



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
EXPLORACIÓN Y EXPLOTACIÓN DE RECURSOS NATURALES
YACIMIENTOS

ANÁLISIS DE POTENCIAL ZETA PARA CAMBIO DE MOJABILIDAD EN
CARBONATOS MEDIANTE LA INYECCIÓN DE AGUA INTELIGENTE
(SMART WATER)

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
HUMBERTO SANTOS RÍOS

TUTOR PRINCIPAL
DR. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. NOVIEMBRE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por formarme profesional e íntegramente como persona.

A la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, por contribuir en mi preparación profesional.

A la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera de la Facultad de Química, por todas las facilidades para la realización de éste trabajo.

Al Dr. Simón López Ramírez, por el apoyo, disposición, interés y dedicación para la realización de éste trabajo.

A la Dra. Cecilia Durán Valencia, por el apoyo para la realización de éste trabajo.

Al M.I. Agustín Durán Álvarez, por el tiempo, disposición, interés y las enseñanzas prácticas de laboratorio.

Al Dr. Fernando Samaniego Verduzco, por las enseñanzas durante mis estudios de posgrado.

Al M.I. Alfredo León García, por el apoyo al inicio de mis estudios de posgrado.

A los Ingenieros que laboran en la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico para la realización de mis estudios de posgrado.

Dedicatoria

A mi familia
A mis amigos

Índice

1. ANTECEDENTES	1
1.1. Revisión de la literatura	1
1.2. Procesos de Recuperación de hidrocarburos	3
1.2.1. Recuperación Primaria	4
1.2.2. Recuperación Secundaria	4
1.2.3. Recuperación Mejorada	4
2. INTRODUCCIÓN	6
3. FUNDAMENTOS	10
3.1. Saturación	11
3.1.1. Saturación Irreductible	13
3.1.2. Saturación Crítica	13
3.2. Mojabilidad	14
3.2.1. Mojabilidad Fraccional	16
3.2.2. Mojabilidad Intermedia	17
3.2.3. Mojabilidad Mixta	17
3.3. Tensión superficial y tensión interfacial	17
3.4. Presión Capilar	19
4. FENÓMENOS ELECTROKINÉTICOS	21
4.1. Fenómenos electrocinéticos	21
4.2. Teoría de Potencial Zeta	24
4.3. Relación pH-Potencial zeta	27
4.4. Factores que influyen en la medición de Potencial Zeta	28
4.5. Cálculo de Potencial Zeta	30
5. YACIMIENTOS CARBONATADOS	32
5.1. Mojabilidad en carbonatos	33

6. INYECCIÓN DE AGUA INTELIGENTE (SMART WATER)	34
6.1. Antecedentes de la inyección de agua inteligente	34
6.2. Comparación Inyección de Agua vs Agua Inteligente	35
6.3. Inyección de agua inteligente como método de recuperación mejorada	36
6.4. Potential Determining Ions	38
7. PRUEBAS EXPERIMENTALES	39
7.1. Calcita	39
7.2. Soluciones	40
7.3. Modelo de aceite (Material Carboxílico)	41
7.4. Equipo de Laboratorio	44
7.4.1. Surface Potential Analyzer for Solid Samples (SurPASS)	44
7.4.2. Equipo ángulo de contacto	46
7.5. Técnica de medición de Potencial Zeta	47
7.6. Medición del Potencial Zeta	49
7.7. Ángulo de contacto	58
8. RESULTADOS Y ANÁLISIS	60
9. CONCLUSIONES	79
Nomenclatura	81
Bibliografía	83
Apéndice	86

Lista de Figuras

Figura 1.1. Clasificación de los procesos de recuperación (Lake, 1989)	5
Figura 3.1. Distribución de saturación de los fluidos en el medio poroso (Dandekar, 2013)	12
Figura 3.2. Diagrama saturación en función de la presión capilar (Lucia, 2007) . .	13
Figura 3.3. Representación de sistemas mojados por agua y aceite (Dandekar, 2013)	14
Figura 3.4. Equilibrio de fuerzas interfaciales (roca-agua-aceite) (Amyx, 1960) . .	15
Figura 3.5. Mojabilidad en un sistema roca-agua-aceite (Anderson, 1986)	16
Figura 3.6. Conceptualización de la tensión interfacial (Dandekar, 2013)	18
Figura 4.1. Representación esquemática de los efectos electrocinéticos (Luxbacher, 2014)	23
Figura 4.2. Representación de la capa doble (Glawdel, 2008)	25
Figura 4.3. Representación esquemática de distribución de potencial (Delgado, 2002)	26
Figura 4.4. Fenómenos de adsorción, desorción y grupos funcionales que producen al potencial zeta (Luxbacher, 2014)	28
Figura 6.1. Esquema de interacción iónica entre el fluido de inyección y iones presentes en la roca (Fathi, 2012).	37
Figura 7.1. Estructura de un ácido saturado	42
Figura 7.2. Fórmula semidesarrollada del ácido láurico	42
Figura 7.3. Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas (SurPASS)	44
Figura 7.4. Componentes del equipo de laboratorio SurPASS (Luxbacher, 2014)	45
Figura 7.5. Representación de equipo de laboratorio para la medición de ángulo de contacto	46
Figura 7.6. Figura esquemática cálculo de streaming potential y streaming current (Luxbacher, 2014)	47
Figura 7.7. Filtros de $25 \mu m$, discos sostenedores	50
Figura 7.8. Celda cilíndrica de borosilicato	50
Figura 7.9. Preparación de agua de equilibrio	51
Figura 7.10. Selección de técnica de medición	52
Figura 7.11. Programación de etapas de inyección en el equipo SurPASS	53
Figura 7.12. Calcita empacada dentro de la celda	54
Figura 7.13. Unidades de titulación	55
Figura 7.14. Ajuste de celda en el equipo	55
Figura 7.15. Esquema de medición SurPASS del programa Attract 2.1	56

Figura 7.16. Impresión de pantalla del programa Attract 2.1	57
Figura 7.17. Prueba de medición de ángulo de contacto por método de gota	59
Figura 8.1. Lectura de potencial zeta en calcita limpia con inyección de Na_2SO_4	61
Figura 8.2. Cálculo de potencial zeta en calcita limpia	62
Figura 8.3. Esquema de cambio de carga superficial por acción de iones sulfato (SO_4^{2-}) y sodio (Na^+)	63
Figura 8.4. Comparación de potencial zeta medido vs potencial zeta calculado	64
Figura 8.5. Lectura de potencial zeta en calcita añejada con inyección de Na_2SO_4	65
Figura 8.6. Esquema de interacción de iones sodio (Na^+) y sulfato (SO_4^{2-}) sobre superficie con carboxilatos absorbidos	66
Figura 8.7. Cálculo de potencial zeta en calcita añejada	67
Figura 8.8. Comparación potencial zeta medido vs potencial zeta calculado	68
Figura 8.9. Potencial Zeta en calcita limpia y calcita añejada en solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4)	69
Figura 8.10. Lectura de potencial zeta en calcita limpia con inyección de $CaCl_2$	70
Figura 8.11. Distribución de iones calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-) sobre superficie carbonatada	71
Figura 8.12. Cálculo de potencial zeta en calcita limpia	71
Figura 8.13. Comparación potencial zeta medido vs potencial zeta calculado	72
Figura 8.14. Lectura de potencial zeta en calcita añejada con inyección de cloruro de calcio ($CaCl_2$)	73
Figura 8.15. Desorción por par iónico de los carboxilatos y adsorción de iones cloruro (Cl^-)	74
Figura 8.16. Cálculo de potencial zeta en calcita limpia	75
Figura 8.17. Comparación potencial zeta medido vs potencial zeta calculado	76
Figura 8.18. Potencial Zeta en calcita limpia y calcita añejada en solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$)	77
Figura 8.19. Ángulo de contacto	78

Lista de Tablas

Tabla 4.1. Fenómenos electrocinéticos	22
Tabla 7.1. Propiedades Carbonato de Calcio ($CaCO_3$)	39
Tabla 7.2. Pureza Carbonato de Calcio ($CaCO_3$)	40
Tabla 7.3. Características del Ácido Láurico (Ácido dodecanoico)	43
Tabla 9.1. Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de Na_2SO_4	86
Tabla 9.2. Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de Na_2SO_4 (Continuación)	87
Tabla 9.3. Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de Na_2SO_4	88
Tabla 9.4. Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de Na_2SO_4 (Continuación)	89
Tabla 9.5. Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de $CaCl_2$	90
Tabla 9.6. Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de $CaCl_2$ (Continuación)	91
Tabla 9.7. Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de $CaCl_2$	92
Tabla 9.8. Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de $CaCl_2$ (Continuación)	93
Tabla 9.9. ASTM Especificaciones Agua Tipo I	94
Tabla 9.10. Propiedades Cloruro de Calcio ($CaCl_2$)	94
Tabla 9.11. Pureza Cloruro de Calcio ($CaCl_2$)	94
Tabla 9.12. Propiedades Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)	94
Tabla 9.13. Pureza Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)	95
Tabla 9.14. Propiedades Cloruro de Sodio ($NaCl$)	95
Tabla 9.15. Propiedades Decano ($C_{10}H_{22}$)	96

JUSTIFICACIÓN

Aproximadamente únicamente el 30 % de hidrocarburos son extraídos de los yacimientos, por lo que enormes cantidades de recursos quedan en el subsuelo sin poder explotar, resultando en muchas ocasiones que varios proyectos resulten no rentables, debido a la poca producción que se pudiera obtener de algunos campos, optando por el abandono de éstos y por ende de hidrocarburos.

Después de la explotación de los yacimientos a través de la recuperación primaria y recuperación secundaria, aún hay posibilidades de incrementar el factor final de recuperación de los mismos; para ello, se aplican métodos de recuperación de hidrocarburos. Los métodos de recuperación mejorada son técnicas que se emplean con la finalidad de obtener una recuperación extra de hidrocarburos, una vez que los yacimientos presenten declinación en su producción, ya sea consecuencia de la poca energía natural con la que el yacimiento dispone debido al tiempo de explotación o por las propiedades del sistema roca-fluido, que impiden el flujo de hidrocarburos a través del medio poroso.

Los métodos de recuperación mejorada consisten en modificar las propiedades del sistema roca-fluido que más impactan en el flujo de fluidos, facilitando el desplazamiento de éstos en el medio. En general, éstos métodos tienen como objetivo disminuir la saturación residual de aceite, es decir, aceite que se ha quedado retenido en el yacimiento, y que puede localizarse en el sistema matricial de la formación, donde las fuerzas capilares son de mayor magnitud. En el caso de los yacimientos carbonatados, el aceite remanente se localiza en los bloques de matriz, por lo que se debe considerar la interacción matriz-fractura.

La inyección de agua inteligente, agua cuya composición iónica y salinidad diseñada, consiste en aumentar la recuperación de hidrocarburos, modificando la mojabilidad del sistema roca-fluido, alterando la carga superficial de la roca mediante interacciones iónicas. El Potencial zeta es un parámetro que puede ser utilizado para determinar ese cambio en la mojabilidad de la roca; mediante la medición de la carga superficial de roca durante el proceso de inyección de agua, si es posible verificar la modificación de la mojabilidad.

RESUMEN

La mojabilidad es considerada una propiedad fundamental en los yacimientos, que influye en la distribución de los fluidos y en la producción de hidrocarburos, por lo que el cambio en la mojabilidad es considerado un factor determinante para incrementar el factor de recuperación. Las formaciones carbonatadas presentan mojabilidad al aceite o mojabilidad intermedia, debido al material carboxílico presente en el aceite, que reaccionan sobre la superficie carbonatada.

La mojabilidad es una propiedad del sistema roca-fluido, donde intervienen fuerzas de cohesión (fuerzas que mantienen unidas las moléculas de una misma fase) y fuerzas de adhesión (aquellas que resultan de la interacción entre el fluido y la superficie), es decir un balance de fuerzas que se presenta en la interfase. Los enlaces iónicos (propician que la superficie sea mojabla a ciertos fluidos) originados pueden ser modificados mediante la inyección de fluidos, cuya composición iónica origine procesos de adsorción y desorción de iones, logrando un cambio en la mojabilidad. Este fluido de inyección se conoce con el nombre de agua inteligente; definido como un fluido de recuperación, cuya composición iónica está diseñada con la finalidad de modificar la mojabilidad; de mojabilidad al aceite a mojabilidad al agua.

Los fenómenos electrocinéticos son aquellos que se originan en la interfase, cuando se desplaza un fluido a través de una superficie cargada, debido a la aplicación de una fuerza. El potencial zeta es un parámetro describe el comportamiento electrocinético de la interfase, permitiendo el análisis de cambio de carga superficial que se origina cuando un fluido se encuentra en contacto con una superficie cargada. Las pruebas de laboratorio se realizaron con la finalidad de cambiar la mojabilidad al aceite. Para simular el medio mojado por aceite, se realizó un tratamiento de añejamiento en la calcita con ácido láurico (laurato de sodio). Se analizó el potencial zeta en superficies carbonatadas, para conocer el impacto de los iones potenciales (Potential Determining Ions) del agua inteligente como método de recuperación mejorada.

Se empleó la técnica de streaming potential para la medición de potencial electrocinético en carbonato de calcio ($CaCO_3$), inyectando soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$) a distintas concentraciones. Con las pruebas de laboratorio se verificó el cambio en la carga superficial de la calcita ocasionado por iones sulfato (SO_4^{2-}), cloruro (Cl^-) y calcio (Ca^{2+}), y el impacto de éstos en el cambio de mojabilidad. La desorción de los carboxilatos se originó por la formación de pares iónicos. Para cuantificar el cambio de mojabilidad, se utilizó el método de gota sobre una muestra de carbonato de calcio y se midió el ángulo de contacto, después de la inyección de agua inteligente.

1. ANTECEDENTES

1.1. Revisión de la literatura

La recuperación mejorada tiene como finalidad aumentar la producción de hidrocarburos mediante la modificación de las propiedades del sistema roca-fluido. Dependiendo de las propiedades de los fluidos, se opta por un tipo de método de recuperación en particular; por ejemplo, los métodos térmicos se enfocan a la reducción de la viscosidad para que los hidrocarburos fluyan más fácilmente. En los yacimientos carbonatados, existe el problema en que la gran mayoría son mojados por aceite, por lo que es necesario recurrir a técnicas que modifiquen su mojabilidad, haciéndolos mojables al agua.

Strand (et al., 2008) y Zhang (et al., 2007) describen que la alteración de la mojabilidad mediante la inyección de agua es descrita como una interacción simbiótica, entre los iones activos del agua y el material carboxílico absorbido en la superficie de calcita. De este modo se conoce la razón de por qué los yacimientos carbonatados son mojados por aceite; la mojabilidad mixta o mojabilidad por aceite se debe a la absorción del material carboxílico, cargado negativamente, por parte de la superficie carbonatada, cuya carga es positiva.

Zhang (et al., 2007) establecen que cuando los iones sulfatos (SO_4^{2-}) presentes en el agua inteligente son absorbidos en la superficie de la roca, alteran la carga de ésta, disminuyendo su carga positiva, originando un exceso de iones de calcio (Ca^{2+}) en la superficie, reaccionando con los carboxilatos presentes en la roca, ocasionando la liberación de material carboxílico, interacción iónica entre ellos.

Fathi (2012) realizó estudios con la finalidad de conocer los efectos de la inyección de agua inteligente en formaciones carbonatadas, siendo el fundamento del agua inteligente, mecanismos químicos, es decir, los iones activos del agua (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) que al interactuar con la roca origina un cambio en la mojabilidad.

Los experimentos de inyección de agua inteligente, en un rango de temperatura de 70-120 °C, la recuperación de aceite mediante imbibición espontánea mejoró de un 5 a 10 %; análisis comparado con la inyección de agua de mar. Así mismo, la efectividad de la inyección del agua disminuye al incrementarse la concentración de cloruro de sodio ($NaCl$), atribuyendo la disminución de la recuperación de hidrocarburos en un 5%, debido a la reducción de la concentración de los iones activos presentes en el agua de inyección. El efecto de la salinidad puede observarse en la capa doble, ya que provoca la presencia de iones no activos en ésta, restringiendo el acceso de los iones activos hacia la superficie de calcita.

Gachuz-Muro y Sohrabi (2014) señalan que la recuperación de hidrocarburos puede incrementarse mediante el diseño de la composición y salinidad del agua de inyección; recuperación

atribuida al cambio de mojabilidad debido a la presencia de iones a altas temperaturas. También se ha utilizado agua de mar de El Golfo de México para la realización de experimentos con aceite extra pesado.

La concentración de iones sulfato es baja en el agua inteligente, pero la presencia de anhidrita en las superficies carbonatadas, es lo suficiente que permiten estimular una reacción similar entre la roca carbonatada y el agua inyectada, con baja concentración salina a temperaturas elevadas. Se realizó una comparación entre inyección de agua contra inyección de agua inteligente; en el mismo sistema se obtuvo que la recuperación con la inyección de agua estuvo en el rango de 30-40 %, mientras que con la inyección de agua inteligente el factor de recuperación resultó ser del 60 %.

La inyección de agua inteligente resulta en buenos factores de recuperación de hidrocarburos, siendo de ésta manera, que la imbibición espontánea de agua en las fracturas hacia la matriz de la roca sea el mecanismo principal de producción de aceite. Los campos del Mar del Norte son ejemplos del éxito de éste método de recuperación en yacimientos carbonatados.

La producción de aceite, que se encontraba en la matriz de la roca, como proceso natural con la presencia de iones sulfato (SO_4^{2-}) en el agua inyectada, es una razón para que el cambio de mojabilidad en la roca carbonatada (mojada por agua) impulse más procesos de recuperación mediante el fenómeno de imbibición. El uso de agua inteligente como un modificador natural de la mojabilidad recién genera interés; el método es considerablemente barato, puede aplicarse en cualquier etapa de la vida productiva y fácil de inyectar, aún en ambientes hostiles, de altas presiones y temperaturas.

