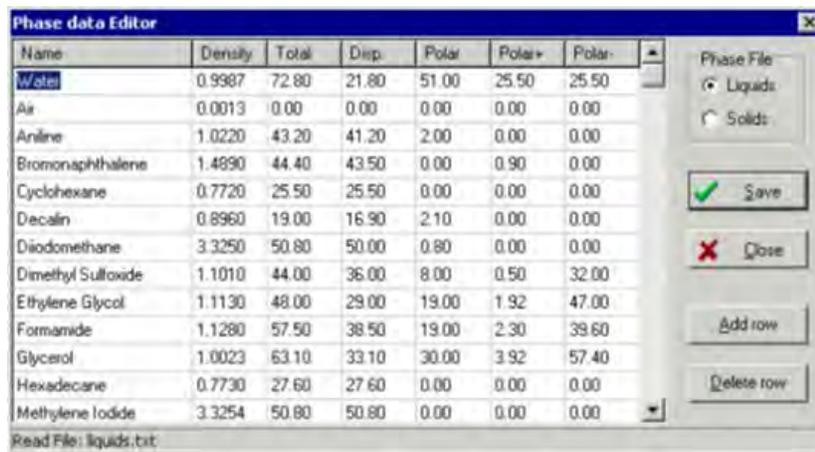
- b) La densidad de las muestras de roca se obtuvo de la literatura, manejando un valor promedio de 2.4 g/cm^3 por los silicatos, para cada una de las muestras.



Figura 4.7 Menú edición del programa DROPIimage Advanced.

- c) Se introducen los datos de las densidades en el programa DROPIimage Advanced desplegando el menú **Edit**, seleccionando la opción **Edit Phase data**; quedando registrados como "Silicatos calcáreos".

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva



Name	Density	Total	Disp.	Polar	Polar+	Polar-
Water	0.9987	72.80	21.80	51.00	25.50	25.50
Air	0.0013	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Aniline	1.0220	43.20	41.20	2.00	0.00	0.00
Bromonaphthalene	1.4890	44.40	43.50	0.00	0.90	0.00
Cyclohexane	0.7720	25.50	25.50	0.00	0.00	0.00
Decalin	0.8960	19.00	16.90	2.10	0.00	0.00
Diiodomethane	3.3250	50.80	50.00	0.80	0.00	0.00
Dimethyl Sulfoxide	1.1010	44.00	36.00	8.00	0.50	32.00
Ethylene Glycol	1.1130	48.00	29.00	19.00	1.92	47.00
Formamide	1.1280	57.50	38.50	19.00	2.30	39.60
Glycerol	1.0023	63.10	33.10	30.00	3.92	57.40
Hexadecane	0.7730	27.60	27.60	0.00	0.00	0.00
Methylene Iodide	3.3254	50.80	50.80	0.00	0.00	0.00

Read File: liquids.txt

Phase File
 Liquids
 Solids
Save
Close
Add row
Delete row

Figura 4.8 Ventana del editor de datos de las fases.

d) En la ventana del programa mostrado en la figura 4.8, se selecciona la casilla **Liquids** (Líquido) o **Solids** (Sólido) dependiendo del dato a introducir y se presiona el botón **Add row** (Añadir fila), se ingresan los valores y se oprime el botón **Save** (Salvar).

4.4. Calibración del goniómetro

El goniómetro utilizado fue facilitado por el M. C. Jorge Ornelas Tabares del Depto. de Minas y Metalurgia, FI, UNAM. El proceso de calibración se indica a continuación.

- a) *Se limpia el equipo con un paño antiestático para evitar alteraciones en los resultados de las pruebas.*



Figura 4.9 Limpieza de goniómetro.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

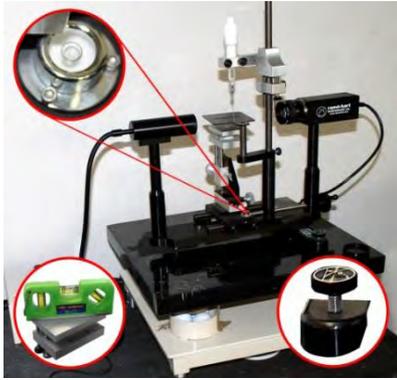


Figura 4.10 Nivelación del goniómetro.

b) Se nivela la base del goniómetro, haciendo uso de los tornillos niveladores, con apoyo del nivel de gota que viene integrado en la base del equipo y un nivel de mano para la nivelación de la base en la que se montan las muestras.

c) Se calibra el goniómetro mediante el procedimiento de calibración esfera.

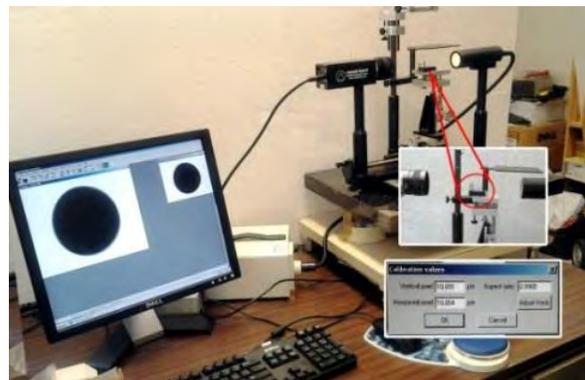


Figura 4.11 Calibración del goniómetro.

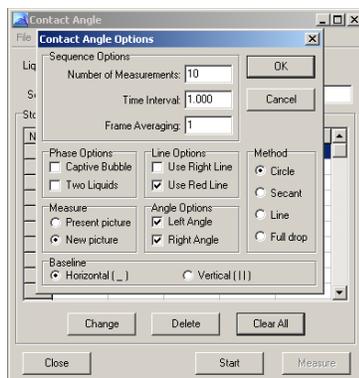


Figura 4.12 Ventana de opciones de ángulo de contacto.

d) Dentro del programa, se modifican los parámetros con base al experimento; se despliega la ventana **Opciones de ángulo de contacto (Contact Angle - Options)**, se modifican los parámetros y se pulsa el botón OK. En la **figura 4.12**, se muestran los parámetros que se utilizaron en el experimento.

4.5. Medición de la tensión superficial de la salmuera y del aceite estándar

Se realizaron 5 mediciones de tensión superficial por cada fluido mediante el goniómetro. En cada caso, los 5 valores medidos fueron promediados; se obtuvieron los siguientes resultados:

Salmuera $\gamma = 58.51$ mN/m

Aceite estándar $\gamma = 33.06$ mN/m

Estos valores se acercan a lo establecido en la literatura, **tabla 4.1**.

Tabla 4.1 Propiedades de líquidos comunes a 20°C y presión atmosférica estándar.

Líquido	Tensión superficial N/m	$\gamma(10^{-3}\text{N/m})$
Alcohol etílico [C ₂ H ₆ O] [Etanol, CH ₃ -CH ₂ -OH] [No. CAS: 64-17-5]	0.0223 20°C	22.8
Glicerina [C ₃ H ₈ O ₃] (Trihidroxipropano, [HOCH ₂ -CHOH-CH ₂ OH]) [No. CAS: 56-81-5]		59.4
Benceno [No. CAS: 71-43-2]	0.0289	29.0
Queroseno (aceite combustible) [No. CAS: 8008-20-6]	0.023-0.032	26.0
Lubricante	0.023-0.038	
Petróleo	0.023-0.038	26.0
Mercurio [No. CAS: 71-43-2]	0.51	
Agua	0.074	72.8

4.6. Medición del ángulo de contacto por el *método de la gota cautiva*.

Iniciando el programa DROPimage Advanced y creando un nuevo archivo se ingresan los parámetros y los datos requeridos por el software para este experimento.

Las gotas son formadas y depositadas de manera similar al método de la gota sésil, dentro de una fase continua o externa (*salmuera para la 1ra. parte del experimento y aceite estándar para la 2da.*) en el que quedan sumergidas (*o cautivas*); el comportamiento de la gota depende de la diferencia de densidades. Por ejemplo, cuando la fase continua es salmuera ($\rho = 1.012 \text{ g/ml}$) y la gota aceite estándar ($\rho = 0.85 \text{ g/ml}$), esta última tiende a elevarse, y es detenida en su ascenso por la superficie de la muestra. Cuando la fase continua es aceite estándar y la gota salmuera, la gota tiende a caer, por tal motivo la muestra se coloca en la base de la celda de cristal, **figura 4.13**.