Chilingar y Yen (1983) en su trabajo de investigación con núcleos de calcita, dolomita, lutita, mostraron que 15 % de éstas rocas son fuertemente mojadas por aceite, ángulo de contacto (θ) entre 160 - 180 °; 65 % son mojadas por aceite ($\theta = 100 - 160$ °); 12 % tenía mojabilidad intermedia ($\theta = 80 - 100$ °); y 8 % son mojados por agua ($\theta = 0 - 80$ °)

Con estudios de potencial electrocinético, es posible conocer las propiedades eléctricas en la roca, lo que permite conocer si la carga superficial de la roca logra ser alterada mediante el proceso de agua inteligente, es decir, interacción de iones presentes en la solución con la superficie sólida. El cambio de mojabilidad se logra mediante la desorción del crudo de la roca, debido al efecto del agua con iones activos.

Hirasaki y Zhang (2004) realizaron pruebas inyectando carbonato de sodio (Na_2CO_3), logrando la superficie de la roca a superficie negativa, mediante iones carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-). reducen la tensión interfacial entre el aceite y la solución; una vez reducida, el empuje por gravedad puede ser mejorado, teniendo un papel importante en la movilidad del aceite. La tensión interfacial se reduce de tal manera que sea menor que las

fuerzas capilares, para que de ésa manera el aceite puede moverse hacia arriba partiendo de la matriz.

Strand (et al., 2005) realizó pruebas experimentales utilizando agua destilada y cantidades de cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl), cloruro de magnesio ($MgCl_2$) para la preparación de soluciones de inyección. Se observó que la disminución de la tensión interfacial se debía al cambio en el tipo de flujo, del flujo dominado por fuerzas capilares al patrón de flujo dominado por fuerzas gravitacionales. También realizaron estudios de medición de potencial zeta para investigar la afinidad relativa de los iones calcio (Ca^{2+}) y sulfato (SO_4^{2-}) en superficie carbonatada, para apoyar sus descubrimientos de imbibición espontánea y experimentos cromatográficos de adsorción.

Sheng (2013) menciona la existencia de modelos para cambiar la mojabilidad mediante el uso de surfactantes. Éste modelo considera que las curvas de permabilidad relativa y curvas de presión capilar son modificadas dependiendo del grado de modificación de la mojabilidad. En procesos de recuperación mejorada utilizando inyección de químicos en carbonatos, la alteración de la mojabilidad se debe a la interacción de los cationes, presentes en los surfactantes, con los carboxilatos, presentes en el crudo, en la roca; forman pares iónicos.

1.2. Procesos de Recuperación de hidrocarburos

Durante la vida productiva de los yacimientos petroleros, se pueden presentar situaciones que conduzcan a una recuperación de hidrocarburos menor a la estimada previamente, siendo éstas las propiedades del sistema roca-fluido (porosidad, permeabilidad, presión capilar, viscosidad), el continuo depresionamiento del yacimiento, lo que conduce a una disminución de energía. Debido a esto, se optan por técnicas de recuperación, cuya finalidad es obtener la máxima producción de hidrocarburos. Algunas de éstas se emplean para mantener la energía del yacimiento cuando ésta comienza a disminuir y otras para mejorar la eficiencia del flujo de fluidos en el medio poroso.

Los procesos de recuperación de hidrocarburos se han dividido en tres categorías: recuperación primaria, recuperación secundaria y recuperación terciaria. Éstas categorías describen la producción de los yacimientos desde un punto de vista cronológico. Los procesos de recuperación de hidrocarburos se han dividido en tres categorías: recuperación primaria, recuperación secundaria y recuperación terciaria. Éstas categorías describen la producción de los yacimientos desde un punto de vista cronológico. La recuperación primaria es la primera etapa de recuperación, la cual se centra en la producción de hidrocarburos mediante la energía natural del yacimiento.

La recuperación secundaria, normalmente es implementada cuando la recuperación primaria ha declinado; la energía natural del yacimiento no es suficiente para continuar la producción a gastos previamente establecidos. Los procesos de recuperación secundaria tradicionales son inyección de agua, inyección de gas, cuyo objetivo es el mantenimiento de la presión. Los procesos de recuperación mejorada utilizan gases, inyección de químicos, energía térmica con la finalidad de desplazar mayores cantidades de hidrocarburos una vez que la recuperación secundaria deje de ser económicamente rentable.¹

1.2.1. Recuperación Primaria

La recuperación primaria de hidrocarburos normalmente es el primer proceso de recuperación en los yacimientos; los yacimientos producen por la energía natural que presentan, mecanismos de producción propios del yacimiento (empuje por capa de gas, empuje por casquete de agua, empuje por gas disuelto, expansión roca-fluido, segregación gravitacional y/o empuje combinado), desplazando los volúmenes de hidrocarburos hacia los pozos productores. Los propiedades del sistema roca-fluido no son alteradas en éste proceso de recuperación.

1.2.2. Recuperación Secundaria

Posterior al proceso de recuperación primaria, en el cual la energía del yacimiento comienza a disminuir, los procesos de recuperación son implementados con la finalidad de mantener la energía del yacimiento y con ello los gastos de producción. El mantenimiento de la energía del yacimiento se logra a través de la inyección de agua o inyección de gas, para desplazar los hidrocarburos hacia los pozos productores.

1.2.3. Recuperación Mejorada

Los procesos de recuperación mejorada son principalmente la inyección de gases o químicos y/o el uso de energía térmica. Los procesos de recuperación mejorada involucran la inyección de fluidos en el yacimiento. La inyección de fluidos suple la energía natural del yacimiento, para desplazar hidrocarburos hacia los pozos productores. Éstos procesos tienen la intención de modificar las propiedades del sistema roca-fluido para incrementar las condiciones de recuperación.

¹Green, D. W. y Willhite G. P. 1998. *Enhanced Oil Recovery*. Richardson, Texas: SPE.

La Figura 1.1 muestra una clasificación de los procesos de recuperación mejorada, dividida en dos rubros: recuperación convencional de hidrocarburos, la cual involucra el aprovechamiento y mantenimiento de la energía natural del yacimiento, y recuperación mejorada, aquellos procesos que maximizan la obtención de hidrocarburos alterando las propiedades del medio.

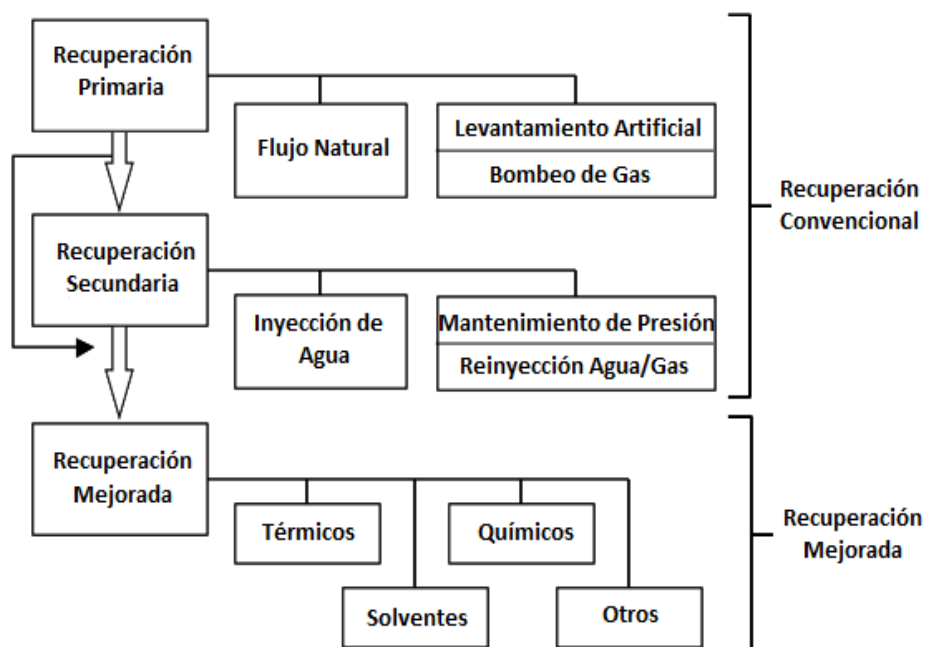


Figura 1.1: Clasificación de los procesos de recuperación (Lake, 1989)

Los métodos de recuperación mejorada varían significativamente dependiendo del tipo de yacimiento. Los yacimientos de aceite pesado y extrapesado se encuentran entre los yacimientos a los que normalmente se les implementan un método de recuperación en su vida productiva. Ésto se debe a que raramente éste tipo de yacimientos producen mediante la energía natural que poseen (recuperación primaria).

2. INTRODUCCIÓN

La recuperación mejorada de hidrocarburos (Enhanced Oil Recovery, EOR, sus siglas en inglés), es la recuperación de hidrocarburos mediante la inyección de materiales que no están presentes en el yacimiento. La anterior definición abarca todos las modalidades de los procesos de recuperación de hidrocarburos y no restringe la aplicación de éstos a una fase en particular de la vida productiva de los yacimientos.² Los fluidos inyectados tienen como función:

- Mantenimiento de la energía natural en el yacimiento
- Interacción con el sistema roca-fluido, creando condiciones favorables para incrementar la recuperación
- Reducción de fuerzas capilares
- Alteración de la mojabilidad de la roca
- Reducción de la viscosidad del aceite
- Disminución de la tensión interfacial entre el aceite y el fluido de inyección

La recuperación primaria de hidrocarburos consiste en la producción de los yacimientos mediante la energía natural de éstos, producción mediante mecanismos propios del yacimiento: por capa de gas, gas disuelto, empuje por agua, por segregación gravitacional y empuje combinado. Con la continua producción de los yacimientos se presenta la pérdida de energía, es decir, pérdida de presión y por consecuente pérdida o disminución de la producción. La recuperación secundaria de hidrocarburos se enfoca en el mantenimiento de la presión, proporcionando al yacimiento energía, ya se mediante la inyección de agua o gas, para continuar la producción. Tanto en la recuperación primaria como secundaria, las propiedades del sistema roca-fluido no se alteran. La recuperación mejorada permite extender la vida productiva de los yacimientos, mediante la modificación de las propiedades roca-fluido.

La recuperación mejorada de hidrocarburos es generalmente considerada la tercera, o última fase en el periodo de producción de aceite; cuando la relación de producción agua-aceite alcanza los límites de rentabilidad, el periodo terciario de producción inicia ahora que éste último periodo en la historia de producción comienza con la introducción de energía química

²Lake, L. W. 1989. *Enhanced Oil Recovery*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall.

y/o térmica para mejorar la producción de hidrocarburos, se considera como recuperación mejorada de hidrocarburos (Donaldson et. al., 1985).

La recuperación mejorada de hidrocarburos consiste en la inyección de fluidos (agua, gas, químicos), que modifiquen las propiedades del sistema roca-fluido, para incrementar la producción de hidrocarburos. Los fluidos inyectados interactúan con el yacimiento para crear condiciones favorables para la recuperación de hidrocarburos. Estas interacciones pueden ser una disminución de la tensión interfacial (Interfacial Tension, IFT, sus siglas en inglés), reducción de la viscosidad del aceite, modificación de la mojabilidad (Green et. al., 1998).

La recuperación mejorada de yacimientos carbonatados ha tenido mucha importancia durante los últimos años; la razón es que cerca del 50 % de los recursos conocidos en el mundo están localizados en carbonatos, y el promedio mundial de recuperación de hidrocarburos es mucho menor al 30 %. La razón de que los yacimientos carbonatados sean a menudo caracterizados como altamente fracturados con permeabilidad baja en los bloques de matriz, y además alrededor del 90 % de éstos son considerados preferentemente con mojabilidad al aceite (Strand et. al., 2006).

Los procesos de recuperación mejorada de hidrocarburos son implementados cuando la energía natural del yacimiento no es la suficiente para la producción, o las propiedades del sistema roca-fluidos no permiten una recuperación adicional de hidrocarburos, por lo que se opta por algún método para mejorar las condiciones de flujo. La implementación de un método de recuperación mejorada consiste en modificar las propiedades del sistema roca-fluido con la finalidad de aumentar la producción, poniéndolo en práctica en cualquier momento de la vida productiva del yacimiento.

La recuperación de hidrocarburos mediante la inyección de agua inteligente (smart water) proporciona un aumento en la producción de hidrocarburos, modificando las propiedades del sistema roca-fluido. El agua inteligente es agua de mar cuya composición iónica y salinidad es modificada con el objetivo de incrementar la producción de hidrocarburos. Es un fluido de recuperación mejorada que mediante reacciones químicas entre los iones del agua y los iones de la roca es posible alterar la mojabilidad de la roca. La recuperación de hidrocarburos de yacimientos carbonatados puede incrementarse en gran medida mediante la aplicación de métodos de recuperación mejorada.

Los yacimientos contienen al menos dos fluidos, agua y aceite. si la roca es mojada por agua, la mayor parte de la roca será rodeada por una delgada película de agua; si el aceite está presente, entonces éste no estará en contacto con la roca, pero si con el agua, la cual rodea la roca. La existencia de dos o más fluidos en el medio poroso requiere la necesidad de abordar de términos como presión capilar, permeabilidad relativa y mojabilidad. La mojabilidad de los yacimientos está directamente relacionada con las propiedades eléctricas de la superficie de las interfases roca-aceite y agua-aceite. El material carboxílico, presente en el crudo (aceite), actúa como componentes activos en la superficie, transformando a la interfase agua-aceite cargada negativamente debido a las disociaciones de los grupos carboxílicos. La carga eléctrica de la interfase roca-agua está determinada por el potencial de hidrógeno (pH) y por los iones potenciales presentes en el agua de formación (**Capítulo 3**).

En el **Capítulo 4** se aborda el tema de los fenómenos electrocinéticos, los cuales tienen lugar cuando un fluido se desplaza sobre una superficie cargada debido a la aplicación de una fuerza externa. Estos fenómenos han propiciado la postulación de varias teorías que se enfocan en explicar a fondo el por qué de éstas manifestaciones. Desde el punto de visto termodinámico, éstos fenómenos son efectos de flujo, debido a que las fuerzas termodinámicas de cierta naturaleza crean flujos de otro tipo. Existen varias técnicas experimentales con las que se pueden analizar las propiedades eléctricas, éstas son: electroforesis, electro-ósmosis, diferencia de potencial (streaming potential). La diferencia de potencial es un fenómeno electrocinético que tiene lugar cuando el movimiento de un fluido a través de un medio poroso provoca una diferencia de potencial de corriente (potencial zeta).

La esencia de los fenómenos electrocinéticos consiste en la experimentación y análisis de un sistema conformado por una superficie sólida y una solución, ambos en contacto. Son técnicas experimentales que se realizan con la finalidad de conocer las propiedades eléctricas de un sistema interfase sólido-líquido. En la interfase sólido-líquido, ciertos iones en el líquido mostrarán una gran fuerza de atracción hacia los iones en la superficie sólida, considerándose inmóviles por la interacción de iones. Sin embargo, sí es posible lograr el desplazamiento de éstos iones mediante la aplicación de una fuerza eléctrica, provocando que los contraiones actúen sobre los iones, arrastrando al fluido. De esa manera, se realiza un movimiento relativo que produce un potencial en el límite entre las fase móvil e inmóvil, llamado potencial electrocinético o potencial zeta (ζ).

El aceite que entra en contacto con la formación carbonatada, considerando los componentes orgánicos polares presentes en éste, provocan que el material carboxílico sea absorbido, creando fuertes enlaces sobre la superficie. La condición de mojabilidad está determinada por el material carboxílico presente en el crudo (aceite), el cual se conoce que a altas temperaturas disminuye debido al proceso de descarboxilación. La estabilidad de la película de agua entre las interfases roca-agua y roca-aceite es determinante para las propiedades de mojabilidad (**Capítulo 5**).

Estudios acerca del cambio de mojabilidad establecen que es posible mediante interacciones iónicas entre el fluido de inyección y los iones presentes en la superficie de la roca. La adsorción de material carboxílico por parte del aceite sobre la superficie de las rocas carbonatadas, es posible mediante la inyección de iones que promuevan la desorción del aceite de la roca. El agua inteligente se considera un fluido de recuperación mejorada, cuya función principal consiste en cambiar la mojabilidad mediante iones potenciales presentes en ella (**Capítulo 6**).

En el **Capítulo 7** se explican las técnicas empleadas en las pruebas de laboratorio que se realizaron en la **Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP)** de la **Facultad de Química**, para la medición, cálculo, análisis de potencial zeta y pruebas de ángulo de contacto, así como el equipo de laboratorio utilizado para determinar si es posible realizar un cambio de mojabilidad mediante el uso de agua inteligente. Se probaron soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$) y analizar la eficiencia de los iones sulfato (SO_4^{2-}), cloruro (Cl^-) y calcio (Ca^{2+}) en superficies carbonatadas en presencia de carboxilatos.

En el **Capítulo 8** se muestran los resultados obtenidos de las pruebas experimentales de medición de potencial zeta, de ángulo de contacto, análisis y la comparación del potencial zeta medido con el obtenido analíticamente, empleando la ecuación de **Helmholtz-Smoluchowski**.

Para finalizar, se muestran las conclusiones del trabajo en el **Capítulo 9**.