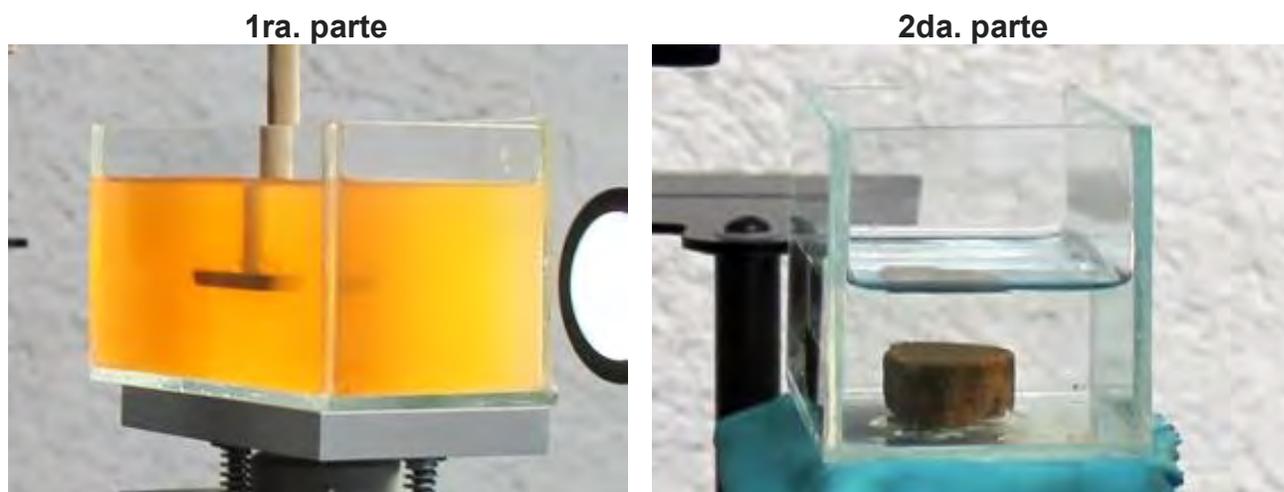


Figura 4.13 Celda de cristal

a) En el menú principal del programa se despliega **File (Archivo)**, y se selecciona la opción **New Experiment Wizard (Nuevo experimento)**, como se muestra en la **figura 4.14**, y se abre una nueva venta.



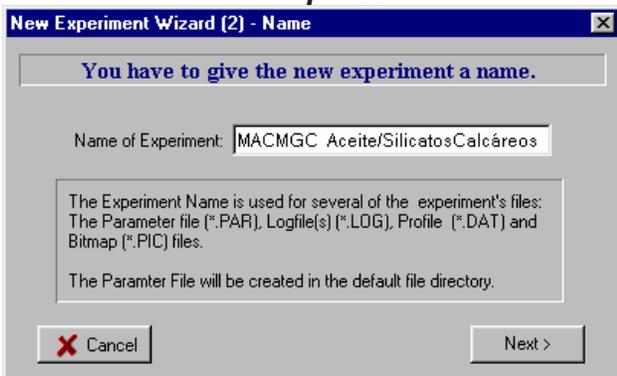
Figura 4.14 Menú archivo del programa DROPIimage Advanced.



Figura 4.15 Ventana nuevo experimento.

b) En la ventana **New Experiment Wizard (Nuevo experimento)** Se selecciona la casilla **Contact Angle (Ángulo de contacto)**, se oprime el botón **Next (Siguiente)** y se abre la ventana **Nombre (Name)**.

1ra. parte



2da. parte

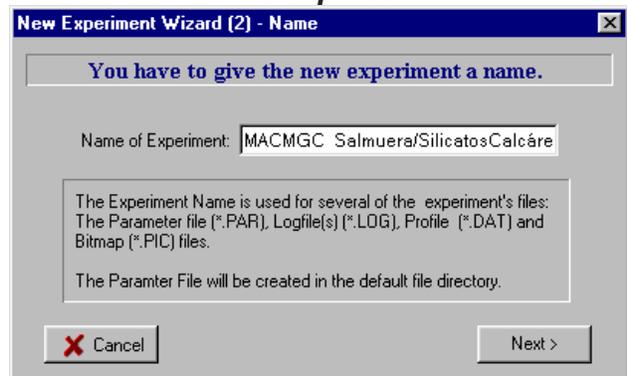


Figura 4.16 Ventana para asignar nombre al experimento.

c) Se determinan las fases interna, externa y sólida para cada parte del experimento; de las cuales ya han sido previamente ingresadas sus datos al sistema (como se muestra en el inciso “c” y “d” del punto 4.2.4.2). Quedan determinadas las fases en cada parte del experimento, como lo muestra la **figura 4.17**. Se oprime el botón **Next (Siguiente)**, y se abre la ventana **Timing (Sincronización)**.

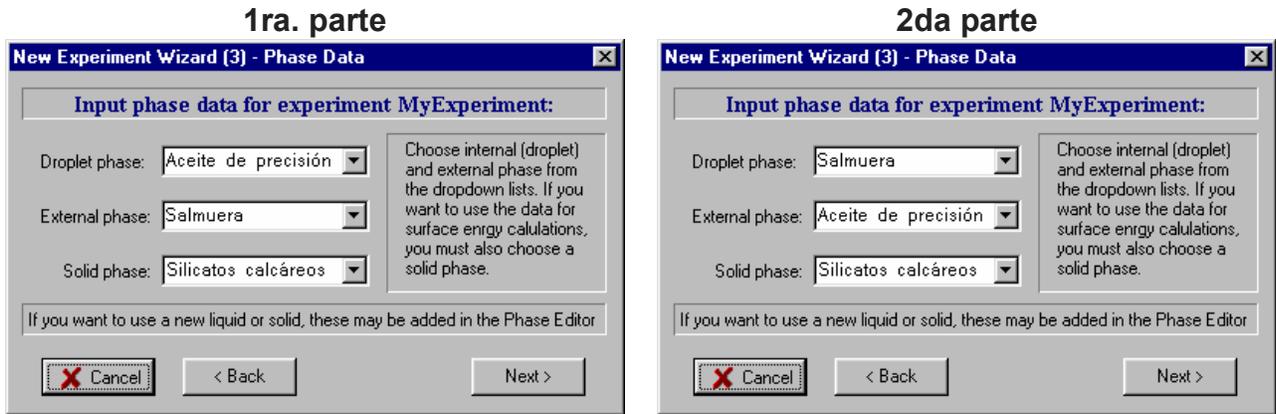


Figura 4.17 Ventana para determinar las fases en cada parte del experimento.

d) Se establecen los parámetros de sincronización, quedando los valores como se muestra en la **figura 4.18**. Se selecciona el botón **Finish (Finalizar)**.

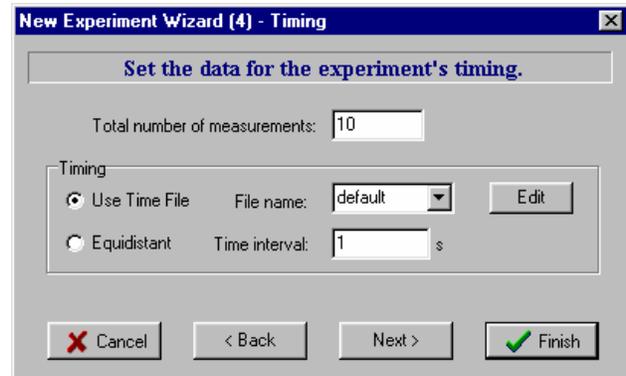


Figura 4.18 Ventana de nuevo experimento – sincronización.



Figura 4.19 Ventana de información (OK).

e) Se abre una ventana de información. (**figura 4.19**) y se pulsa el botón **OK (aprobado)**.

- f) Se abre otra ventana de información. (figura 4.20) y se selecciona el botón **No**.

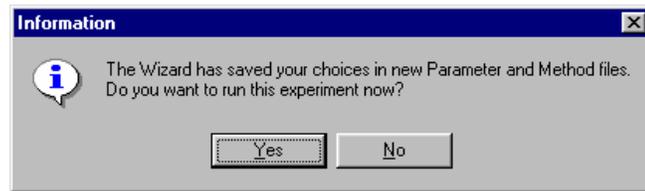
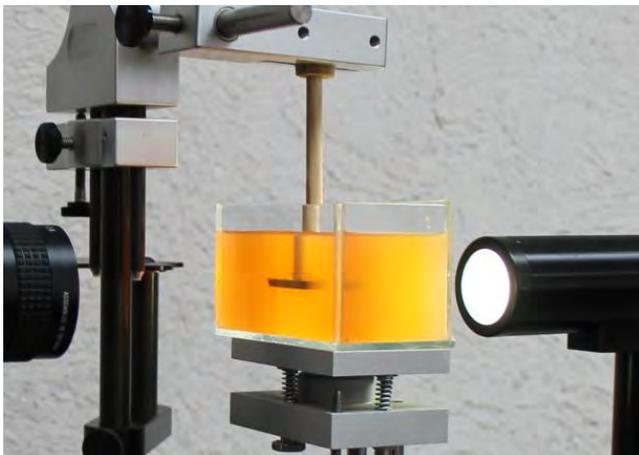


Figura 4.20 Ventana de información (Si/No).