3. FUNDAMENTOS

En los yacimientos están presentes dos fluidos, y en algunas ocasiones tres, localizados en los espacios pequeños que presentan las rocas, siendo generalmente agua, aceite y/o gas. Éstos espacios llamados poros, presentan volúmenes, tanto de agua como de hidrocarburo (aceite y/o gas); a éstos volúmenes de hidrocarburos se les denomina saturaciones. La existencia de dos o más fluidos en el medio poroso requiere la necesidad de abordar de términos como presión capilar, permeabilidad relativa y mojabilidad. Cuando un fluido se encuentra presente en el medio poroso, existen únicamente un par de fuerzas a considerar, la atracción entre el fluido y la roca; cuando más de un fluido se encuentra presente, existen al menos 3 fuerzas activas que inciden en la presión capilar y mojabilidad (Amyx, 1960).

El movimiento de los fluidos dentro del medio poroso está en función de la permeabilidad relativa, la cual, para cierta roca y cierto tiempo, es función de la saturación del fluido en la roca. La saturación de fluidos, a su vez, es afectada por la geometría de poro en la roca, en respuesta a las presiones del yacimiento. Los yacimientos contienen al menos dos fluidos, agua y aceite. si la roca es mojada por agua, la mayor parte de la roca será rodeada por una delgada película de agua; si el aceite está presente, entonces éste no estará en contacto con la roca, pero si con el agua, la cual rodea la roca (Chilingarian et al., 1992).

Los fenómenos de capilaridad en el medio poroso son consecuencia de 2 fuerzas opuestas, la adhesión que se presentan entre el líquido y la superficie sólida y las fuerzas de cohesión que tienden al fluido a cubrir menor área. Todos éstos efectos en equilibrio reflejan un balance entre éstas fuerzas.

Cuando un fluido se encuentra presente en el medio poso, existen únicamente un par de fuerzas a considerar, la atracción entre el fluido y la roca; cuando más de un fluido se encuentra presente, existen al menos 3 fuerzas activas que inciden en la presión capilar y mojabilidad (Amyx, 1960).

3.1. Saturación

Las formaciones están completamente saturadas por agua, lo que se le llama agua congénita, Posteriormente, cuando la migración de hidrocarburos tiene lugar, los fluidos en el yacimiento se distribuyen en los espacios porosos de la roca, de cierta forma mediante un balance entre fuerzas gravitacionales y fuerzas capilares. Los hidrocarburos menos densos (gas y aceite) se posicionarán en la parte superior de la estructura, pero una completa segregación gravitacional no será posible debido a las fuerzas capilares que impiden el libre movimiento de los fluidos. Por lo que las formaciones tienen contenidas dos fluidos (gas y aceite) y agua ocupando los poros.

La saturación de un fluido en el medio poroso, se define como el volumen fluido que se encuentra almacenado en el volumen de poro. Éstas saturaciones en el medio es lo que comúnmente llamamos volúmenes, tanto de agua como de hidrocarburo, existiendo de ésta manera saturación de agua y saturación de hidrocarburos en los poros. Se debe tener en cuenta que siempre existirá una fracción de agua, debido a la existencia de agua congénita, por lo que la saturación de hidrocarburos nunca será del 100 %. La saturación se representa como fracción o porcentaje. La suma de las saturaciones de agua e hidrocarburos es igual a uno.

$$S_f = \frac{V_f}{V_r} = \frac{\text{Volumen de fluido}}{\text{Volumen total de roca}} \quad (3.1)$$

$$S_h + S_w = 1 \quad (3.2)$$

$$S_o + S_g + S_w = 100\% \quad (3.3)$$

donde:

S_h = saturación de hidrocarburos

S_w = saturación de agua

S_f = saturación de fluido

V_f = volumen de fluido; f = o, g, w

V_r = volumen total de roca

Debido a las fuerzas capilares, la segregación gravitacional no será completa entre los estratos de la roca, por lo que los poros siempre contendrán agua (agua congénita) junto con los hidrocarburos. En la **Figura 3.1** se muestra la distribución de saturación de los fluidos en el medio poroso; los fluidos menos densos se colocarán en la parte superior de la estructura.

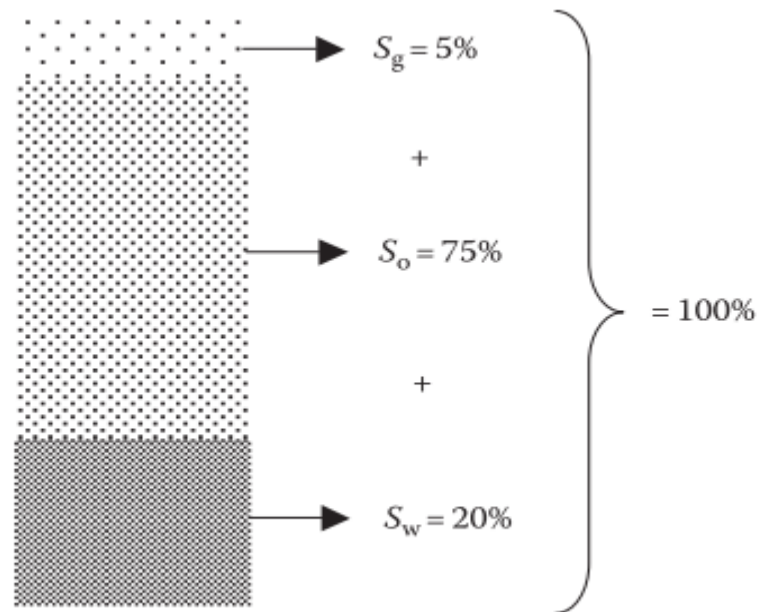


Figura 3.1: Distribución de saturación de los fluidos en el medio poroso (Dandekar, 2013)

La saturación de hidrocarburos se relaciona con el tamaño de poro así como también con la presión capilar y las fuerzas capilares. Para que el aceite se acumule en una trampa y forme un yacimiento, la presión capilar del aceite debe ser mayor que la presión capilar del agua, para que de ésta forma sature los poros más pequeños de la roca. La presión capilar influye en la mojabilidad de la roca; mientras aumenta la presión capilar aumenta, la saturación de aceite aumenta. La fase no mojante (aceite) desplazará a la fase mojante (agua), debido a que la presión capilar del aceite es mayor, permitiendo saturar los poros más pequeños de la roca (**Figura 3.2**).³

³Lucia, F. J., *Carbonate Reservoir Characterization: An Integrated Approach*, second edition. Berlin: Springer-Verlag.

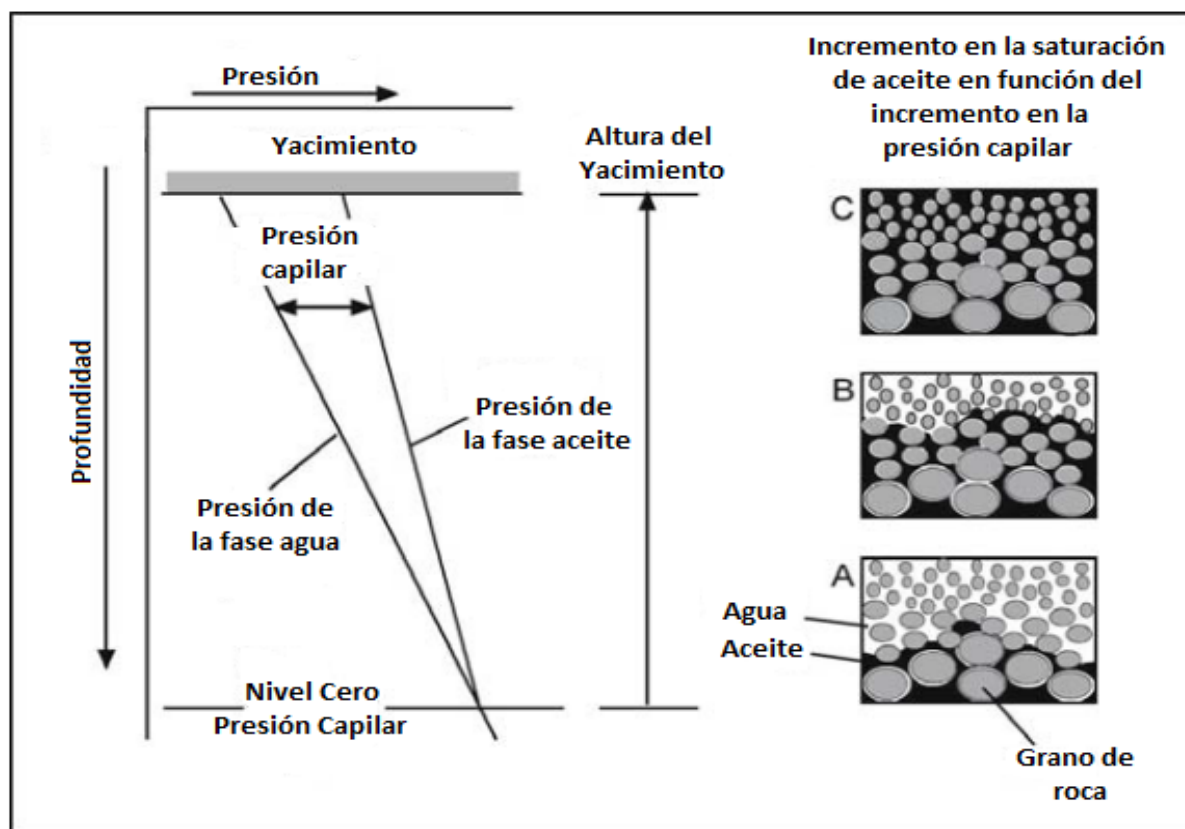


Figura 3.2: Diagrama saturación en función de la presión capilar (Lucia, 2007)

3.1.1. Saturación Irreductible

Es aquella saturación que aún con un incremento en el gradiente de presión, no será posible su desplazamiento.

3.1.2. Saturación Crítica

Se define como la saturación mínima para que una fase comience a fluir a través del medio poroso.

3.2. Mojabilidad

La mojabilidad es definida como la tendencia de un fluido a esparcirse o adherirse en una superficie sólida en presencia de otro fluido inmisible (Anderson, 1986); es decir, la mojabilidad es una propiedad de la superficie en un sistema roca-fluido que indica la afinidad relativa entre el sólido y los fluidos que están en contacto con él. Es la preferencia de la roca por estar en contacto por fluido en lugar de otro. En un sistema roca-fluido, es la medida de preferencia que tiene la roca por el agua o aceite.

Cuando la roca se encuentra mojada por agua, existe una tendencia del agua por saturar (ocupar) los poros pequeños de la roca y establecer un mayor contacto en la superficie de la roca. De igual modo, si el sistema roca-fluido es mojado al aceite, el aceite tendrá preferencia con la superficie, ocupando los poros pequeños de la roca y estableciendo un mayor contacto con la superficie.

Anderson (1986) también menciona que la mojabilidad del sistema roca-fluido es importante, ya que es el principal factor controlando la localización, flujo y distribución de los fluidos en el medio poroso. En general, uno de los fluidos presentes en el medio poroso de mojabilidad uniforme, que contenga al menos dos fluidos inmiscibles será el fluido mojante.

Por lo que en un sistema en equilibrio, el fluido mojante ocupará completamente los poros más pequeños (asumiendo que la saturación del fluido sea alta); por otra parte, el fluido no mojante se localizará en el centro de los poros más grandes, formando glóbulos, extendiéndose a través de varios poros. La **Figura 3.3** muestra una representación del medio poroso mojado por agua y mojado por aceite.

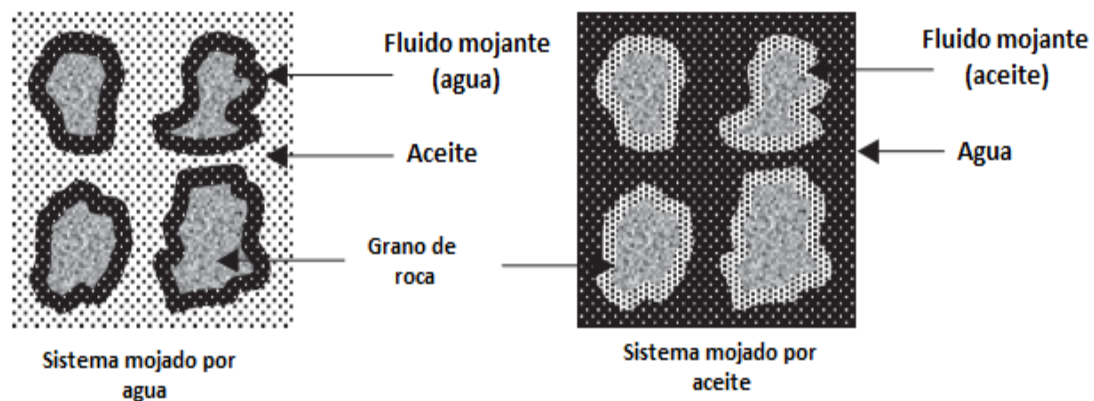


Figura 3.3: Representación de sistemas mojados por agua y aceite (Dandekar, 2013)

La mojabilidad puede expresarse en términos del ángulo que la interfase forme con el sólido, es decir, el ángulo de contacto (θ). La mojabilidad representa un equilibrio de fuerzas, interfaciales y superficiales, entre los fluidos presentes y el sólido (roca). La mojabilidad es el resultado de la interacción de fuerzas de cohesión (interfaciales) y fuerzas adhesivas (superficiales) que resultan entre las moléculas del fluido y el sólido.

El ángulo entre la superficie del medio poroso y la interfase entre dos fluidos inmiscibles se conoce como ángulo de contacto. El grado de mojabilidad de los sólidos por algún fluido es normalmente medido por el ángulo de contacto. Thomas Young en 1805 describió por primera vez, que el ángulo de contacto de una gota de líquido sobre una superficie sólida se debe al equilibrio mecánico de la gota la influencia de tres tensiones interfaciales. La siguiente expresión es conocida como la ecuación de Young para determinar ángulo de contacto:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{so} - \sigma_{sw}}{\sigma_{wo}}, \quad (3.4)$$

donde:

θ = ángulo de contacto, ángulo de contacto aceite-agua-roca

σ_{so} = tensión interfacial roca-aceite

σ_{sw} = tensión interfacial roca-agua

σ_{wo} = tensión interfacial agua-aceite

Al tratar con sistemas que contienen más de una fase, es necesario no sólo considerar la interfase que se forma entre éstos, sino también las fuerzas que existen entre los fluidos inmiscibles y la roca. Por convención, el ángulo theta (θ) es medido a través de la fase de líquido más denso en rangos de 0° a 180° . La **Figura 3.4** muestra la existencia de tres tensiones que actúan sobre el fluido y la roca (sólido).

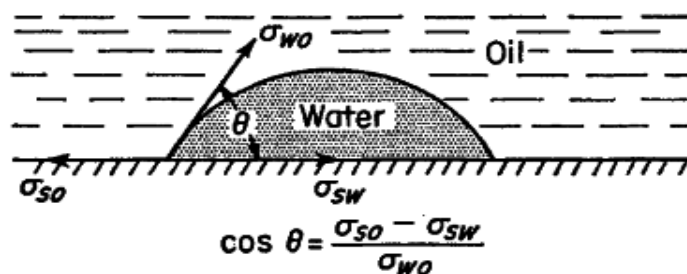


Figura 3.4: Equilibrio de fuerzas interfaciales (roca-agua-aceite) (Amyx, 1960)

El ángulo de contacto ha sido utilizado como parámetro para la medición de la mojabilidad. El valor del ángulo de contacto puede variar de 0° a 180° . En la **Figura 3.5** se observa que para un sistema agua-aceite, los ángulo de contacto cercanos a cero grados (0°) son considerados como sistemas mojados por agua. Del mismo modo, ángulos de contacto cercanos a 180° , se consideran como sistemas mojados por aceite. Los ángulos de contacto cercanos a 90° , indican que el sistema presenta una mojabilidad intermedia.⁴

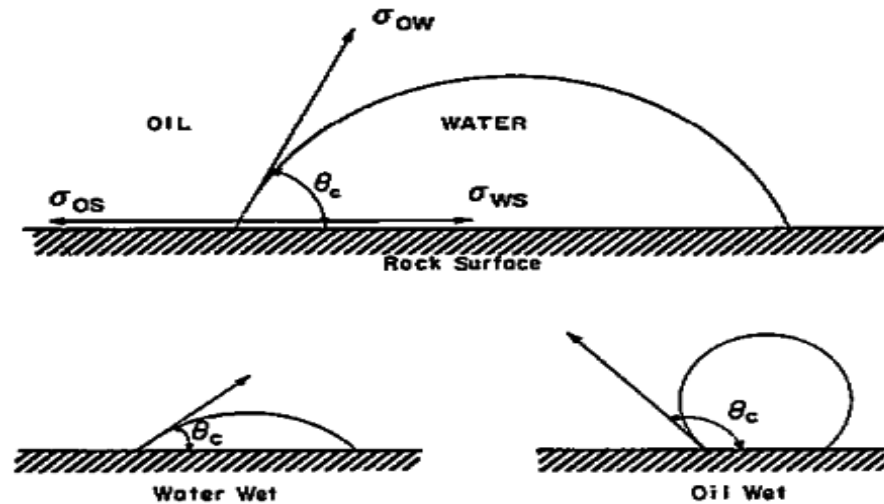


Figura 3.5: Mojabilidad en un sistema roca-agua-aceite (Anderson, 1986)

Si bien la mojabilidad está en función de las fuerza moleculares y fuerzas superficiales, siendo la roca mojada por uno u otro fluido; sin embargo, en ocasiones, la superficie sólida no presentará una afinidad total por un fluido en particular, dando como resultado zonas con distintas afinidades a los fluidos, creando zonas de flujo diferentes, dando lugar a una mojabilidad, fraccional, intermedia o mixta.

3.2.1. Mojabilidad Fraccional

También llamada mojabilidad heterogénea, mojabilidad en la cual los componentes del crudo son fuertemente absorbidos en ciertas áreas de la roca, por lo que una parte de la roca es fuertemente mojada por aceite, mientras que el resto es fuertemente mojada por agua (Anderson, 1986).

⁴Chilingarian, V. G., Mazzullo, J. S. y Rieke, H. H. 1992. *Carbonate Reservoir Characterization: a Geologic-Engineering Analysis, Part I*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.

3.2.2. Mojabilidad Intermedia

Es aquella mojabilidad en la que se asume que todas las porciones de la roca tienen una ligera, pero igual preferencia a ser mojadas tanto por agua como por aceite (Anderson, 1986).

3.2.3. Mojabilidad Mixta

Este término de mojabilidad, es un tipo especial de mojabilidad fraccional, en la cual las superficies mojadas por aceite forman patrones continuos a través de los poros más grandes. Los poros más pequeños permanecen mojados por agua y no contienen aceite. El hecho de que todo el aceite en un núcleo con mojabilidad mixta esté localizado en los poros más grandes mojados por aceite, provoca una pequeña pero finita permeabilidad al aceite para saturaciones muy pequeñas de aceite.

3.3. Tensión superficial y tensión interfacial

En los yacimientos petroleros es común encontrar más de un fluido presente en el medio poroso. En algunos casos se encuentran agua y aceite, agua y gas. A veces coexisten tres fases en la roca: agua, aceite y gas. Cuando éstos fluidos inmiscibles se encuentran en contacto, son separados por una delgada película que se conoce como interfase; ya sea agua-gas, gas-aceite o agua-aceite.

Se habla de tensión superficial cuando se encuentran en el medio poroso agua y gas, debido a que la interfaz es conformada únicamente por la superficie del líquido (fase agua). La tensión superficial se refiere cuando coexisten agua y gas; si bien el gas se encuentra en contacto con el agua, las moléculas de gas al tener mayor energía cinética, no permanecen en contacto con la superficie de la fase agua, por lo que la interfaz será la superficie de la fase agua.

Sin embargo, cuando agua y aceite coexisten en la roca, al ser dos fluidos inmiscibles, se forma una interfase agua-aceite. Se define la tensión interfacial, para describir las fuerzas interfaciales entre ambos fluidos no miscibles. De ésta manera, se habla de tensión interfacial (Interfacial Tension, IFT, sus siglas en inglés) entre agua-aceite y de tensión superficial entre agua-gas o aceite-gas.

La **Figura 3.6** ilustra qué es la tensión interfacial. La tensión interfacial se define en un sistema de dos fluidos inmiscibles, agua y aceite. Las moléculas de agua o aceite que se encuentren lejos de la zona de la interfase, están rodeadas por otras moléculas de agua o

aceite, por lo que tendrán una fuerza resultante igual a cero en todas las direcciones. Sin embargo, una molécula en la interfase tiene una fuerza que actúa sobre ella que proviene de la fase aceite, localizada en la parte superior de la interfase y una fuerza que actúa sobre ella que proviene de la fase agua, la cual se localiza en la parte inferior de la interfase. Las fuerzas resultantes están desbalanceadas, debido a que la magnitud de las fuerzas son distintas, dando lugar a la tensión interfacial.⁵

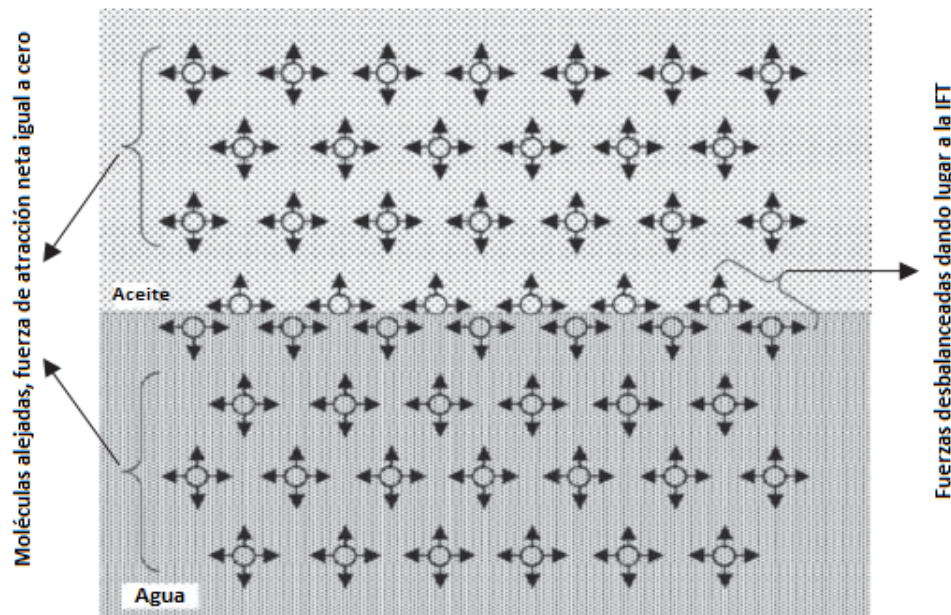


Figura 3.6: Conceptualización de la tensión interfacial (Dandekar, 2013)

La fuerza de atracción desbalanceada entre las moléculas crea una membrana en la superficie. También se refiere como la energía libre de la superficie de un líquido. La tensión interfacial (IFT) es la fuerza por unidad de longitud requerida para crear una nueva superficie. Se expresa en dinas por centímetro (din/cm), se denota con la letra griega sigma (σ).

⁵Amyx, J. W., Bass Jr., D. M. y Whiting, R. L. 1960. *Petroleum Reservoir Engineering*. New York: McGraw-Hill.

3.4. Presión Capilar

El fenómeno de presión capilar ocurre en el medio cuando dos fluidos inmiscibles están en contacto. La diferencia de presión a través de la interfase debido a la energía interfacial entre las dos fases provoca una curvatura en la interfase; es decir, cada fluido tiene una presión distinta al otro, originando la curvatura en la interfase. Cuando dos fluidos inmiscibles están en contacto, existe una diferencia de presión entre ambos fluidos, a lo largo de la interfase que los separa. La diferencia de presiones se conoce como presión capilar. La presión capilar se manifiesta cuando los poros de la roca, están saturados por dos o más fluidos inmiscibles. La presencia de fuerzas capilares provoca el acumulamiento de hidrocarburos en el espacio poroso de la roca. (Dandekar, 2013).

La presión capilar (P_c) se define como la diferencia de presiones que existen entre dos o más fluidos inmiscibles a lo largo de la interfase curva que forman; se debe a la tensión que existe entre los fluidos de dichas fases dentro del espacio poroso. Es decir, la presión capilar es la diferencia de presiones, entre el fluido de la fase no mojante (P_{nm}) y la fase mojante (P_m), siempre se considera positiva. Dependiendo de la curvatura de la superficie, la presión capilar puede ser positiva o negativa. Cuando la interfase no presenta curvatura o desnivel, la presión capilar es cero.⁶

Siendo la presión capilar la diferencia de presiones que existe entre dos fluidos inmiscibles, entre el fluido no mojante y mojante, la expresión matemática de la presión capilar se expresa de la siguiente manera:

$$P_c = P_{nm} - P_m, \quad (3.5)$$

donde:

P_c = presión capilar

P_{nm} = presión de la fase no mojante

P_m = presión de la fase mojante

⁶Anderson, W. G. 1986a. Wettability Literature Survey –Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions of Core Handling on *Wettability*. *J Pet Technol* **38** (10): 1125-1144. SPE-13932-PA.

Por convención, la presión capilar es negativa para sistemas mojados por aceite. Partiendo de la ecuación anterior, existen básicamente tres tipos de presión capilar que se pueden presentar en el medio poroso:

- Presión capilar gas-aceite
- Presión capilar gas-agua
- Presión capilar aceite-agua

Las expresiones de presión capilar considerar la preferencia de mojabilidad. Para el caso de presión capilar gas-agua y presión capilar gas-aceite, la fase gas siempre se considera la fase no mojante en el sistema. En el caso de la presión capilar aceite-agua, cualquiera de las fases puede ser considerado como el fluido mojante y no mojante. La presión capilar será función de la saturación de cada fase, de la naturaleza del medio continuo y la distribución, forma y tamaño de poro y garganta de poro.

4. FENÓMENOS ELECTROKINÉTICOS

La presencia de una interfase cargada eléctricamente origina una doble capa, compuesta por una capa fija (capa de Stern) y una capa móvil (capa difusa). Los fenómenos electrocinéticos son aquellos que originan una separación en el sistema conformado por partícula y el medio de dispersión, cuando se aplica una fuerza externa.

Los fenómenos electrocinéticos se consideran como aquellos que involucran el movimiento tangencial de un fluido sobre una superficie cargada eléctricamente. El estudio de éstos fenómenos ha dado lugar al desarrollo de la teoría de la doble capa eléctrica y las fuerzas electrostáticas, que explican los sucesos que se presentan en la interfase, cuando un fluido se encuentra en contacto con una superficie sólida.

La conductividad de la superficie es la conductividad eléctrica que tiene lugar en sistemas dispersos debido a la presencia de la doble capa eléctrica. El exceso de cargas puede provocar movimiento bajo la influencia de una campo eléctrico aplicado tangencial a una superficie.

El potencial zeta permite cuantificar la carga superficial de la roca, las interacciones iónicas que se presentan cuando un fluido entra en contacto con un medio sólido. El potencial zeta es una propiedad de las superficies sólidas que se puede medir cuando se encuentra en contacto con una fase acuosa.

4.1. Fenómenos electrocinéticos

Los fenómenos electrocinéticos se consideran los efectos que ocurren en los fluidos o en partículas sólidas en contacto con algún fluido o cuando hay flujo de fluido. Al ocurrir éstos fenómenos, se origina una estructura de doble capa en la interfase, capa conformada por cargas iónicas. Cuando se aplica una fuerza externa (gradiente de presión, campo eléctrico o gravedad) sobre la capa difusa, se genera movimiento de un fluido con respecto a la superficie cargada.⁷

Hermann von Helmholtz (1879) desarrolló una teoría acerca de los fenómenos electrocinéticos, y posteriormente comenzó con el desarrollo de la teoría de la doble capa eléctrica. Los fenómenos electrocinéticos son efectos debido al flujo, es decir, cuando existe un flujo en contacto con una superficie sólida; se crean flujo de otra naturaleza.

⁷Dukhin, S. S. y Derjaguin, B. V. 1974. Electrokinetic Phenomena. *Surface and Colloid Science*, ed. E. Matijevic, Vol. 7. New York: John Wiley.

A continuación se mencionan algunos de los fenómenos electrocinéticos más conocidos:

- Electroforesis.- es el movimiento de partículas cargadas inmersas en un líquido, bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Se llama velocidad de electroforesis a la velocidad que se origina durante el movimiento de las partículas.
- Electro-ósmosis.- es el movimiento de un líquido a través de un paquete de partículas, medio poroso, capilar o una membrana, debido a la aplicación de un campo eléctrico.
- Potencial de sedimentación.- Cuando una suspensión de partículas cargadas se somete a un campo gravitacional (ya sea natural o inducido), la sedimentación de esas partículas originan una diferencia de potencial a lo largo de la partícula.
- Potencial de corriente (Streaming Potential).- es el caso inverso de la Electro-ósmosis; se hace fluir por un capilar, medio poroso o membrana un fluido mediante una caída de presión, las cargas del líquido son desplazadas a lo largo del capilar.

La Electro-ósmosis y electroforesis provocan un movimiento mecánico debido a la aplicación de una fuerza eléctrica. El análisis de éstos fenómenos proporcionan información acerca del estado eléctrico de la interfase: la creación de un campo eléctrico causa la presencia de la corriente de superficie, la cual fluye a lo largo de la interfase y depende de la conductividad de la superficie.

Los estudios de diferencia de potencial (streaming potential) se produce una fuerza eléctrica a través del movimiento de un fluido; en éste caso, ese potencial eléctrico medido permite conocer las lecturas del potencial zeta de la superficie.

En la **Tabla 4.1** se mencionan algunos de los fenómenos electrocinéticos:

Tabla 4.1: Fenómenos electrocinéticos

Método	Medición	Movimiento	Causa de movimiento
Electroforesis	Velocidad	Movimiento de partícula	Aplicación de campo eléctrico
Electro-ósmosis	Velocidad	Líquido en un capilar	aplicación de campo eléctrico
Sedimentación	Potencial	Movimiento de partícula	Campo gravitacional
Potencial de corriente	Potencial	Movimiento de líquido	Gradiente de presión

Los efectos electrocinéticos tienen lugar en la interfase, siendo un par de fuerza, ya sea mecánico o eléctrico, donde la fuerza que provoca movimiento puede que sea por causas mecánicas o eléctricas. Se muestran en la **Figura 4.1** esquemáticamente los efectos electrocinéticos.

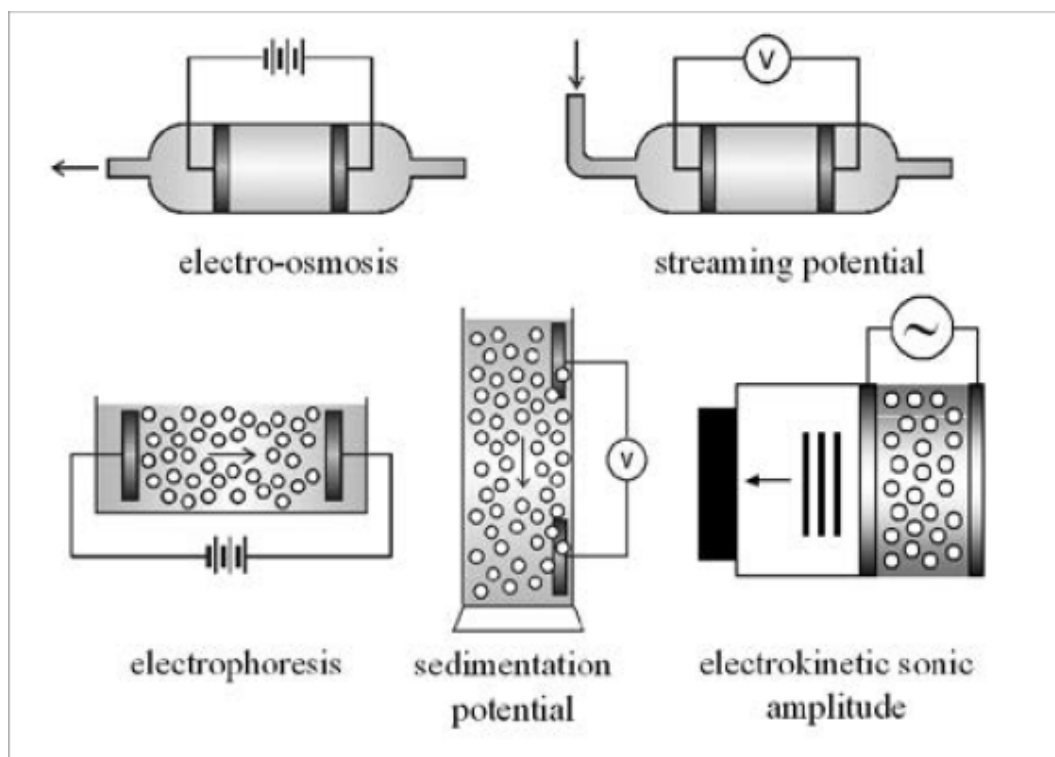


Figura 4.1: Representación esquemática de los efectos electrocinéticos (Luxbacher, 2014)

4.2. Teoría de Potencial Zeta

El potencial zeta (ζ) es una medida de la carga eléctrica desarrollada cuando una superficie sólida se encuentra en contacto con una solución acuosa. El contacto entre el sólido y la solución acuosa genera una carga eléctrica en la interfase. Debido es ésto, los iones presentes en la solución sufren un reacomodo, formando una capa delgada cerca de la interfase. El arreglo de las cargas en la interfase sólido-líquido y el equilibrio de las contraiones en el líquido se conoce comúnmente como doble capa eléctrica (Electrical Double Layer, EDL, sus siglas en inglés).

Existe una capa delgada de contraiones situada junto a la superficie del sólido, la cual se conoce como capa de Stern (Stern layer). Los iones que se localizan en la región de la capa compacta permanecen sin movimiento debido a una fuerte atracción electrostática; por su parte los iones que se localizan fuera de esa capa son móviles, ésta parte de la doble capa eléctrica se llama capa difusa. El potencial zeta es el potencial electrostático en la región que divide la capa de Stern y la capa difusa.

Cuando una superficie sólida entra en contacto con un fluido, se crea una carga eléctrica en la interfase, debido a la interacción química entre los iones tanto del sólido como del fluido. La carga de la superficie tiene influencia en los iones más cercanos, lo cual forma una distribución de carga eléctrica no uniforme cerca de la interfase, llamada capa doble. Debido a que la capa doble es una región la cual se forma cuando un sólido está expuesto a un fluido, su origen se debe a varios mecanismos, incluyendo ionización, desorción y disolución.

En 1879 Hermann von Helmholtz realizó una investigación acerca de la capa doble. En ésta, describe una correlación entre el potencial de corriente y la diferencia de potencial eléctrico en la interfase sólido-líquido. Propuso que la interfase cargada eléctricamente está rodeada por dos planos de iones con cargas contrarias. Gouy y Chapman a principios del siglo XX, aplicaron teoría molecular cinética, para describir la región difusa de iones, sin embargo, su modelo, basado desde un punto estadístico, únicamente ofrecía resultados precisos cuando el potencial de superficie era bajo o la concentración de electrolitos no era demasiado alta. El modelo se basa en representar los iones como cargas eléctricas, cuando éstos tienen un tamaño finito que limita la distancia que pueden acercarse a una superficie. Jean-Baptiste Perrin en 1904, describe el potencial de la interfase como potencial electrocinético.