1ra. parte



2da. parte

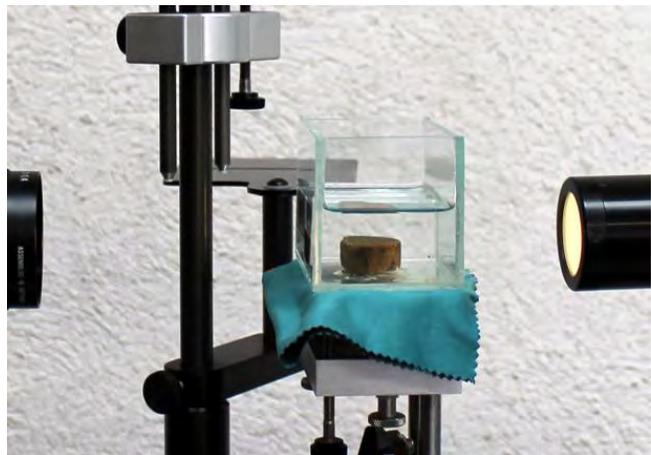


Figura 4.21 Celda de cristal sobre la placa metálica.

- g) En el menú principal del programa, se despliega la opción **CA Tools** (Herramientas **Ángulo de Contacto**) seleccionando **Contact Angle** (**Ángulo de contacto**), como se muestra en la **Figura 4.22**. Se abre la ventana para iniciar las mediciones de las pruebas.

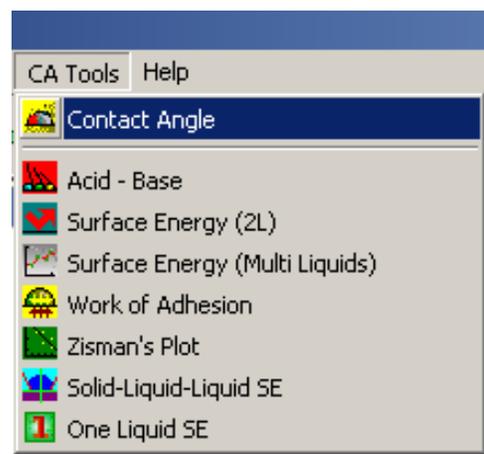


Figura 4.22 Ventana de herramientas ángulo de contacto.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

h) En la ventana más grande, la superficie de la muestra sobre la que se coloca la fase interna debe proyectar una línea horizontal en pantalla (**rectángulo negro**). En la ventana inferior derecha, se selecciona la fase líquida y sólida que se van a utilizar en cada parte del experimento y se le asigna un nombre a cada prueba, como se muestra en la **figura 4.23**.

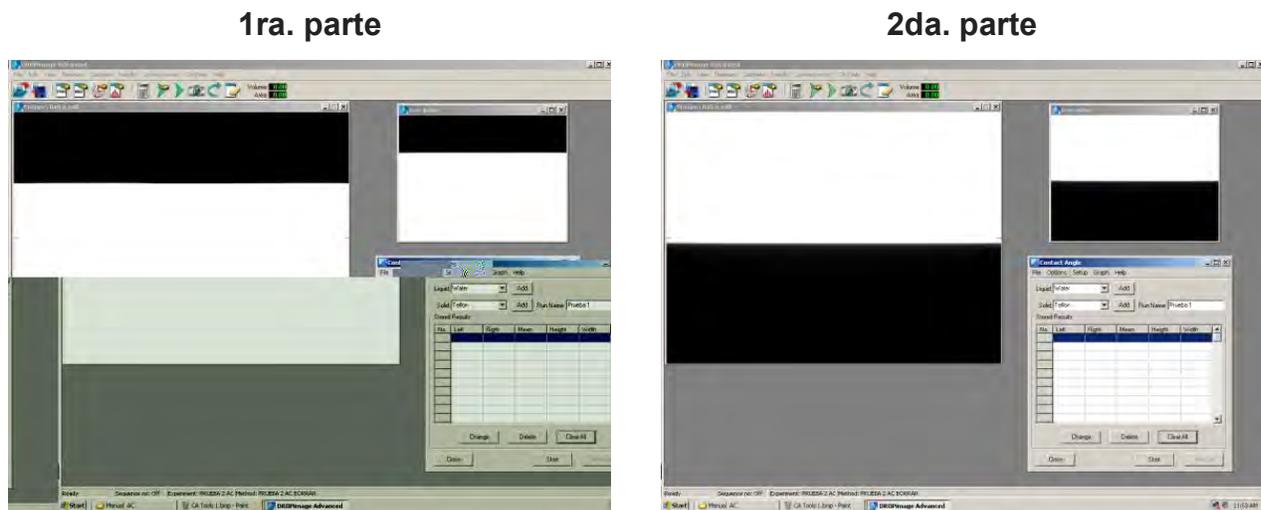


Figura 4.23 Ventana para seleccionar las fases líquida y sólida que se van a utilizar en cada parte del experimento, y para asignar el nombre correspondiente.

i) Se coloca en la superficie de la muestra una gota de la fase mojante con ayuda de una jeringa micrométrica.

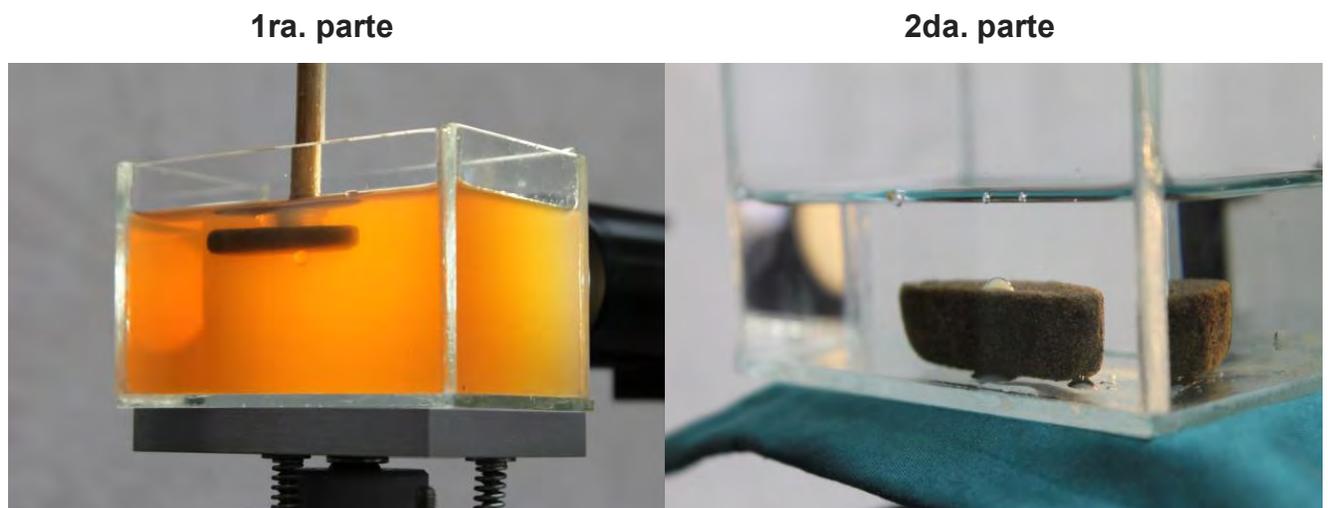
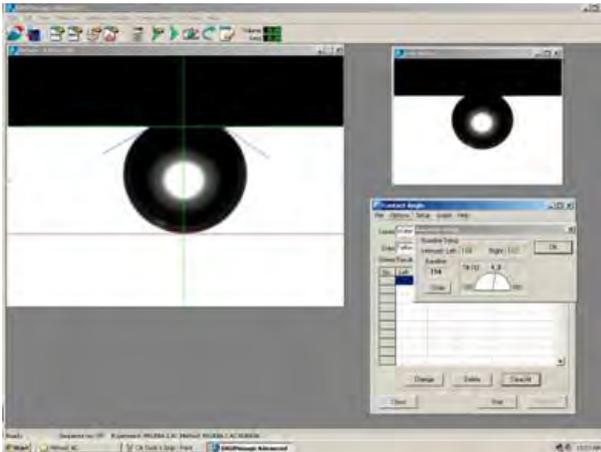


Figura 4.24 Colocación en la superficie de la muestra una gota de la fase mojante.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

j) Se toma una foto con el icono cámara y se ajustan las líneas horizontales y verticales que delimitan la gota; posterior a esto se pulsa la opción **Setup (Configuración)** de la ventana ángulo de contacto, se ajusta la línea horizontal para obtener la mínima inclinación con el botón **snap** y se selecciona el botón **ok**, como se muestra en la **figura 4.25**.