En 1924, el físico alemán Otto Stern, propuso un nuevo modelo, en el cual divide la doble capa en dos secciones: una capa interior (capa de Stern), en donde los iones experimentan fuerzas electrostáticas demasiado fuertes, que son inmóviles, y una capa exterior difusa. En la capa de Stern, el tamaño de los iones es considerado, mientras que los iones presentes en

la capa difusa están representados por el modelo de Gouy-Chapman. La capa de Stern tiene un radio aproximado de un ion de espesor, y está definida por la superficie del sólido y el plano de Stern (límite exterior).⁸ Los iones localizados fuera del plano de Stern, experimentan atracción electrostática débil, creando la capa difusa móvil de la capa doble. La **Figura 4.2** muestra el límite que separa éstas dos regiones se define como plano de corte (Shear plane).

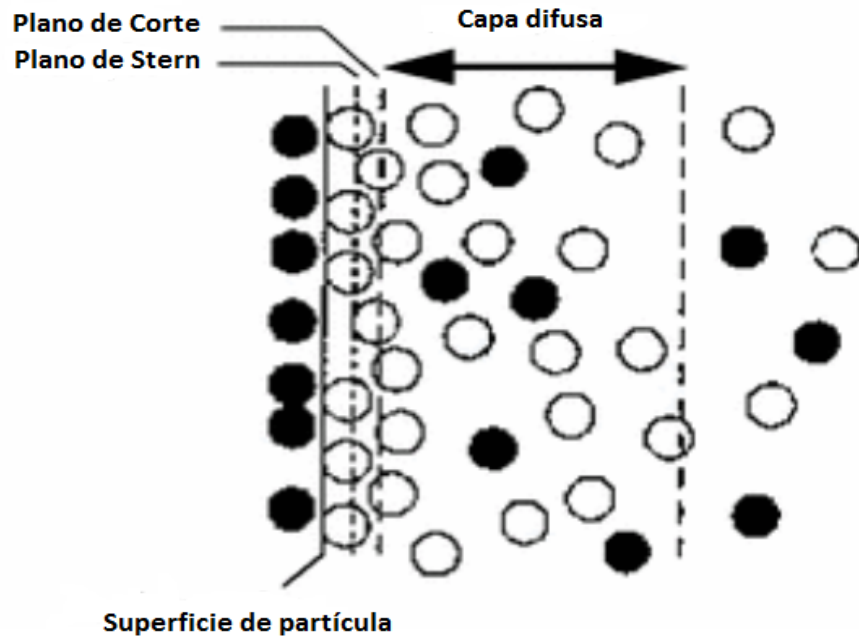


Figura 4.2: Representación de la capa doble (Glawdel, 2008)

El potencial zeta (ζ) hace referencia al potencial electrocinético en el plano de corte de la doble capa. Las interacciones químicas tiene lugar en la parte difusa de la capa doble (**Figura 4.3** $x = \beta_d$), en donde los enlaces no poseen una gran fuerza de atracción, por lo que es posible la interacción iónica, a diferencia de los enlaces en la capa de Stern (iones cercanos a la superficie sólida) (**Figura 4.3** entre $x = 0$ y $x = \beta_d$), donde la atracción iónica es demasiado fuerte, haciendo prácticamente inmóviles a los iones presentes. El potencial zeta (ζ) es la medición de la carga eléctrica que se origina cuando una superficie sólida se encuentra en contacto con un fluido; la carga eléctrica se genera en la interfase (**Figura 4.3** $x = \beta_\zeta$).

⁸Glawdel, T. y Ren, C. 2008. Zeta Potential Measurement. *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, ed. D. Li, Cap. 1702, 2199-2207. New York: Springer.

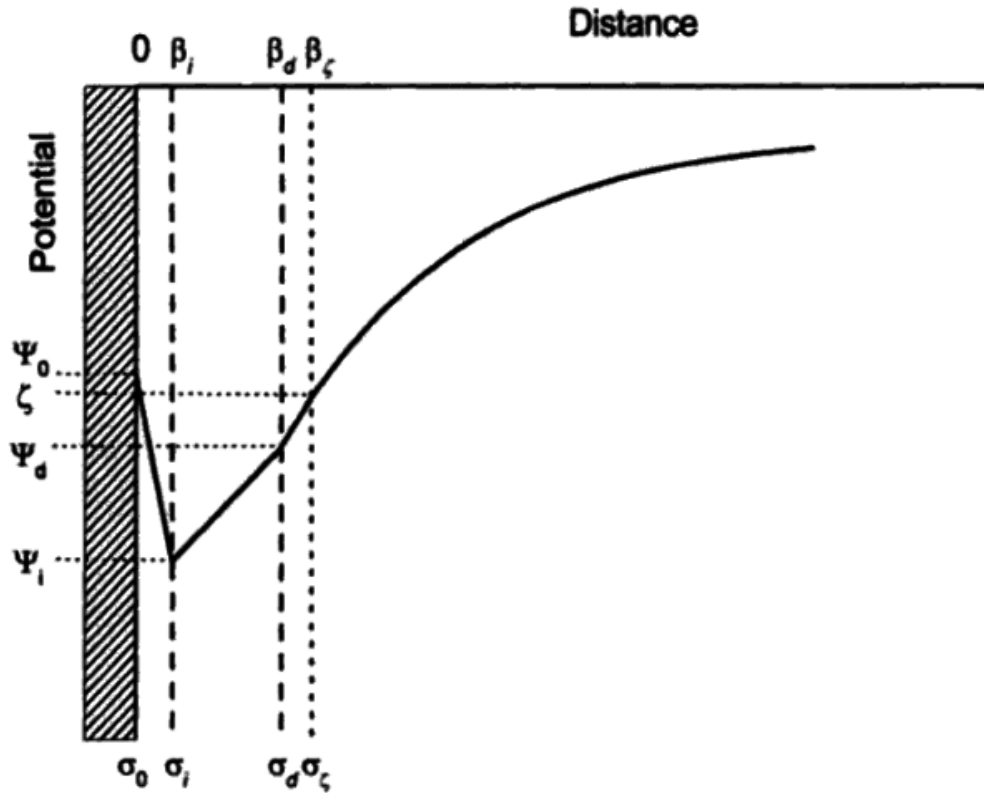


Figura 4.3: Representación esquemática de distribución de potencial (Delgado, 2002)

La mayoría de los yacimientos carbonatados presentan mojabilidad intermedia y mojabilidad al aceite, lo que dificulta demasiado la recuperación de hidrocarburos. La mojabilidad al aceite por parte de los carbonatos se debe a la adsorción de los iones presentes en el crudo en la superficie carbonatada. Para aumentar el factor de recuperación de hidrocarburos, es necesario realizar un cambio de mojabilidad en la roca, para que de ése modo, se logre producir el aceite que se encuentra en contacto con los carbonatos.

Cuando dos fases se encuentran en contacto, se desarrolla un diferencia en el potencial. Si alguna de las fases es un fluido polar, las moléculas tenderán a orientarse en una dirección particular en la interfase y esto generará una diferencia de potencial. Si existen un exceso de iones en una o ambas fases, habrá una tendencia de las cargas eléctricas de distribuirse en una manera no uniforme a lo largo de la interfase.

Muchas de las propiedades de los sistemas están determinados directa o indirectamente por la carga eléctrica (o potencial) en las partículas. La distribución de potencial determina la energía de interacción entre las partículas, siendo responsable de la estabilidad de las partículas y en varios aspectos del comportamiento de flujo de una suspensión.

La magnitud del potencial zeta varía, donde los valores tanto positiva como negativamente dependen de la electroquímica de la superficie sólido-líquido. El potencial zeta de la interfase sólido-líquido depende de un gran número de factores incluyendo la concentración iónica, valencia de los iones, nivel de pH y temperatura de la solución.

El potencial zeta describe las interacciones electrostáticas de las partículas de sólido con un fluido. La capa de líquido alrededor del sólido se divide en dos regiones: la región interior (capa de Stern), donde los iones están fuertemente atraídos y una región exterior (capa difusa) donde los iones se encuentran con menor atracción electrostática. Dentro de la capa difusa, hay un límite, dentro del cual los iones y partículas forman una zona estable.

Cuando una partícula se mueve, los iones dentro del límite también. El potencial en ese límite es el potencial zeta. El potencial zeta sirve como parámetro para describir el comportamiento de las cargas en la interfase sólido-líquido; la medición del potencial zeta está vinculada con los fenómenos electrocinéticos, los cuales dependen del tamaño y tipo de materia sólida que se esté analizando.

4.3. Relación pH-Potencial zeta

El potencial zeta (ζ) representa el potencial eléctrico generado como consecuencia de la carga eléctrica superficial; depende de la carga superficial que se manifiesta en la interfase roca-fluido, cuando ambos se encuentran en contacto. El pH es una medida que indica la concentración de iones hidrógeno (H^+) y iones hidroxilo (OH^-) presentes en una disolución.

La adsorción de éstos iones en la superficie de un material, cambia su carga superficial (modificando el valor de potencial zeta). En las soluciones ácidas, los iones H^+ se encuentran en mayor concentración, incrementando el valor del potencial zeta positivamente. De modo inverso, en las soluciones alcalinas, la cantidad de iones OH^- son mayores, por lo que el potencial zeta disminuirá. Los valores de potencial zeta se vuelven más negativos conforme el pH aumenta; el potencial zeta se vuelve más positiva conforme el valor de pH disminuye. El valor de pH (potencial zeta igual a 0 mV) en el cual hay un equilibrio de cargas positivas y negativas ("no existe carga eléctrica"), se le conoce como punto isoeléctrico (isoelectric point, IEP).

Estudios de laboratorio han mostrado que la mojabilidad de las rocas carbonatadas puede ser modificada mediante la composición del agua y reducción de la salinidad. La tendencia en la relación entre el potencial zeta y pH son muy similares para distintos tipos de roca. En esos casos, la carga superficial es positiva en agua de formación cuya concentración salina es alta, lo cual incrementa la mojabilidad al aceite. Sin importar la salinidad, las lecturas

de potencial zeta mostraron una gran dependencia al pH. En carbonatos mostraron cargas superficiales positivas en agua de formación con alta concentración salina; una disminución en la salinidad conduce a un potencial zeta negativo.⁹

4.4. Factores que influyen en la medición de Potencial Zeta

El potencial zeta es un fenómeno electrocinético que se manifiesta cuando existe un flujo en una superficie cargada, originando una formación de carga en la superficie; lecturas de diferencial de potencial eléctrico registradas permiten conocer la carga superficial. Esta formación de la carga superficial tiene lugar en la interfase. Se genera por una reacción entre los grupos presentes en el fluido y por la adsorción en la superficie de iones presentes en el fluido. El intercambio iónico es un fenómeno electrostático de adsorción, donde las fuerzas electrostáticas mantienen unidos los grupos funcionales (iones) en la superficie. La adsorción de iónica permite una desorción, provocando un reemplazamiento de iones en la superficie (Figura 4.4).

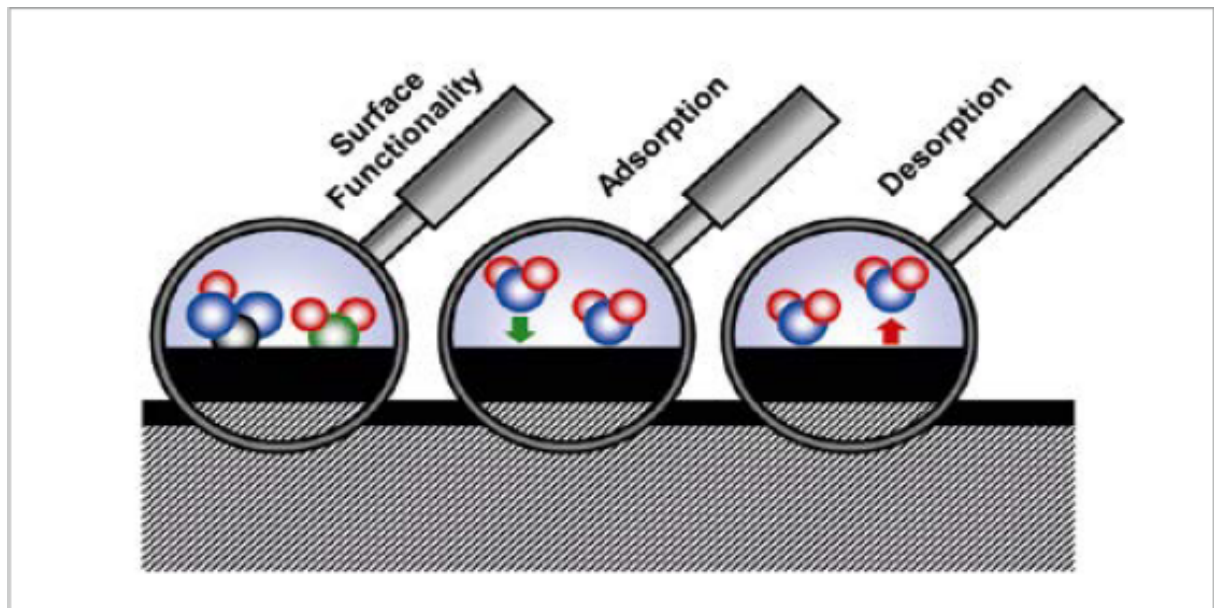


Figura 4.4: Fenómenos de adsorción, desorción y grupos funcionales que producen al potencial zeta (Luxbacher, 2014)

⁹Mahani, H., Keya, A. L., Berg, S. et al. 2015. The Effect of Salinity, Rock Type and pH on the Electrokinetics of Carbonate-Brine Interface and Surface Complexation Modeling. Artículo presentado en la SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition, Abu Dabi, E.A.U., septiembre 14-16. SPE-175568-MS. .

Varios estudios han señalado que la carga superficial de los carbonatos se ve afectada por la salinidad, pH, y los iones potenciales presentes. Debido a que el potencial zeta es una medida indirecta de la carga eléctrica de una superficie, éste se ve alterado por varios factores que influyen en las propiedades de la interfase sólido-líquido.

- Concentración de solución.- La presencia de un fluido en contacto con una superficie genera una interacción entre ambos, la cantidad de iones presentes en el fluido afectan la medición de potencial zeta, debido a una posible adsorción de éstos en la superficie. La adsorción de aniones y cationes conducen a un cambio en la carga superficial de la roca.
- Porosidad.- El tamaño de grano demasiado pequeño no permite el flujo de cualquier fluido con una diferencia de presión, por lo que es necesario que la muestra tenga un tamaño considerable para permitir un flujo. La granulometría influye en el flujo a través del medio poroso, por lo que la interacción iónica que se presente en la superficie se verá afectada. Una vez que la solución se haya puesto en contacto con el medio, la estructura porosa del medio afecta la conductividad, la cual es un factor importante para el cálculo del potencial zeta.
- Valor de pH.- La formación de la carga superficial se lleva a cabo por diferentes procesos, entre los cuales destaca la reacción ácido-base entre los grupos funcionales presentes en la superficie, el fluido y la adsorción de iones. A cierto valor de pH, el potencial zeta asume valores únicos, tanto positivos como negativos y neutros (0 mV). La cantidad de grupos funcionales ácidos y básicos en la solución propician los distintos valores de potencial zeta. Los iones H^+ se encuentran en mayor concentración en soluciones ácidas (mostrando valores de pH menores a 7); los iones OH^- provoca que los valores de pH muestran valores mayores de 8).

4.5. Cálculo de Potencial Zeta

En 1809 Ferdinand Friedrich Reuss observó el movimiento de pequeñas partículas cuando un campo eléctrico es aplicado en una solución, fenómeno llamado electroforesis, así como el flujo de un fluido a través de un medio poroso mediante la aplicación de voltaje (electroósmosis). Éstos fenómenos, llamados fenómenos electrocinéticos fueron estudiados, estableciendo la teoría de la capa doble por Hermann von Helmholtz en 1879; describiendo una correlación entre el potencial de corriente y la diferencia de potencial de la interfase sólido-líquido.

Las ecuaciones que relacionan los fenómenos electrocinéticos con el potencial zeta fueron derivadas por Hermann von Helmholtz y Marjan von Smoluchowski, conocidas como las ecuaciones **Helmholtz-Smoluchowski**. Para materiales sólidos con superficie plana, se emplea la ecuación 4.1 para el cálculo de potencial zeta:

$$\zeta = \frac{dl_{str}}{d\Delta p} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \frac{L}{A}, \quad (4.1)$$

donde:

- ζ = potencial zeta
- dl_{str} = diferencia de corriente
- $d\Delta p$ = diferencia de presión
- η = viscosidad
- ε = constante dieléctrica
- ε_0 = permitividad eléctrica del vacío
- L = longitud de placa rectangular
- A = sección transversal

La ecuación 4.1 puede ser expresada utilizando la ley de Ohm, sustituyendo la diferencia de corriente por el potencial de corriente, involucrando la resistividad eléctrica (R) del medio:

$$\zeta = \frac{dU_{str}}{d\Delta p} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \frac{L}{A} \times \frac{1}{R} \quad (4.2)$$

Sin embargo, para la aplicación de las ecuaciones de Helmholtz-Smoluchowski se requiere saber la geometría de la muestra, por lo que existen derivaciones de la ecuación que se aplican para el cálculo del potencial zeta cuando la geometría es irregular. Al realizar pruebas experimentales en cuerpos porosos, cuya geometría no es regular, es necesario emplear una derivación.