1ra. parte



2da. parte

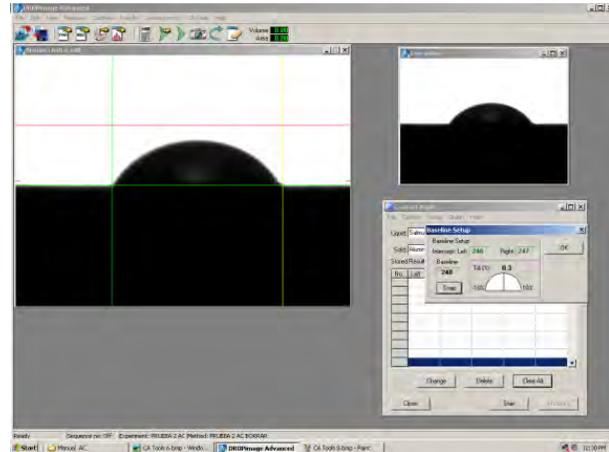
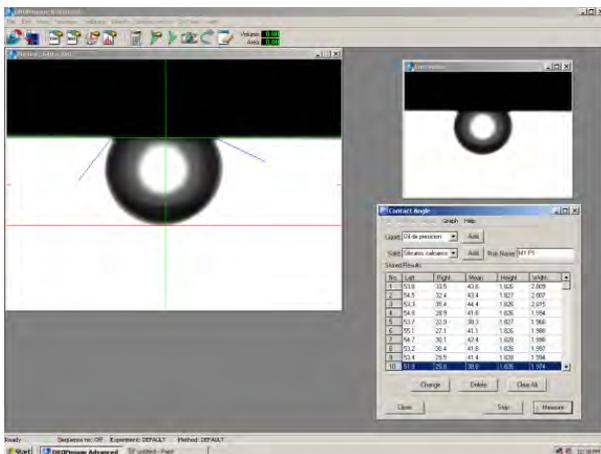


Figura 4.25 Opción configuración de la ventana de ángulo de contacto.

k) Se selecciona el botón **Measure (Medición)** y el programa inicia las mediciones de los ángulos de contacto izquierdo y derecho para cada intervalo de tiempo, llenando la tabla de la ventana inferior derecha con los resultados, como se muestra en la **figura 4.26**.

1ra. parte



2da. parte

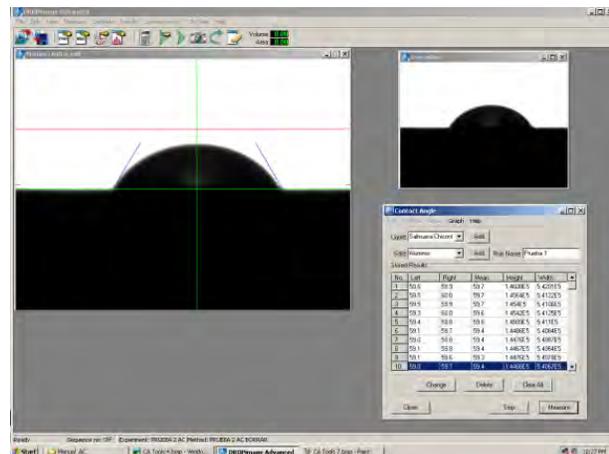


Figura 4.26 Opción medición de la ventana de ángulo de contacto.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

- l) *Los pasos h, i, j y k se repiten durante todas las mediciones para cada una de las muestras; se realizan tres mediciones en cada muestra, para cada parte del experimento.*

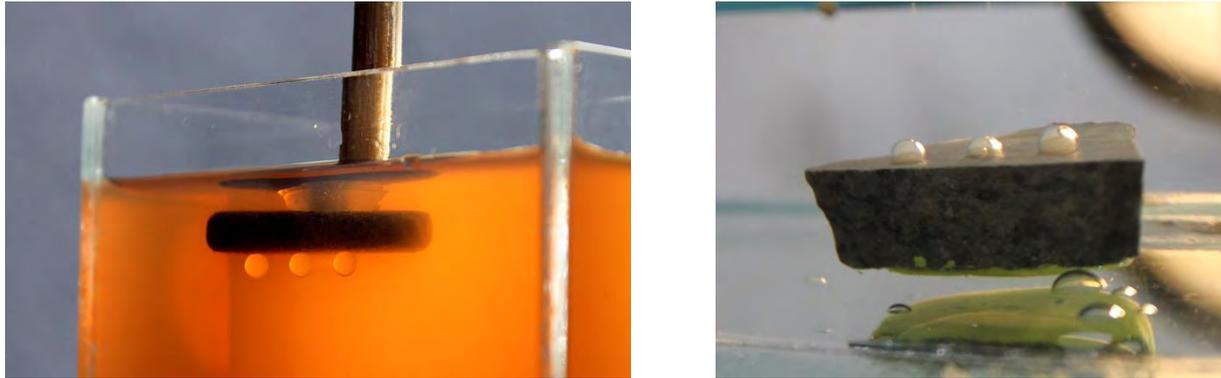


Figura 4.27 3 mediciones para cada muestra.

4.7. Medición del ángulo de contacto por el *método de la gota sésil*

Estas mediciones se realizaron con las mismas fases y con la finalidad de tener parámetros de comparación con los resultados del método principal de esta tesis. El desarrollo de estas mediciones se omite, ya que el tema principal es gota cautiva; la medición de cada ángulo, cuando la fase mojante es aceite estándar se realizó manualmente con apoyo de un transportador, ya que el equipo no pudo determinar el valor de los ángulos de contacto por el alto grado de mojabilidad que nos genera ángulos de contacto reducidos. Los resultados se muestran en el siguiente punto para su análisis y comparación.

4.8. Resultados.

Los resultados experimentales obtenidos tanto en el método de la gota cautiva como en el de la gota sésil se presentan a continuación.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

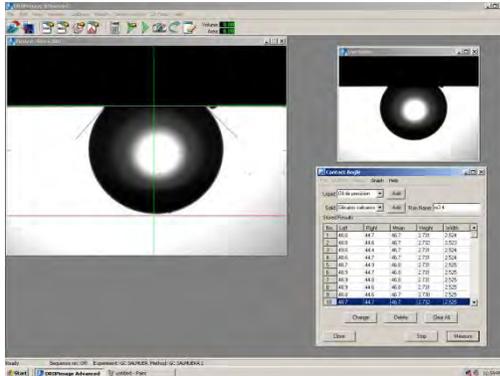
1) Método: Gota cautiva

Fase externa: Salmuera

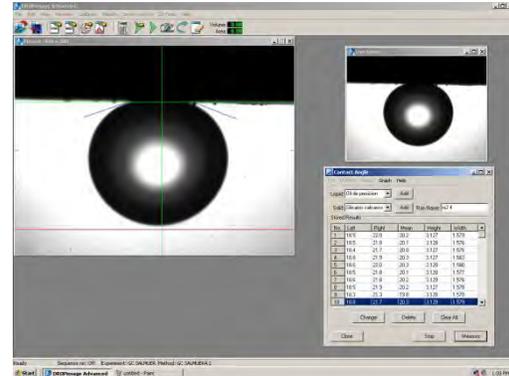
Fase mojante: Aceite estándar

Muestras: Silicatos calcáreos (M1-M6)

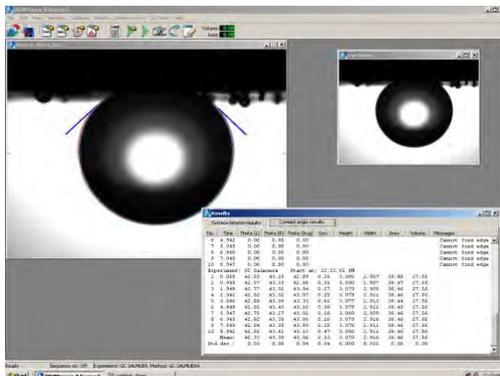
Med. Aceite estándar / M1



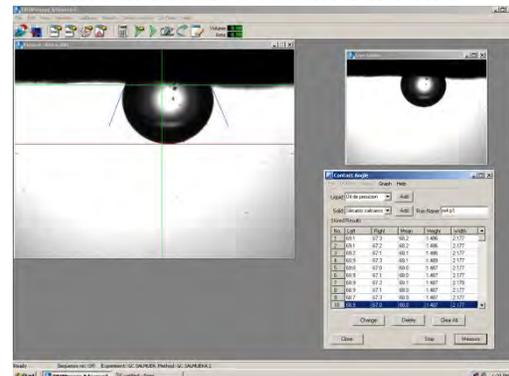
Med. Aceite estándar / M2



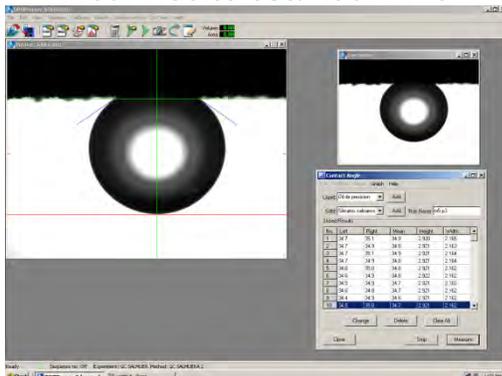
Med. Aceite estándar / M3



Med. Aceite estándar / M4



Med. Aceite estándar / M5



Med. Aceite estándar / M6

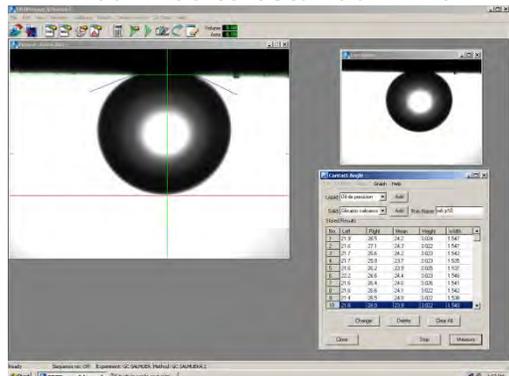


Figura 4.28 Evidencias de resultados con el método de gota cautiva con aceite estándar como fase en estudio.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