Utilizando la definición de la conductividad eléctrica:

$$\kappa = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A} \quad (4.3)$$

y sustituyéndola en la ecuación 4.2, se tiene:

$$\zeta = \frac{dU_{str}}{d\Delta p} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \kappa, \quad (4.4)$$

donde:

- ζ = potencial zeta
- dl_{str} = diferencia de corriente
- $d\Delta p$ = diferencia de presión
- η = viscosidad
- ε = constante dieléctrica
- ε_0 = permitividad eléctrica del vacío
- κ = conductividad eléctrica

La ecuación 4.4 permite el cálculo de potencial zeta para muestras con geometría irregular, como es nuestro caso de estudio. Empleando ésta ecuación podremos calcular el potencial zeta y comparar con las mediciones que realiza el equipo laboratorio, el Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas.

5. YACIMIENTOS CARBONATADOS

La ingeniería de yacimientos aplica el conocimiento general del comportamiento de los yacimientos a un sistema en específico, con la intención de obtener los resultados esperados de producción. Los sistemas en los cuales se aplica la ingeniería de yacimientos es compleja, ya que se deben considerar las propiedades físicas del medio poroso y de los fluidos; aspectos geológicos, aspectos petrofísicos.

Debido a ésto, la manera en la que se debe aplicar la ingeniería de yacimientos, es conociendo, estudiando, analizando e interpretando cada uno de los aspectos del sistema roca-fluidos, para que de esa manera, el estudio en general de los sistemas esté regido de acuerdo a parámetros previamente estudiados. La evaluación de los yacimientos se realiza mediante una previa caracterización del sistema, definiendo las propiedades del yacimiento y de los fluidos, así como la interacción entre ambos.

El objetivo de la caracterización de los yacimientos es conocer la propiedades físicas de los yacimientos y las propiedades de los fluidos; estudios geológicos y petrofísicos, con la finalidad de establecer condiciones óptimas de producción, desarrollando técnicas de exploración, producción y manejo de hidrocarburos.

Cada yacimiento tiene características que lo hacen único, por lo que es necesario establecer un enfoque de estudio específico para cada uno de ellos, haciendo uso de técnicas y métodos que nos permitan predecir el comportamiento de los yacimientos. La caracterización de un yacimiento tiene como finalidad determinar, cuantitativa y cualitativamente, las características del sistema roca-fluido y de la roca.

Los yacimientos carbonatados poseen características únicas debido al proceso de sedimentación que sufren las partículas, por lo que son medios que presentan heterogeneidad, baja permeabilidad, porosidad, y fracturas debido a la de diagénesis que sufren. La diagénesis con todos aquellos cambios físicos, químicos y bioquímicos, que ocurren en las rocas sedimentarias después de del depósito, ocasionados por el movimiento de los fluidos, procesos fisicoquímicos. Los yacimientos carbonatados al generarse an ambientes de depósito, sus sedimentos sufren varios cambios, afectando de esa manera las propiedades de la roca.

La combinación de éstos componentes da como resultado una estructura compleja, que involucra la capacidad de flujo en el yacimiento. Se ha reconocido que la mojabilidad como uno de los parámetros que influyen en el aceite remanente; la litología del yacimiento, densidad del aceite, salinidad del agua de formación desempeñan un papel importante en el cambio de mojabilidad de la roca.

La heterogeneidad de los yacimientos carbonatados es una de las mayores razones por la que los procesos de recuperación de hidrocarburos son tan complejos. Los volúmenes de hidrocarburos recuperados de yacimientos carbonatados están en gran parte limitados por las variaciones de la permeabilidad que tienen lugar debido a la heterogeneidad.¹⁰

5.1. Mojabilidad en carbonatos

Más del 50 % de las reservas de petróleo se encuentran en yacimientos carbonatados, cuya agua de formación es de alta salinidad, y tiene alto contenido de calcio (Ca^{2+}). Los componentes del crudo contienen material carboxílico, $-COOH$, el cual es encontrado en la fracción pesada del crudo (resinas y asfaltenos). El enlace entre el grupo carboxílico cargado negativamente, $-COO^-$, y los sitios cargados positivamente de la superficie carbonatada es demasiado fuerte. Las propiedades químicas del material carboxílico en el crudo también afectan la mojabilidad del medio.

Los yacimientos carbonatados generalmente se caracterizan por ser sistemas de mojabilidad mixta o preferentemente mojados por aceite (Chilingar & Yen, 1983; Treiber et al., 1972). Las superficies de minerales carbonatados tienen carga eléctrica positiva, debido a la alta concentración de cationes en la salmuera de formación. Ésto creará una interfase con carga positiva que tendrán un efecto de atracción sobre los iones de carga negativa. Por otra parte, cuando el aceite entra en contacto con la salmuera de la formación, la disociación de los componentes orgánicos polares creará una interfase con carga negativa, la cual atraerá los iones de carga positiva en la salmuera.

Interacciones iónicas tendrán lugar en las interfases recién formadas, las atracciones electrostáticas entre las interfases roca-salmuera, cuya carga es positiva, y agua-aceite, formarán una capa de agua inestable, la cual se colapsa y permite que los componentes orgánicos cargados negativamente entren en contacto con los sitios de adsorción activos presente en la superficie. El material carboxílico forma fuertes enlaces con los cationes en la superficie carbonatada, creando una condición de mojabilidad preferencial al aceite. Legens (et al., 1999) y Thomas (et al., 1993) mencionan que la razón de que los carbonatos presenten mojabilidad mixta o preferente al aceite, se debe a la interacción entre los componentes del crudo (material carboxílico) sobre la superficie carbonatada. La característica de mojabilidad mixta o mojabilidad al aceite en carbonatos se atribuye a la adsorción de material carboxílico (cargado negativamente), presente en el crudo, sobre los sitios de carga positiva que presente la superficie carbonatada.

¹⁰Chilingarian, V. G., Mazzullo, J. S. y Rieke, H. H. 1996. *Carbonate Reservoir Characterization: A Geologic-Engineering Analysis, Part II*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.

6. INYECCIÓN DE AGUA INTELIGENTE (SMART WATER)

6.1. Antecedentes de la inyección de agua inteligente

La mojabilidad así como la saturación, determinan la distribución de los fluidos en el medio poroso y con ello los valores de permeabilidad relativa, lo que incide en su movilidad y en la recuperación de hidrocarburos. La inyección de agua inteligente (conocido como Smart Water en inglés) tiene como finalidad cambiar la mojabilidad del sistema roca-fluido y maximizar la producción de hidrocarburos. La alteración de la mojabilidad es posible debido a las interacciones iónicas entre el agua de inyección y los iones adsorbidos (creando mojabilidad al aceite) presentes en la roca.

El agua inteligente es un fluido de recuperación mejorada, es decir, se diseña su composición química (iónica) con la intención de propiciar interacciones iónicas entre el agua de inyección y los iones adsorbidos en el sólido. El agua inteligente contiene ciertos iones, que al interactuar con los iones presentes en la roca, tiene lugar un proceso de desorción y de ésta manera incrementar la recuperación de hidrocarburos.

Fathi (et al., 2010) realizó estudios acerca de los efectos de la salinidad ($NaCl$), y cómo afecta a la eficiencia del agua inteligente. Comparó pruebas de imbibición con agua inteligente a distintas concentraciones de $NaCl$, mostrando que la recuperación de aceite se incrementa a medida que la concentración de $NaCl$ disminuye. El factor de recuperación fue de 45% utilizando agua sin presencia de $NaCl$, y disminuyen a un 35% empleando agua con una concentración 4 veces mayor.

Éstas pruebas mostraron que la salinidad reduce el factor de recuperación de hidrocarburos, debido a una alta concentración de en la capa doble, impidiendo la interacción de los iones potenciales, encargados de efectuar el intercambio iónico que modifica la mojabilidad, con la roca. Los iones potenciales son aquellos que se encuentran en cierta concentración en el fluido de inyección y son los responsables del cambio de mojabilidad, es decir, son aquellos que efectúan el intercambio iónico. Debido a la carga positiva de la superficie carbonatada, en presencia del agua de formación de alta salinidad, se genera un exceso de iones Na^+ y Cl^- en la superficie, bloqueando el acceso de los iones potenciales hacia la roca (Fathi, 2012).

La mayoría de los estudios realizados en laboratorio se enfocan en areniscas (Morrow & Buckley, 2011; Zhang & Morrow, 2006), y poco a poco se ha realizado estudios en rocas carbonatadas. La implementación de inyección de agua inteligente como un modificador de mojabilidad se ha incrementado en los últimos años; se considera como un método de recuperación que puede ser aplicado en yacimientos muy profundo y/o de altas presiones y temperaturas.

Sin embargo, a pesar del conocimiento de éste método como modificador de mojabilidad, existen conclusiones inconsistentes, debido a las altas temperaturas en las que se emplean, la alta salinidad del agua de formación, así como la composición de los hidrocarburos, litología, presencia de químicos en el fluido de inyección, afectan las propiedades de los yacimientos, presentando casos en los que el agua inteligente no representan un gran aporte de recuperación.

6.2. Comparación Inyección de Agua vs Agua Inteligente

Durante años, la inyección de agua ha sido uno de los métodos de recuperación de hidrocarburos más exitosos; esto debido a la disponibilidad del agua, aplicable en cualquier momento de la vida productiva del yacimiento y relativamente barato y eficiente del método para desplazar aceite ligero y mediano. La inyección de agua en los yacimientos se realiza para incrementar la recuperación de hidrocarburos. Las razones para implementar un proceso de inyección de agua son:

- Proporcional energía al yacimiento, con la finalidad de mantener la presión por arriba de la presión de saturación ($P_y > P_{sat}$).
- Desplazamiento de aceite mediante fuerzas viscosas.

La inyección de agua se considera un método de recuperación secundaria, debido a que las propiedades del sistema roca fluido permanecen no se alteran. La inyección de agua inteligente es un método de recuperación mejorada con el objetivo se realiza con la intención de modificar las propiedades del sistema roca-fluido (mojabilidad).

El agua inteligente puede mejorar el rendimiento del agua de inyección a través de la adición y/o remoción de iones. La inyección de agua caliente se considera un método de recuperación mejorada (térmico), ya que se busca una reducción de la viscosidad del aceite, disminuyendo la saturación residual de aceite, produciéndose una expansión de los fluidos y de la roca debido al incremento de temperatura. El agua caliente disminuye la viscosidad, desplazando al aceite; posteriormente el desplazamiento es similar al desplazamiento por agua fría, debido a la pérdida de calor. Al final del proceso, la saturación residual es la misma que se tiene en un proceso de inyección de agua fría.

Se ha comprobado el potencial de la implementación del agua inteligente comparado con la inyección de agua convencional. Experimentos de laboratorio y pruebas en campo exitosas (Lager et al., 2008; McGuire et al., 2005; Webb et al., 2004) han mostrado que la inyección

de agua inteligente puede mejorar en areniscas. En cuanto a la aplicación en carbonatos, el caso documentado más importante de recuperación de hidrocarburos con ésta técnica se encuentra en el campo Ekofisk, en Noruega (Awolayo et al., 2014).

6.3. Inyección de agua inteligente como método de recuperación mejorada

Los métodos químicos de recuperación de hidrocarburos incluyen la inyección de una mezcla de químicos para mejorar la eficiencia de desplazamiento y reducir la saturación de aceite residual que queda después de un proceso de inyección de agua. La finalidad de éstos métodos consiste en mejorar la movilidad en el medio, reducir la tensión interfacial entre el aceite y el agua. También es posible producir el aceite remanente mediante un cambio de mojabilidad, lo cual es efecto de un intercambio iónico entre la roca y el fluido de inyección.

La recuperación de hidrocarburos proveniente de rocas carbonatadas puede ser mejorada mediante el diseño de la composición y salinidad del agua de inyección, la cual es conocida como agua inteligente. La disminución de la saturación de aceite residual se debe a un cambio en la mojabilidad de la roca, en presencia de ciertos iones que contribuyen al aumento en la recuperación de hidrocarburos (Gachuz-Muro et al., 2014).

El cambio de mojabilidad es debido a intercambios iónicos que tienen lugar cuando el fluido de inyección entra en contacto con la roca. Las rocas carbonatadas tienen una carga superficial positiva, mientras que el aceite contiene iones carboxilatos de carga negativa, produciendo Las interacciones iónicas entre el fluido y la roca provocan la desorción de iones (los iones liberados por parte de la roca son los que generan la mojabilidad al aceite), tomando su lugar en la roca los iones presentes en el agua de inyección.

La modificación de la mojabilidad mediante la inyección de agua inteligente se considera una interacción entre el material carboxílico adsorbido en la superficie carbonatada y los iones potenciales (**Potential Determining Ions**, por su nombre en inglés). La adsorción de los componentes del crudo sobre la superficie tiene un gran impacto en el origen de la mojabilidad.

El cambio de mojabilidad es una interacción entre los iones potenciales Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} con los componentes presentes en el crudo. Se establece que los iones sulfato (SO_4^{2-}) se adsorberán en los sitios con carga positiva de la superficie carbonatada y eso provocará que la carga superficial positiva de la superficie disminuya (los iones sulfato con carga negativa interaccionan con la superficie de carga positiva, disminuyendo la carga positiva de la superficie carbonatada).

En la superficie carbonatada existirá un exceso de iones calcio (Ca^{2+}), debido a una repulsión electrostática, los cuales se concentrarán en la superficie, reaccionando con los grupos carboxílicos adsorbidos en la superficie carbonatada y liberando el material carboxílico. El potencial de los iones que interactúan directamente con la superficie carbonatada dependen de la actividad química en la capa doble cercana a la superficie.

La **Figura 6.1** muestra la interacción iónica que ocurre entre los iones presentes en el fluido de inyección y los iones carboxilatos adsorbidos en la superficie sólida (roca). Se observa que se genera una desorción (desprendimiento) de los iones carboxilato, con carga negativa, de la roca carbonatada (carga positiva), siendo reemplazados por los iones presentes en el fluido de inyección (Ca^{2+} , SO_4^{2-}).

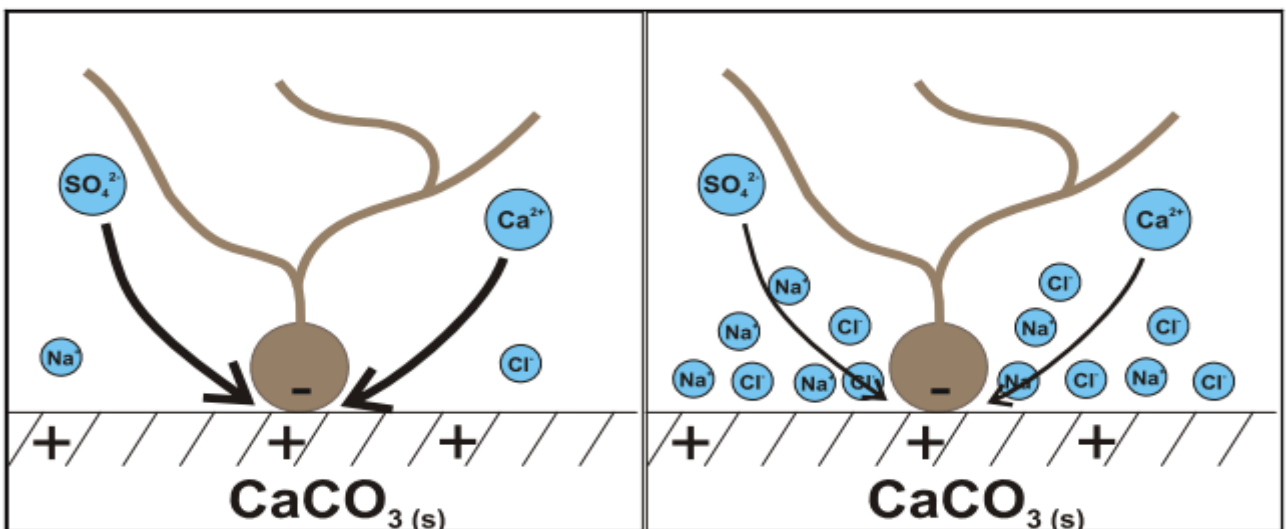


Figura 6.1: Esquema de interacción iónica entre el fluido de inyección y iones presentes en la roca (Fathi, 2012).

6.4. Potential Determining Ions

La mojabilidad de la roca puede considerarse como el equilibrio termodinámico existente entre los fluidos que se localizan en el medio poroso y la superficie sólida. Para lograr alterar ese equilibrio, es necesario una interacción iónica, provocando un reemplazamiento que tiene como consecuencia un cambio en la mojabilidad. Ese cambio de mojabilidad en la roca se cuantifica mediante la medición de su carga superficial, la cual está representada por los iones adsorbidos en ella.

Cuando una fase acuosa se encuentra en contacto con una superficie sólida, existen ciertos iones que se desprenden antes de que el equilibrio se alcance de nuevo, mientras el potencial zeta se desarrolla; es decir, son los iones que propician el cambio de mojabilidad en la superficie cuando se lleva a cabo una interacción con los iones presentes en el fluido de inyección. Se les conoce como iones potenciales (**Potential Determining Ions**, por su nombre en inglés).

Pierre (et. al., 1990) confirmó que los iones sulfato (SO_4^{2-}) son iones potenciales en la superficie carbonatada. Con valores alcalinos de pH, el sulfato es capaz de modificar el potencial zeta de la superficie carbonatada, de positivo a negativo. El fluido de inyección debe contener iones potenciales que cambien la carga eléctrica de la roca, lo que provocará una desorción del material carboxílico adsorbido en la superficie.

Es importante saber cuáles son los iones que promueven el cambio de mojabilidad en la roca, ya que el potencial zeta de la interfase roca-fluido, están en función de los iones potenciales Ca^{2+} y CO_3^{2-} (Potential Determining Ions) y del pH. Los iones potenciales tienen influencia en la carga superficial de la roca carbonatada (Zhang et al., 2006).