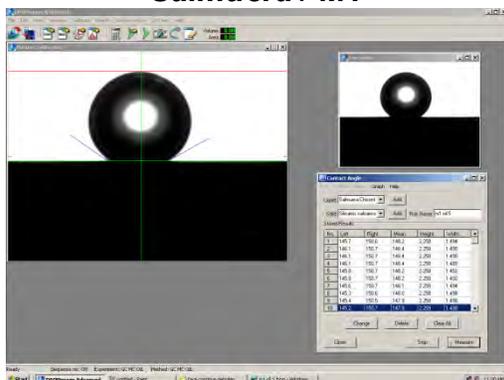
2) Método: Gota cautiva

Fase externa: Aceite estándar

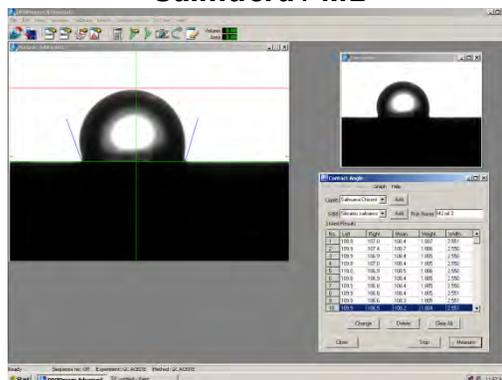
Fase mojante: Salmuera

Muestras: Silicatos calcáreos (M1-M6)

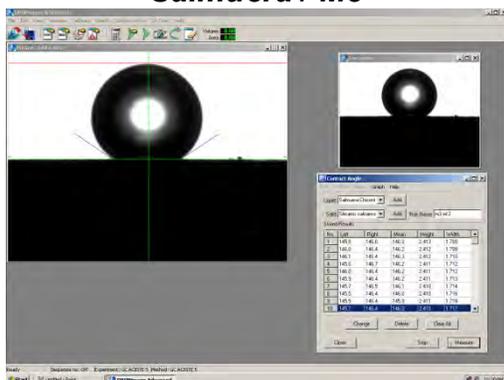
Salmuera / M1



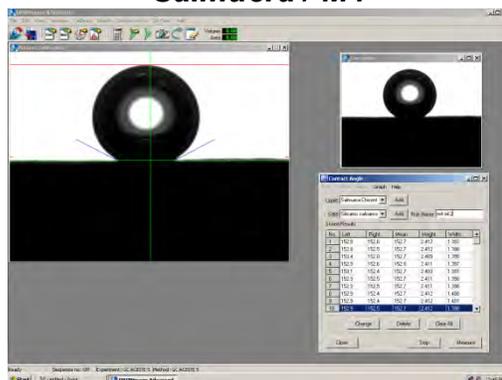
Salmuera / M2



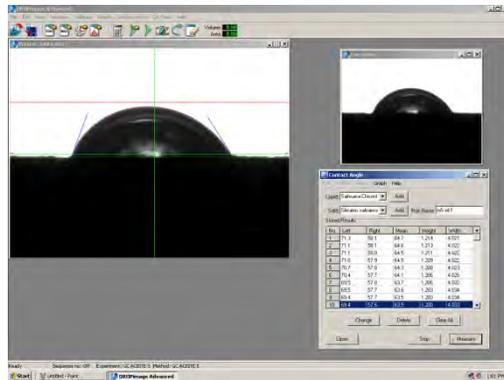
Salmuera / M3



Salmuera / M4



Salmuera / M5



Salmuera / M6

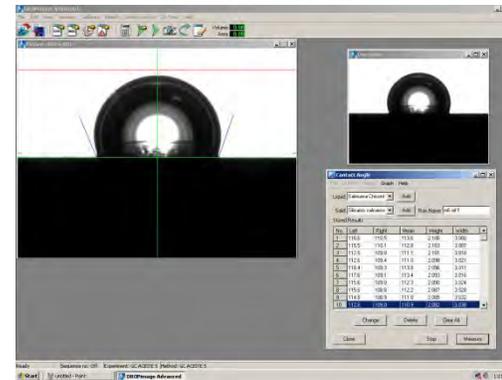


Figura 4.29 Evidencias de resultados con el método de gota cautiva con salmuera como fase en estudio.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

3) Método: Gota Sésil

Fase mojante: Aceite estándar

Muestras: Silicatos calcáreos (M1-M6)

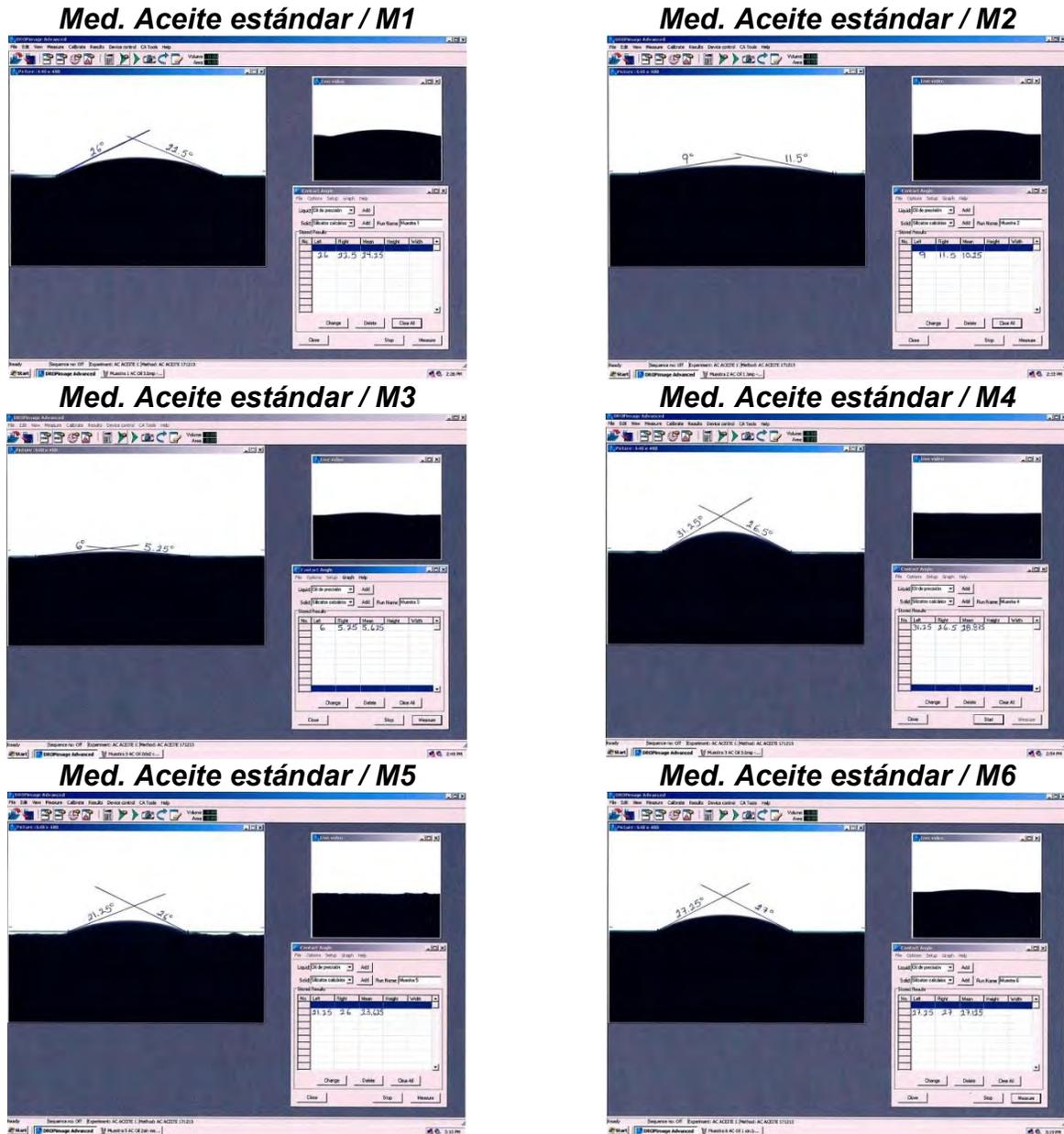


Figura 4.30 Evidencias de resultados con el método de gota sésil con aceite estándar como fase en estudio.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

4) Método: Gota Sésil

Fase mojante: Salmuera

Muestras: Silicatos calcáreos (M1-M6)

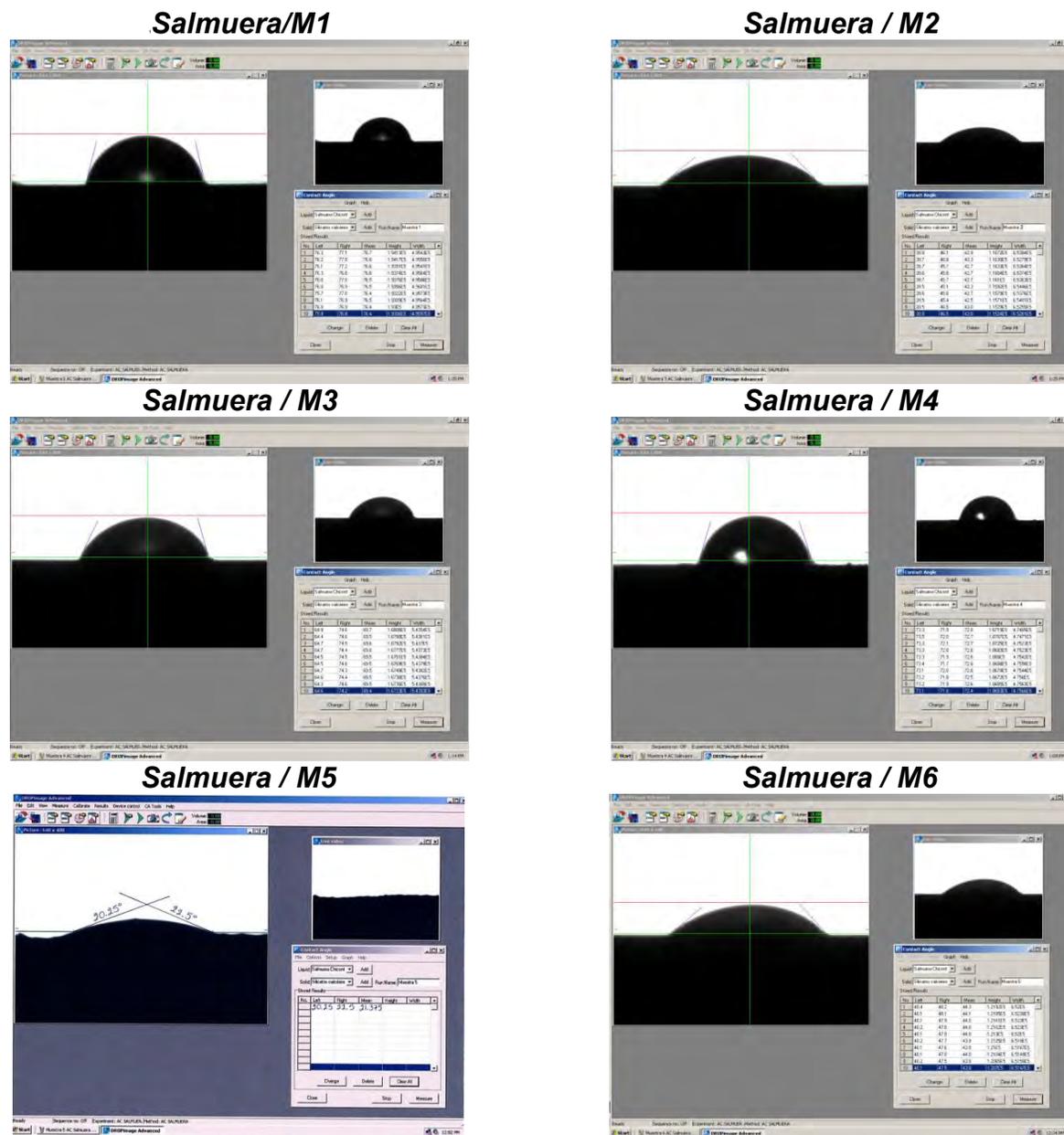


Figura 4.31 Evidencias de resultados con el método de gota sésil con salmuera como fase en estudio.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

Tabla 4.2 Resultados estadísticos obtenidos por el método de la gota cautiva.

Medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva																		
	Aceite estándar / M1			Aceite estándar / M2			Aceite estándar / M3			Aceite estándar / M4			Aceite estándar / M5			Aceite estándar / M6		
	Med 1	Med 2	Med 3	Med 1	Med 2	Med 3	Med 1	Med 2	Med 3	Med 1	Med 2	Med 3	Med 1	Med 2	Med 3	Med 1	Med 2	Med 3
Promedio θ Izq/Der 1	41.80	53.40	46.70	20.32	27.70	20.20	61.00	42.89	75.93	68.20	53.50	30.10	25.40	31.30	34.90	24.20	23.20	24.20
Promedio θ Izq/Der 2	38.30	53.60	46.70	20.32	27.80	20.10	66.10	42.88	75.99	68.20	52.50	31.50	25.40	31.30	34.80	24.30	23.20	24.30
Promedio θ Izq/Der 3	41.10	53.50	46.70	20.33	27.90	20.00	61.00	43.04	75.95	68.10	50.40	30.50	25.50	30.90	34.90	24.20	23.50	24.20
Promedio θ Izq/Der 4	42.40	53.60	46.70	20.31	27.80	20.30	66.10	43.07	75.99	68.10	56.70	31.20	25.50	31.10	34.80	23.70	23.40	23.70
Promedio θ Izq/Der 5	41.80	53.50	46.80	20.28	27.70	20.30	41.10	43.33	75.97	68.00	53.20	30.00	25.50	31.00	34.80	23.90	23.20	23.90
Promedio θ Izq/Der 6	41.40	53.50	46.80	20.43	27.90	20.10	90.20	43.10	75.99	68.00	54.70	30.90	25.40	30.90	34.80	24.40	23.30	24.40
Promedio θ Izq/Der 7	38.80	53.40	46.80	20.34	27.90	20.20	40.70	43.01	75.97	68.10	50.90	24.70	25.40	31.10	34.70	24.00	23.50	24.00
Promedio θ Izq/Der 8	53.10	53.30	46.80	20.22	27.90	20.20	41.60	43.08	76.00	68.00	52.30	31.20	25.30	31.30	34.70	24.10	23.30	24.10
Promedio θ Izq/Der 9	53.00	53.40	46.70	20.07	27.90	19.80	60.80	43.09	75.97	68.00	51.00	32.00	25.30	31.20	34.60	24.00	23.10	24.00
Promedio θ Izq/Der 10	52.90	53.40	46.70	20.25	27.90	20.30	34.00	43.13	76.05	68.00	53.50	30.70	25.20	31.30	34.70	23.90	23.20	23.90
Medición Promedio	44.46	53.46	46.74	20.29	27.84	20.15	56.26	43.06	75.98	68.07	52.87	30.28	25.39	31.14	34.77	24.07	23.29	24.07
Prom. Total =	48.22			Prom. Total =	22.76		Prom. Total =	58.43		Prom. Total =	50.41		Prom. Total =	30.43		Prom. Total =	23.81	
	Salmuera / M1			Salmuera / M2			Salmuera / M3			Salmuera / M4			Salmuera / M5			Salmuera / M6		
	Med 1	Med 2	Med 3	Med 1	Med 2	Med 3	Med 1	Med 2	Med 3	Med 1	Med 2	Med 3	Med 1	Med 2	Med 3	Med 1	Med 2	Med 3
Promedio θ Izq/Der 1	155.40	155.00	148.20	85.10	120.27	108.40	142.10	139.90	146.20	155.10	152.70	153.30	64.70	75.00	69.80	113.60	116.00	127.20
Promedio θ Izq/Der 2	155.80	155.00	148.40	85.00	119.86	108.70	142.20	139.70	146.20	155.10	152.70	153.20	64.60	74.80	69.80	112.80	116.00	126.80
Promedio θ Izq/Der 3	155.90	155.10	148.40	84.90	117.92	108.40	145.50	139.60	146.30	155.10	152.70	153.30	64.50	74.70	69.70	111.10	115.90	126.50
Promedio θ Izq/Der 4	155.60	154.80	148.40	84.90	116.40	108.40	142.30	139.70	146.20	155.10	152.80	153.30	64.50	74.10	69.60	111.00	115.80	126.40
Promedio θ Izq/Der 5	155.60	154.80	148.20	84.80	117.09	108.50	144.70	139.70	146.20	155.30	152.70	153.20	64.30	73.90	69.50	113.80	115.70	126.30
Promedio θ Izq/Der 6	155.50	155.20	148.20	84.80	116.73	108.40	142.20	139.90	146.20	155.20	152.70	153.30	64.10	74.30	69.50	113.40	116.00	126.10
Promedio θ Izq/Der 7	155.80	155.20	148.10	84.80	115.53	108.40	145.40	140.00	146.10	155.30	152.70	153.10	64.70	73.60	69.40	112.30	116.10	126.10
Promedio θ Izq/Der 8	155.50	155.10	148.00	84.80	114.68	108.40	145.30	139.70	146.00	155.20	152.70	153.20	64.60	73.80	69.30	112.20	115.90	153.70
Promedio θ Izq/Der 9	155.60	155.20	147.90	84.70	113.28	108.30	144.90	139.80	145.90	155.20	152.70	153.30	64.50	73.90	69.30	111.80	115.80	153.70
Promedio θ Izq/Der 10	155.40	155.00	147.90	84.60	113.01	108.20	142.30	139.70	146.00	155.10	152.70	153.20	64.50	73.70	69.30	110.90	115.40	125.70
Medición Promedio	155.61	155.04	148.17	84.84	116.48	108.41	143.69	139.77	146.13	155.17	152.71	153.24	64.50	74.18	69.52	112.29	115.86	131.85
Prom. Total =	152.94			Prom. Total =	103.24		Prom. Total =	143.20		Prom. Total =	153.71		Prom. Total =	69.40		Prom. Total =	120.00	