7. PRUEBAS EXPERIMENTALES

Se realizaron pruebas experimentales en los laboratorios de la **Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP)** de la **Facultad de Química** con el objetivo analizar la carga superficial de superficies carbonatadas, verificando si se presentan cambios en la carga superficial de la roca cuando se encuentra en contacto con soluciones con cierta concentración de iones específica. Además de buscar una relación entre las lecturas de potencial zeta y ángulos de contacto, que permiten establecer un cambio en la mojabilidad. Para ello, se realizó la medición del potencial zeta durante pruebas de inyección. Se hace uso del Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas para medir el potencial zeta.

El medio poroso es representado con carbonato de calcio (calcita), inyectando soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de calcio ($CaCl_2$), y analizar el efectos de los iones sulfato (SO_4^{2-}), cloruro (Cl^-) y calcio (Ca^{2+}) sobre la superficie carbonatada en presencia de carboxilatos. Debido a que parámetros como porosidad influyen en la medición, se realizó un tamizado del carbonato de calcio, con la finalidad de que en todas las pruebas realizadas se tuviera la misma granulometría. Se realizaron pruebas de medición de ángulo de contacto para determinar cambio de mojabilidad.

7.1. Calcita

Se realizaron pruebas de medición de potencial zeta en carbonatos, con la finalidad de analizar las propiedades superficiales. Las muestras de carbonato de calcio ($CaCO_3$) para la realización de la pruebas fueron adquiridas de la marca Reactivos Química Meyer (**Tablas 7.1 y 7.2**).

Tabla 7.1: Propiedades Carbonato de Calcio ($CaCO_3$)

Carbonato de calcio	$CaCO_3$
Peso molecular	100.09 <i>g/mol</i>
Apariencia típica	Polvo Blanco
Punto de fusión	825 °C
Solubilidad acuosa	Insoluble

Tabla 7.2: Pureza Carbonato de Calcio ($CaCO_3$)

Elementos	Porcentaje
Ensayo ($CaCO_3$)base seca	$\geq 99.0\%$
Materia insoluble de HCl diluido	0.01 %
Cloruro (Cl)	0.001 %
Fluoruro (F)	0.0015 %
Sulfato (SO_4)	0.01 %
Amonio (NH_4)	0.003 %
Metales pesados (como Pb)	0.001 %
Hierro (Fe)	0.003 %
Bario (Ba)	0.01 %
Magnesio (Mg)	0.02 %
Potasio (K)	0.01 %
Sodio (Na)	0.1 %
Estroncio (Sr)	0.1 %

Para realizar cada una de las pruebas de análisis de potencial zeta (SurPASS), se pesa 1 gramo de carbonato de calcio ($CaCO_3$), para utilizar en el cilindro de muestra del equipo; para las pruebas de ángulo de contacto, se utilizó el método de gota, para determinar el grado de mojabilidad del sistema roca-fluido. Este mismo reactivo de $CaCO_3$ se sometió a un proceso de añejamiento para simular el medio poroso con mojabilidad al aceite.

7.2. Soluciones

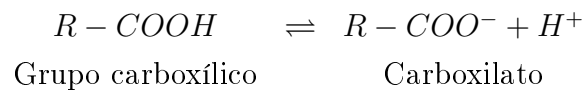
Las soluciones se realizaron con agua Tipo I (especificaciones **Tabla 9.9**). Se emplearon soluciones de cloruro de calcio ($CaCl_2$) (**Tablas 9.10 y 9.11**) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) (**Tablas 9.12 y 9.13**) (**Apéndice B**), para analizar el comportamiento del potencial en calcita limpia y con carboxilatos y los efectos de los iones sulfato (SO_4^{2-}), calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-) determinar su impacto en el cambio de mojabilidad.

7.3. Modelo de aceite (Material Carboxílico)

Con el objetivo de determinar un cambio en la mojabilidad, de aceite al agua, se requirió representar el medio mojado por aceite. Para ello, se realizó un tratamiento al carbonato de calcio ($CaCO_3$), conocido como añejamiento, es decir, impregnar al $CaCO_3$ con los carboxilatos que se encuentran en el crudo (originando la mojabilidad al aceite).

Los ácidos carboxílicos son aquellas cadenas de hidrocarburos que presentan un grupo carboxílico en un extremo ($-COOH$), cuya fórmula general es $R - COOH$, donde la R representa la cadena de carbonos; reciben el nombre de ácidos saturados por presentar enlaces sencillos ($C - C$)(no hay enlaces dobles). Están conformados por una cadena hidrofóbica y una cabeza hidrofílica (grupo carboxílico).

El ion carboxilato es el estado ionizado del grupo carboxílico, es decir, el ion hidrógeno del grupo hidroxilo (OH^-)se separa del oxígeno, debido a la electronegatividad de éste, rompiendo el enlace. El ion carboxilato ($R - COO^-$) posee carga negativa debido al protón (H^+) que perdió.



Se realizó el tratamiento del carbonato de calcio se eligió un ácido carboxílico de cadena 12 (12 átomos de carbono en la cadena principal), para analizar los efectos en cuanto a cambio de mojabilidad. El material carboxílico contenido en el crudo presenta carga negativa y la superficie carbonatada presenta carga positiva, creando la mojabilidad al aceite en la superficie, debido a interacciones iónicas.

En la **Figura 7.1** se muestra la estructura del ácido láurico (12 carbonos).

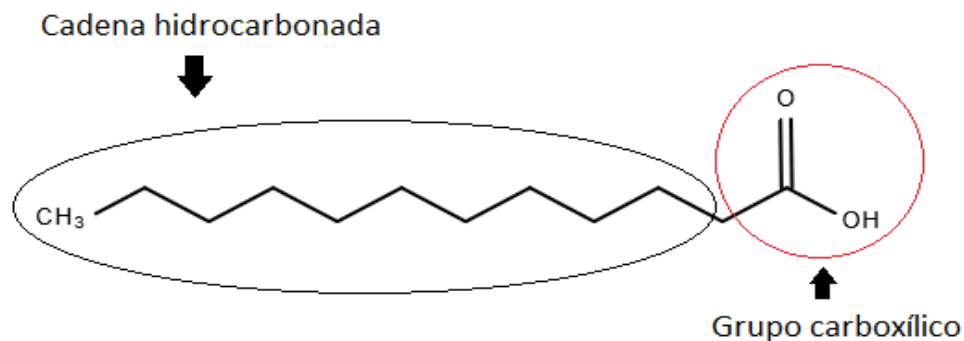


Figura 7.1: Estructura de un ácido saturado

Se preparó una solución de laurato de sodio para el tratamiento del carbonato de calcio, utilizando ácido láurico (**Figura 7.2**), a una concentración de 1.5 % *m/v*, suministrando hidróxido de sodio (*NaOH*), para obtener una solución con un valor de pH 10. Se realizó una mezcla de carbonato de calcio (*CaCO*₃) y laurato de sodio, la cual se dejó en agitación por 72 horas, con la finalidad de asegurar una completa disolución del carbonato de calcio (*CaCO*₃). Posteriormente se dejó reposar, para decantarlo y se realizó un secado de la calcita en un horno con vacío, a una temperatura de 60 °C, para evaporar los restos de agua que pudieran contener.

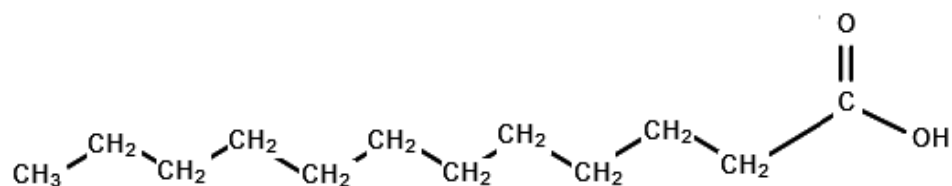


Figura 7.2: Fórmula semidesarrollada del ácido láurico

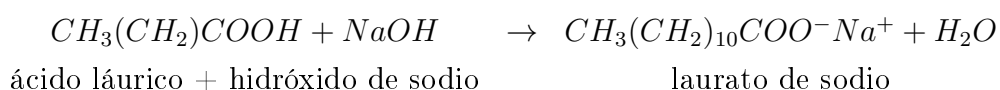
Tabla 7.3: Características del Ácido Láurico (Ácido dodecanoico)

Ácido Láurico	Ácido dodecanoico
Fórmula molecular	$C_{12}H_{24}O_2$
Fórmula semidesarrollada	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Masa molar	200.318 g/mol

Se preparó una solución de laurato de sodio, utilizando Agua Tipo I, a una concentración de 1.5 % m/v , en 500 mL, realizando una mezcla de ácido láurico e hidroxido de sodio ($NaOH$). Se pesaron 7.5 gramos de ácido láurico, y mezcló con Agua tipo I en un vaso de precipitado, y se mantuvo en agitación y en calentamiento (a 30°C) durante todo el proceso para lograr la solubilidad. Se monitoreó el valor de pH durante todo el procedimiento y se fue agregando el hidroxido de sodio en pequeños volúmenes (2.5 mL), con la intención de aumentar su pH a un valor de 10, pero con la precaución de sobrepasar ese valor. Conforme aumenta la concentración de hidroxido de sodio, el valor de pH registrado aumentaba, así como su solubilidad. Al final del proceso, se inyectaron 42.5 mL de hidroxido de sodio, logrando una solución con pH 10. Se deja enfriar para posteriormente aforar la solución en un matraz de 500 mL. La solución de laurato de sodio tiene una apariencia cristalina.

Se muestra la reacción química que se produce con la mezcla del ácido láurico e hidroxido de sodio:

Reacción química



7.4. Equipo de Laboratorio

7.4.1. Surface Potential Analyzer for Solid Samples (SurPASS)

El Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas (Modelo SurPASS, **Surface Potential Analyzer for Solid Samples**) (**Figura 7.3**), permite cuantificar el potencial zeta de muestras sólidas mediante una serie de lecturas en los extremos de una celda cilíndrica. En la celda cilíndrica se compacta la muestra sólida, en éste caso carbonato de calcio ($CaCO_3$), simulando el medio poroso que se analizará. Se hace fluir una solución, mediante una serie de pasos de inyección, a través de una muestra sólida (medio poroso) a distintas presiones, generando un potencial de corriente, el cual se mide para obtener el potencial zeta.



Figura 7.3: Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas (SurPASS)

El equipo realiza la medición del potencial de corriente (streaming potential) y streaming current en el extremo de la celda cilíndrica, donde se coloca la superficie a analizar. Mediante una diferencia de presión, se hace fluir la solución que se desea y analizar mediante el programa de cómputo **Attract 2.1** las variaciones de las propiedades de la interfase sólido-líquido.

En la **Figura 7.4**, se observan los componentes del equipo analizador de potencial para muestras sólidas: válvulas que permite la entrada de la solución (**A**), jeringas que realizan la inyección (**B**), electrodos (**C**), celda de medición (**D**), electrodo para medición de pH (**E**) y medidor de conductividad (**F**).

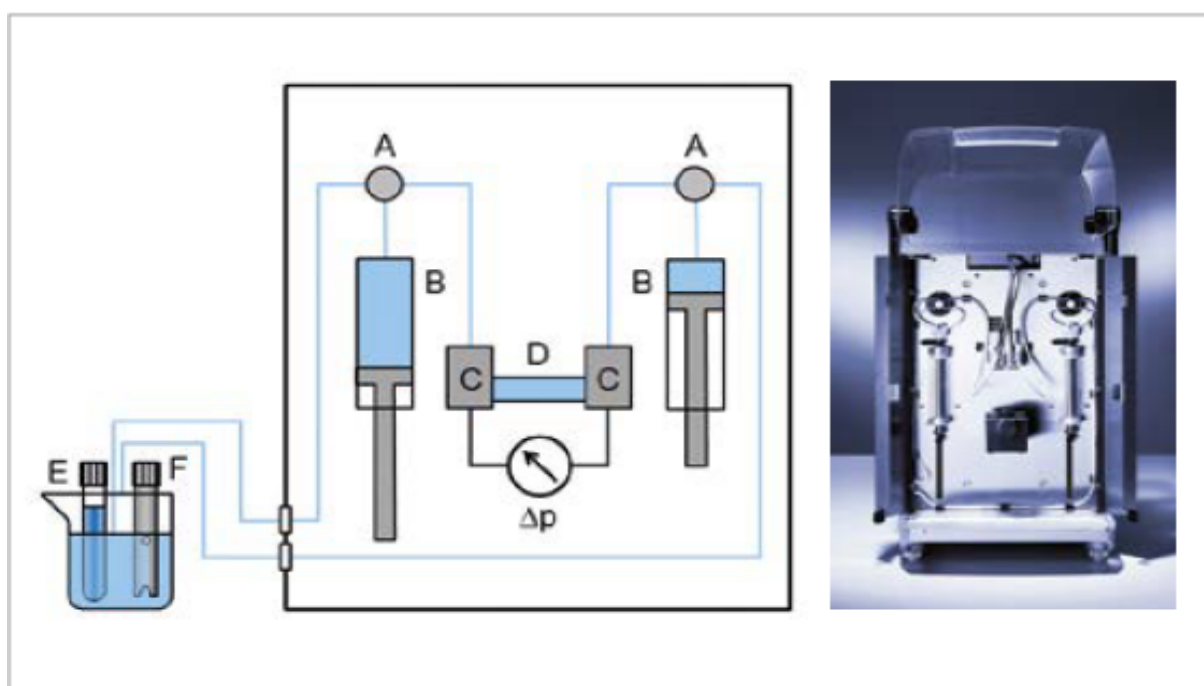


Figura 7.4: Componentes del equipo de laboratorio SurPASS (Luxbacher, 2014)

7.4.2. Equipo ángulo de contacto

Para la medición de ángulo de contacto en la roca, se emplea el método de la gota, utilizando un goniómetro (**Figura 7.5**).

Equipo de laboratorio:

- Bala de aceite
- Bala de presión de confinamiento del medio
- Fluido para el medio de la celda
- Muestra de roca
- Laurato de sodio
- Solución de Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)
- Solución de Cloruro de calcio ($CaCl_2$)
- Software OCA & PCA para medición de ángulo de contacto

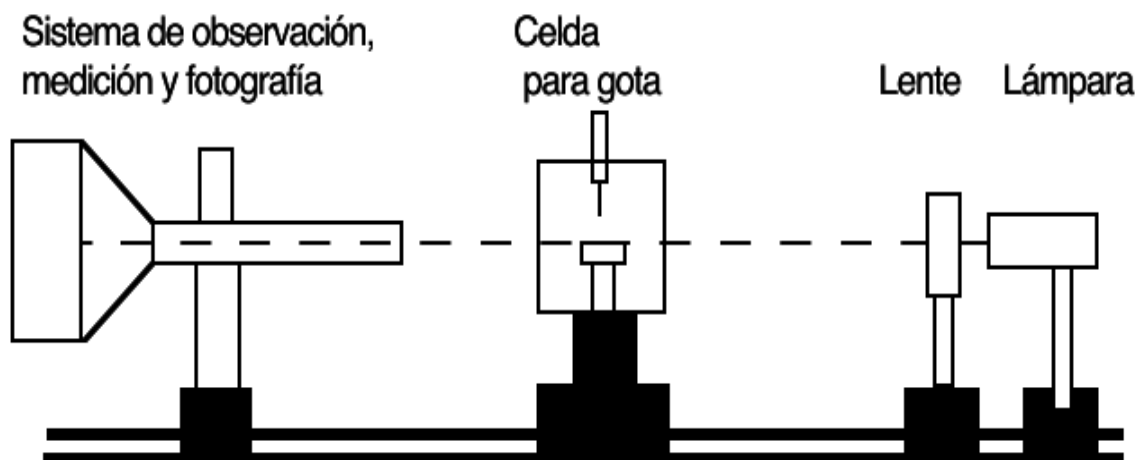


Figura 7.5: Representación de equipo de laboratorio para la medición de ángulo de contacto

7.5. Técnica de medición de Potencial Zeta

Se coloca un medio capilar entre 2 superficies sólidas, y se hace fluir una solución a través de ésta mediante una diferencia de presión. El medio capilar puede ser tanto de forma irregular (partículas finas) como de forma regular (superficie plana). Cuando el fluido entra en contacto con el material sólido (superficie), se genera una carga superficial debido a la presencia de iones en el fluido (**Figura 7.6 a**). Cuando el fluido fluye a través del medio, se forma fuerzas que actúan en los iones de la superficie, compensando la carga superficial, provocando el movimiento de los iones en la dirección del flujo (**Figura 7.6 b**).

La separación de cargas en el medio durante el flujo del fluido, creado por una diferencia de presión, permite la medición del potencial eléctrico, en los electrodos colocados en los extremos del capilar (resistencia). La separación de cargas crea una fuerza eléctrica que contrarresta el flujo. La separación de carga neta conduce a una diferencia de potencial eléctrico (**Figura 7.6 c**).

El movimiento de iones provocado por el flujo del fluido en el medio capilar, crea una corriente eléctrica, la cual es medida por un electrodo que se encuentra en el extremo (**Figura 7.6 d**).