Tabla 4.3 Resultados estadísticos obtenidos por el método de la gota sésil

Medición del ángulo de contacto por el método de la gota sésil																		
	Aceite estándar / M1		Aceite estándar / M2		Aceite estándar / M3		Aceite estándar / M4		Aceite estándar / M5		Aceite estándar / M6							
θ	Medición		Medición		Medición		Medición		Medición		Medición							
	Izquierda	Derecha	Izquierda	Derecha	Izquierda	Derecha	Izquierda	Derecha	Izquierda	Derecha	Izquierda	Derecha						
Promedio =	24.25		Promedio =	10.25		Promedio =	5.63		Promedio =	28.88		Promedio =	23.63		Promedio =	27.13		
	Salmuera / M1			Salmuera / M2			Salmuera / M3			Salmuera / M4			Salmuera / M5			Salmuera / M6		
	Med. 1	Med. 2	Med. 3	Med. 1	Med. 2	Med. 3	Med. 1	Med. 2	Med. 3	Med. 1	Med. 2	Med. 3	Med.	Med. 1	Med. 2	Med. 3		
Prom. θ Izq/Der 1	76.70	78.70	65.40	42.90	48.30	53.20	69.70	65.80	74.60	52.30	65.50	72.60	Izquierda	20.25	44.30	48.00	47.00	
Prom. θ Izq/Der 2	76.60	78.60	64.80	43.30	48.20	53.10	69.50	65.90	74.50	51.80	65.40	72.70	Derecha	22.50	44.10	47.90	47.00	
Prom. θ Izq/Der 3	76.60	78.60	64.70	42.70	48.20	53.10	69.60	65.90	74.40	50.60	65.40	72.70			44.00	47.80	46.90	
Prom. θ Izq/Der 4	76.60	78.40	65.30	42.70	48.10	52.90	69.60	65.80	74.30	50.80	65.40	72.60			44.00	47.80	46.80	
Prom. θ Izq/Der 5	76.50	78.30	65.70	42.70	48.50	52.80	69.50	65.70	74.50	52.90	65.40	72.60			44.00	47.60	46.80	
Prom. θ Izq/Der 6	76.50	78.30	65.70	42.30	48.00	52.80	69.50	65.80	74.70	49.80	65.30	72.60			43.90	47.60	46.80	
Prom. θ Izq/Der 7	76.40	78.20	65.10	42.70	48.40	52.70	69.50	65.60	74.50	51.90	65.20	72.60			43.90	47.50	46.60	
Prom. θ Izq/Der 8	76.50	78.10	65.20	42.50	48.20	52.70	69.50	65.80	74.30	48.60	65.20	72.50			44.00	47.40	46.70	
Prom. θ Izq/Der 9	76.40	78.00	65.20	43.00	48.10	52.60	69.50	65.70	74.30	52.60	65.20	72.60			43.80	47.50	46.90	
Prom. θ Izq/Der 10	76.40	78.10	65.40	43.00	48.20	52.40	69.40	65.80	74.30	50.60	65.20	72.40			43.80	47.30	46.70	
Medición Promedio	76.52	78.33	65.25	42.78	48.22	52.83	69.53	65.78	74.44	51.19	65.32	72.59			43.98	47.64	46.82	
Prom. Total =	73.37			Prom. Total =	47.94		Prom. Total =	69.92		Prom. Total =	63.03		Promedio =	21.38		Prom. Total =	46.15	

4.8.1. Determinación del grado de mojabilidad

En la figura 4.32 se presentan 4 gráficas del **Número de muestra vs Ángulo de contacto**. El método de gota cautiva (**GC**) está representado por las gráficas de color rojo: gráfica 1 utilizando como fase mojante aceite estándar y gráfica 2 utilizando como fases mojante salmuera; y el método de gota sésil (**GS**) está representado por las gráficas de color azul: gráfica 3 utilizando como fase mojante aceite estándar y gráfica 4 utilizando como fase mojante salmuera, las cuales se relacionan con los parámetros del grado de mojabilidad (ubicados del lado izquierdo); esto con la finalidad de facilitar la observación y comprensión del comportamiento de la interacción de las fases involucradas en cada método, así como la comparación entre las mismas.

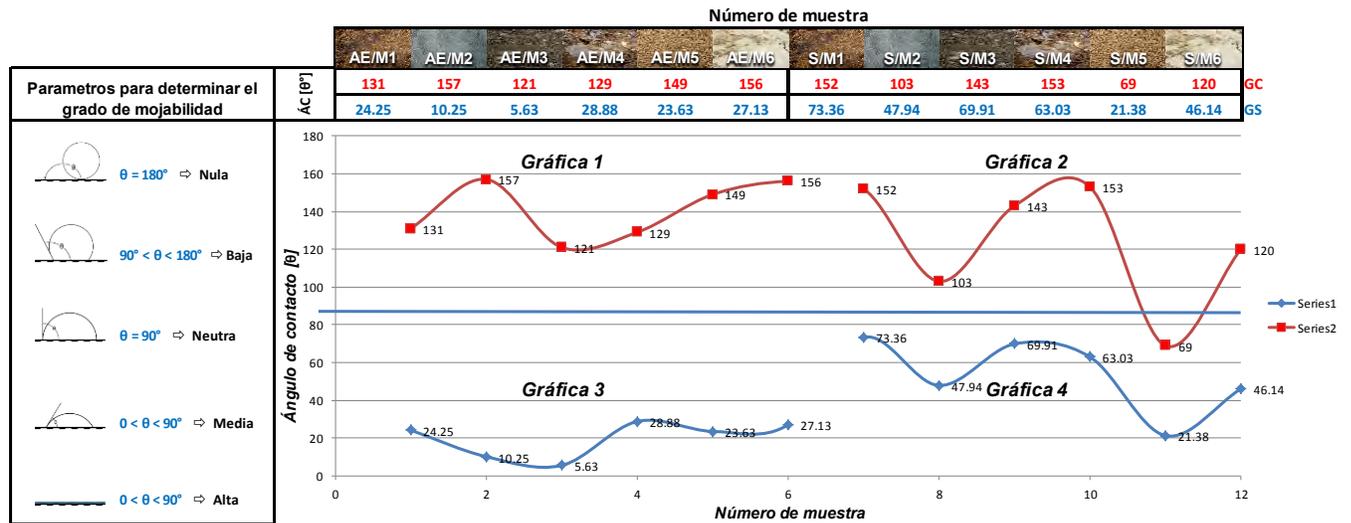


Figura 4.32 Gráficas comparativas de los ángulos de contacto entre el método de gota cautiva y el método de gota sésil.

4.9. Interpretación de los resultados

- Al comparar las gráficas 3 y 4 (GS), se puede observar que las fases sólidas son más preferentes o afines por la fase aceite, teóricamente este comportamiento es el esperado ya que cumple la condicionante, de que a menor tensión superficial mayor mojabilidad y que podemos respaldar con los valores obtenidos experimentalmente de las tensiones superficiales de las fases líquidas, que son:
 $\gamma_{\text{Aceite estándar}} = 33.06 \text{ mN/m}$ y $\gamma_{\text{Salmuera}} = 58.51 \text{ mN/m}$.
- En el método de gota sésil se puede considerar la mojabilidad de la muestra 5 como neutra; porque al comparar los resultados de las gráficas 3 (AE/M5=23.63°) y 4 (S/M5=21.38°) de esta muestra, se observa una diferencia mínima de 2.25° entre los ángulos de contacto.
- Comparando las gráficas 1 y 2 del método de gota sésil con las gráficas 3 y 4 del método de gota cautiva, se observa una diferencia significativa del grado de mojabilidad que existe entre los dos métodos.
- En las gráficas 1 y 2 correspondientes al método de la gota cautiva se puede observar que la muestra 5 tiene preferencia o afinidad por la fase salmuera, como se puede comprobar en la figura 4.33, donde se ve como la salmuera desplaza al aceite.

La mojabilidad y la medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva

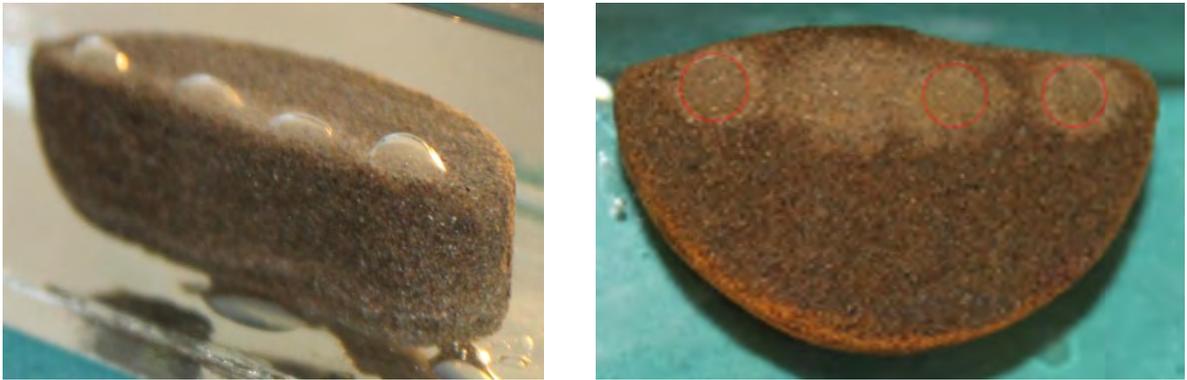


Figura 4.33 Comportamiento de la salmuera al desplazado.

- La muestra 3 es una arenisca calcárea y éstas están compuesta en su mayor parte por cuarzo, el cual tiende a ser más mojado por aceite; este comportamiento antes descrito, lo podemos comprobar en las gráficas de ambos métodos.
- La muestra 6 es una calcita las cuales tienden a ser más mojables por agua; lo cual se puede observar en la gráfica correspondiente a GC. En la gráfica de GS no aplica.

TEMA 5
Conclusiones
y
recomendaciones

Conclusiones

- Hay demasiada información en la que se manejan a los sistemas dispersos y a la termodinámica de superficie de forma indistinta, lo que complica el estudio y la comprensión del concepto de mojabilidad.
- Al realizar la revisión bibliográfica se observó que se reportan valores como ángulo de contacto y no se considera que se están midiendo ángulos de contacto aparentes, lo cual causa confusión en las mediciones reportadas en la literatura.
- Es difícil establecer un comportamiento sistemático de la mojabilidad en base a las variables que intervienen en ella, debido a la complejidad de la interacción de los diversos fenómenos físicos, químicos y termodinámicos, involucrados en este proceso.
- El método de gota cautiva, desarrollado en este trabajo, es bueno y confiable hasta cierto grado, por las limitaciones que se presentaron al no haberse podido considerar los parámetros de presión y temperatura en la medición de los ángulos de contacto.
- El método de gota cautiva se puede considerar como un método cuantitativo más para determinar la mojabilidad de núcleos; debido a que el método se basa en el comportamiento de un sistema en el que interactúan 3 fases inmiscibles (sólido/líquido1/líquido2), que representan las fases involucradas en los poros de un yacimiento de hidrocarburos siendo este de tipo sólido/agua/aceite.
- Es posible determinar la mojabilidad a través de la medida del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva y disponer de este método de evaluación en sitio relativamente a bajo costo. Lo cual nos permitirá tomar decisiones de manera más segura y confiable, con lo que se disminuye el riesgo de la inversión al reducir tiempos de espera, incrementar su rentabilidad de los proyectos y elevar la recuperación final de hidrocarburos.

Recomendaciones

- Mejorar las condiciones de las pruebas con la integración de una celda que nos permita incrementar los valores de presión y temperatura a condiciones de yacimiento.
- El conocimiento y la experiencia del personal relacionado con las actividades de exploración de pozos, perforación de pozos y producción de hidrocarburos, son esenciales para el éxito de los proyectos de extracción de hidrocarburos.
- Una buena cultura de planeación de proyectos y caracterización de los yacimientos, puede evitar pérdidas importantes de tiempo (y por lo tanto de recursos), el cual se podría presentar debido a los frecuentes ajustes en el comportamiento pronosticado del proyecto.
- Las etapas de recuperación deben ser vistas como alternativas adicionales desde el inicio de la producción y no como etapas posteriores de recuperación. Con base en las propiedades del sistema roca-fluidos del yacimiento se puede seleccionar el tipo de recuperación adecuado y en el momento oportuno, a fin de alcanzar el factor de recuperación que proporcione el mayor beneficio técnico-económico al término de un proyecto.

TEMA 6
Referencias
y
bibliografía

Referencias

- [01] Toral Ma. Teresa, “*Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*”, URMO, 1ª Edición en español, Bilbao 1973. Facultad de Química [QD506/T65]
- [02] Adamson W. Arthur and Gast P. Alice, “*Physical Chemistry of Surfaces*”, John Wiley & Sons Inc., 6a Edición, Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles California, 1997.
- [03] Anderson W. G., “*Wettability Literature Survey*”, *part 1: Rock/oil/brine interactions and the effects of core handling on wettability*, Artículo SPE 13932. JPT October 1986.
- [04] Anderson, W.G., “*Wettability Literature Survey*” *part 2: Wettability Measurement*, Artículo SPE 13933, JPT November 1986.
- [05] Djebbar Tiab and Erle C. Donaldson, “*Petrophysics*”, 2da., Edi. USA, GPP Elsevier, 2004
- [06] Katz Miguel, “*Fisicoquímica de superficies*” (*Material de Cátedras de Química Física*), Departamento de Química, 2011/010.
- [07] Schlumberger. “*Los fundamentos de la mojabilidad*”. Schlumberger Educational Services, USA, 2007.

Referencias y bibliografía

- [08] Louis Salager Jean y Anton Raquel, “*Métodos de Medición de la Tensión Superficial o Interfacial*”, Cuaderno FIRP S205-B, Universidad de los Andes, Venezuela 2005.
- [09] Finn Knut Hansen, “*Instructive Ramé-Hart DROP image*”, University Oslo, Norway.
- [10] Louis Salager Jean, “*Teorías Relativas a la Estabilidad de Coloides Liofóbicos*” (DLVO y Von Smoluchovski), Cuaderno FIRP S614-A, Universidad de los Andes, Venezuela 2007.
- [11] Levine Ira N., “*Fisicoquímica*”, Quinta Edición Volumen 1, Mc Graw Hill/Interamericana de España, S. A. U, 2004.
- [12] Contreras L. Enrique A. y García M. Pablo, “*Importancia de las Actividades de planificación, corte, manejo y análisis de los Núcleos de Perforación de Pozos Petroleros*”, Boletín IIE, julio-septiembre del 2007.
- [13] Jiménez de Pablo Estela, “*Determinación Experimental de Tensión Superficial del Agua en Cámara Micro-Reológica*”, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid, Octubre 2012.
- [14] Br. Ramos León Blas Gabriel, “*Estudio de la Mojabilidad y Ángulo de Contacto en Sistemas Crudo/Sólido/Fluido*”, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas 2003.

Mesografía

- [M1] <http://fluidos.eia.edu.co/hidraulica/articulos/es/conceptosbasicosmfluidos/cohesi%C3%B3n/Tension%20superficial.htm>
- [M2] <http://www.slideshare.net/romypech/tension-superficial-13338412>
- [M3] <http://www.imt.mt/archivos/Publicaciones/PublicacionTecnica/pt195.pdf>
- [M4] <http://www.slideshare.net/ELIASNAVARRETE/sistemas-dispersos-18309339>
- [M5] <http://www.fullquimica.com/2012/06/sistemas-dispersos.html>
- [M6] <http://es.scribd.com/doc/204570104/Quimica-de-Los-Hidrocarburos>
- [M7] <http://www.fcn.unp.edu.ar/sitio/tecnofarma/wp-content/uploads/2010/04/ESTABILIDAD-DE-LAS-DISPERSIONES-COLOIDALES.pdf>
- [M8] http://depa.fquim.unam.mx/amvd/archivero/PotencialZeta_1246.pdf
- [M9] <http://www.slb.com/search.aspx?q=MOJABILIDAD>
- [M10] <http://institutojvgonzalez.buenosaires.edu.ar/quimica/material/katz.html>
- [M11] <http://www.fcn.unp.edu.ar/sitio/tecnofarma/wp-content/uploads/2011/04/DLVO1.pdf>
- [M12] <http://www.textoscientificos.com/emulsiones/introduccion>
- [M13] http://repositorio.ute.edu.ec/bitstream/123456789/10103/1/25574_1.pdf
- [M14] <http://naturalmenteciencias.wordpress.com/2013/04/23/plantas-sin-corazon-pero-con-xilema-floema-y-nociones-de-fisica/>
- [M15] http://scholar.google.com.mx/scholar?cluster=11694686553575479866&hl=es&as_sdt=0,5&as_vis=1 (Caracterización espumantes mediante la CCC Balance 95-hidrófilo-lipófilo (HLB) relación)