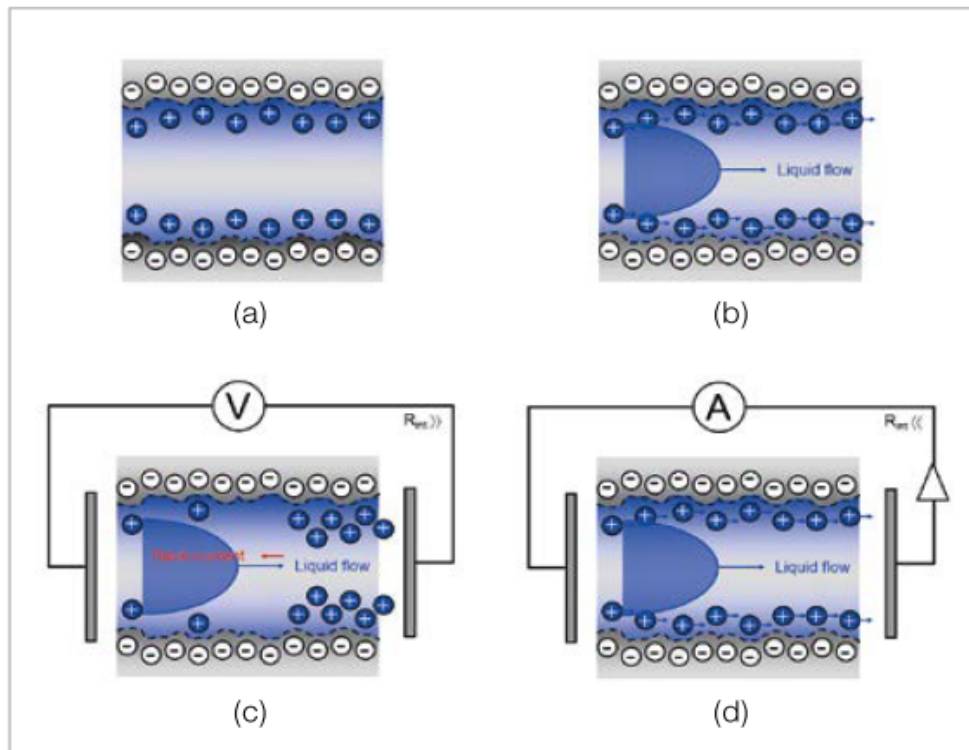


Figura 7.6: Figura esquemática cálculo de streaming potential y streaming current (Luxbacher, 2014)

Estos parámetros de medición depende en cierta medida de las siguientes condiciones:

- Fuerza iónica
- Tamaño de canal de flujo
- Volumen de flujo

Para la medición de diferencia de potencial (streaming potential) o corriente eléctrica (streaming current) es necesario cierto tiempo para lograr el equilibrio para:

- la formación de la doble capa eléctrica en la interfase
- la generación y medición de diferencia de potencial (streaming potential) o corriente eléctrica (streaming current)
- análisis de la carga superficial debida a cualquier cambio que se presente en la solución

Es importante lograr el equilibrio debido a que los procesos de formación de carga superficial por disociación o protonación de grupos funcionales son demasiado lentos. La separación de cargas, y por lo tanto la corriente eléctrica (streaming current) y diferencia de potencial (streaming potential) dependen de la interfase sólido-líquido, determinada por el tamaño del capilar y el gasto de flujo de la solución acuosa. Entre mayor gasto de flujo, mayor será la magnitud de la diferencia de potencial (streaming potential) y la corriente eléctrica (streaming current).

La geometría del capilar afecta la medición de la diferencia de potencial (streaming potential) y la corriente eléctrica (streaming current). El potencial de corriente (streaming potential) está relacionado con la conductividad del electrolito para el cálculo de la medición del potencial zeta, es independiente de la geometría del medio sólido, por lo que no es afectado por las dimensiones del medio. La corriente eléctrica (streaming current) se relaciona al medio sólido, cambiando con el tamaño del capilar, especialmente con las dimensiones donde tendrá lugar el flujo del fluido.

7.6. Medición del Potencial Zeta

Los objetos sólidos en contacto con una solución presentan una carga eléctrica, por lo que ocurre una distribución iónica en la superficie. Pasando un fluido a través de una superficie, provoca un movimiento de iones, creando una diferencia de potencial. El equipo de laboratorio mide el potencial zeta cuando un fluido entra en contacto con un sólido.

Se hace circular una solución a través de una celda de cristal (la cual contiene el medio poroso), mediante una diferencia de presión y se mide el potencial de corriente. El programa de cómputo **Attract 2.1** registra las mediciones de potencial de corriente, temperatura, pH, conductividad, presión y gasto de flujo. La carga superficial de la interfase agua/sólido determina las interacciones electrostáticas entre el medio sólido y los componentes disueltos en el fluido de inyección.

Material

- Equipo de laboratorio Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas (SurPASS)
- Celda cilíndrica de borosilicato, discos sostenedores (4), filtros de $25\ \mu m$
- Vaso de precipitado de 500 ml
- Matraz aforado de 250 ml
- Balanza analítica
- Espátulas
- Parrilla de agitación
- Agitador magnético
- Carbonato de calcio ($CaCO_3$)

Para realizar la medición del potencial zeta a través del equipo de laboratorio es necesario acondicionar los materiales que se requerirán, esto incluye limpieza del equipo y material de laboratorio. A continuación se describe a detalle los pasos para llevar a cabo las pruebas experimentales:

- Se realiza la limpieza del equipo de laboratorio. se hace circular a través de él agua desionizada, con la finalidad de remover impurezas que pudiera contener de pruebas anteriores. El monitoreo de la conductividad del agua desionizada nos indica la limpieza del equipo. Al registrar mediciones de conductividad de alrededor de $0.10-0.13 \text{ [mS/m]}$ indica que el equipo se encuentra limpio, ya que mide la conductividad del agua desionizada con la que se hizo la limpieza. De igual forma, se lava con agua desionizada y se seca con aire el material restante: espátula, agitador, vasos de precipitado, cilindro de cristal, rodillo, filtros (2), discos sostenedores (4) (**Figura 7.7** y **Figura 7.8**).



Figura 7.7: Filtros de $25 \mu\text{m}$, discos sostenedores



Figura 7.8: Celda cilíndrica de borosilicato

- Se prepara agua de equilibrio en un vaso de precipitado de 500 ml (**Figura 7.9**). Se pesa 0.6 gramos de carbonato de calcio ($CaCO_3$), se llena con agua desionizada el vaso de precipitado, se tapa (para evitar que se contamine) y se agita por 20 minutos; se deja reposar, se decanta y se encuentra lista para ser el fluido de inyección junto con las soluciones.

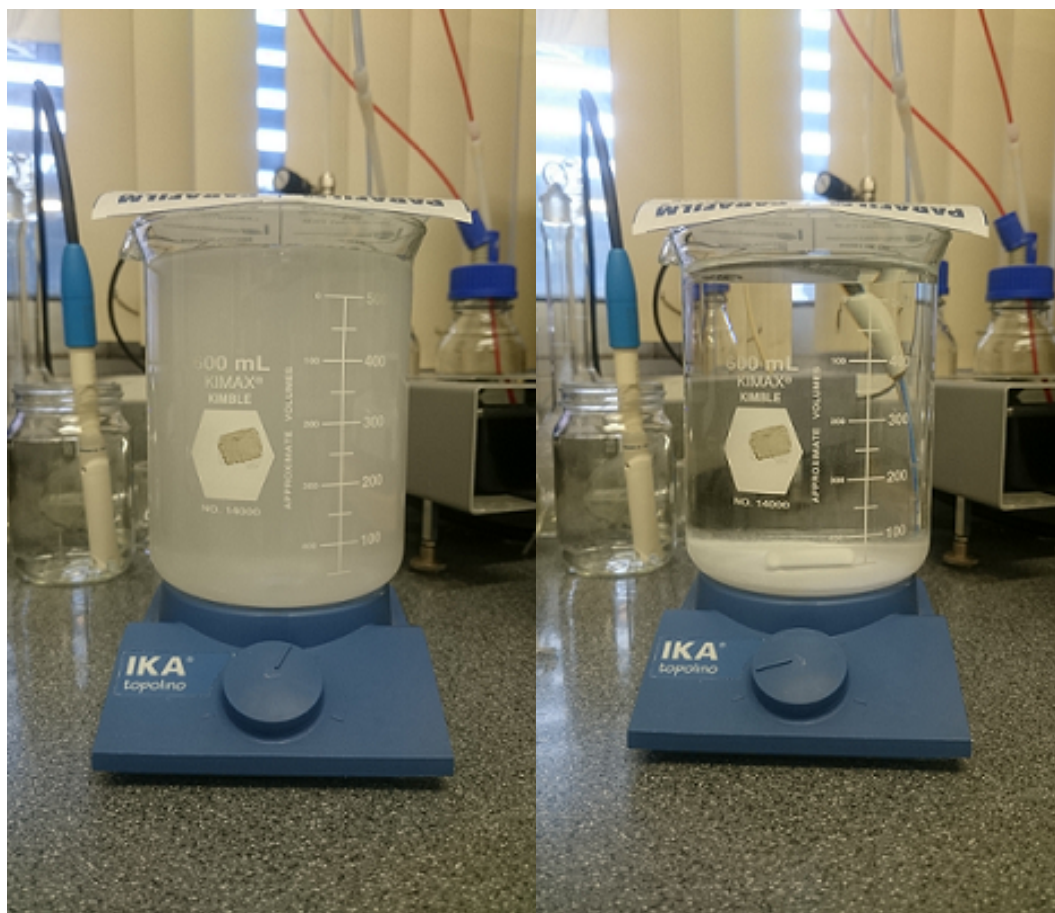


Figura 7.9: Preparación de agua de equilibrio

- Se preparan las soluciones que se utilizarán como fluido de inyección. El volumen inicial de las soluciones de inyección se encuentran conectadas a las unidades de titulación, que mediante una programación se indica los volúmenes a inyectar en series de pasos.

- El programa de cómputo **Attract 2.1** permite la medición del potencial de corriente (streaming potential). Se inicia el programa y se selecciona la técnica de medición (**Figura 7.10**).

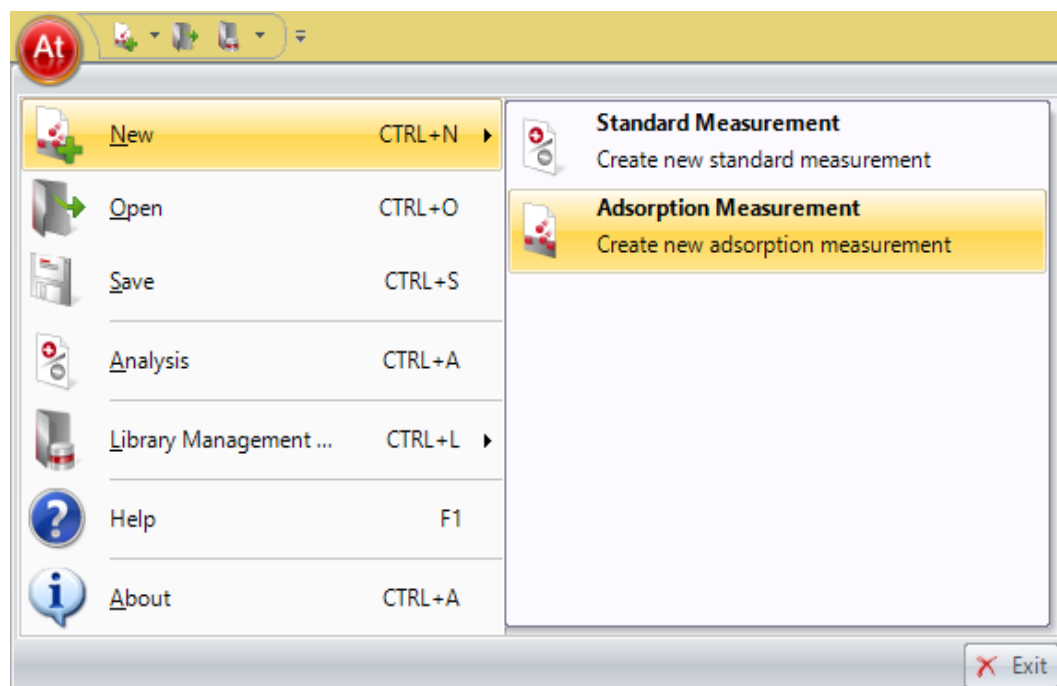



Figura 7.10: Selección de técnica de medición

- Se programan las etapas de inyección, la unidad de titulación que se utilizará y los volúmenes de inyección que realizará el equipo. La inyección de la solución puede ser programa para ser realizada cada cierto periodo de tiempo o por volumen (**Figura 7.11**).
- Los filtros de $25 \mu\text{m}$ se colocan entre 2 discos sostenedores que mantendrán compactado al carbonato de calcio. Se pesa 1 gramo de carbonato de calcio (CaCO_3) y se coloca en el cilindro de cristal y se utiliza el rodillo para su compactamiento (**Figura 7.12**). El CaCO_3 compactado forma un pequeño tapón que sirve como medio poroso, en el cual se analizará el potencial de corriente cuando esté en contacto con la solución.

 **A_2016_01_20_112029**

General Info

Measurement Program with Streaming Potential

	Titration Source	Solute	Concentrat [g/l]	Titration V [ml]	Measuring Step Parameter Set
1	None		0	0	A_P300U_T300_1A
2	None		0	0	A_P300U_T300_1C
3	None		0	0	A_P300U_T6000_1C
4	TU1	HCl(aq)	11.85	0.1	A_P300U_V310_1A
5	TU1	HCl(aq)	11.85	0.1	A_P300U_V310_1A
6	TU1	HCl(aq)	11.85	0.1	A_P300U_V310_1A
7	TU1	HCl(aq)	11.85	0.2	A_P300U_V310_1A
8	TU1	HCl(aq)	11.85	0.2	A_P300U_V310_1A
9	TU1	HCl(aq)	11.85	0.3	A_P300U_V310_1A
10	TU1	HCl(aq)	11.85	0.5	A_P300U_V310_1A
11	TU1	HCl(aq)	11.85	0.5	A_P300U_V310_1A
12	TU1	HCl(aq)	11.85	0.5	A_P300U_V310_1A
13	TU1	HCl(aq)	11.85	0.5	A_P300U_V310_1A
14	TU1	HCl(aq)	11.85	0.5	A_P300U_V310_1A
15	TU1	HCl(aq)	11.85	0.5	A_P300U_V310_1A
16	TU1	HCl(aq)	11.85	0.5	A_P300U_V310_1A
17	TU1	HCl(aq)	11.85	0.5	A_P300U_V310_1A
18	TU1	HCl(aq)	11.85	0.5	A_P300U_V310_1A
19	TU1	HCl(aq)	11.85	0.5	A_P300U_V310_1A

APT_2016_10_19_020903

Device Control

Figura 7.11: Programación de etapas de inyección en el equipo SurPASS



Figura 7.12: Calcita empacada dentro de la celda

- Se coloca la solución en el vaso de la unidad de titulación, se realiza un lavado de las mangueras de la unidad de titulación con la solución que se utilizará (**Figura 7.13**).
- La celda cilíndrica del equipo es desmontable, se coloca, se ajusta y se coloca en posición vertical (**Figura 7.14**).
- Se hace pasar un flujo de nitrógeno al agua de equilibrio por 15 minutos, con la finalidad de disolver el dióxido de carbono (CO_2) presente en la solución.
- Se verifica que el agua de inyección tenga una conductividad de 17-18 [mS/m], agregando 166 mililitros de cloruro de potasio (KCl).
- Se corroboran los volúmenes de inyección y se realiza la medición.

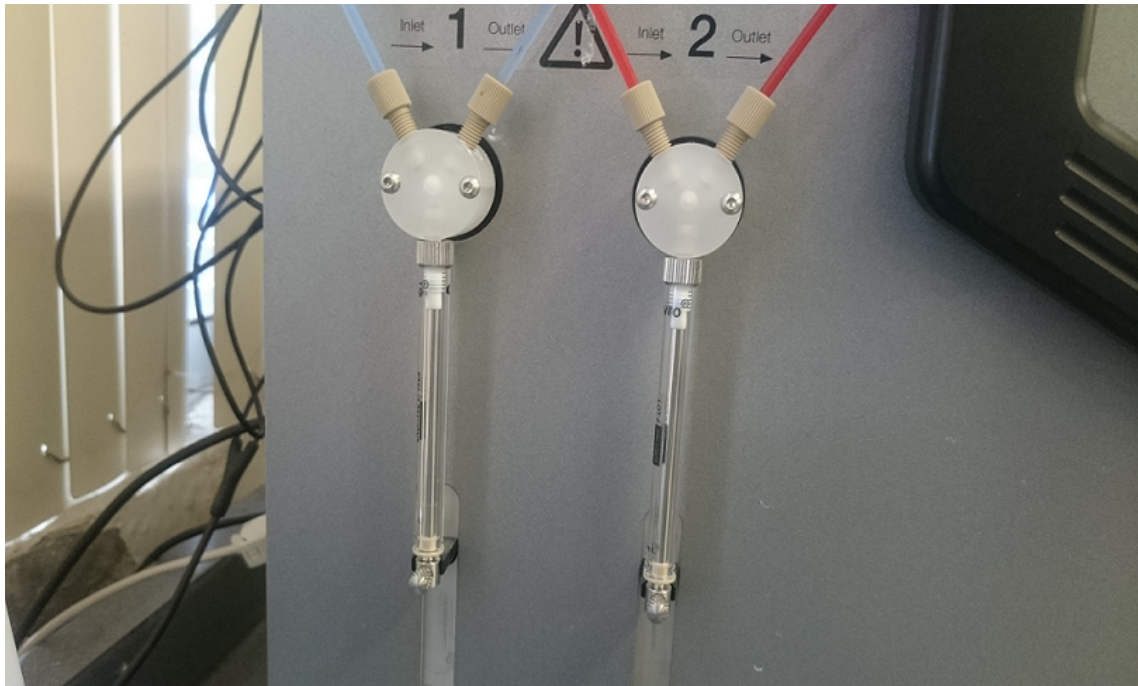


Figura 7.13: Unidades de titulación

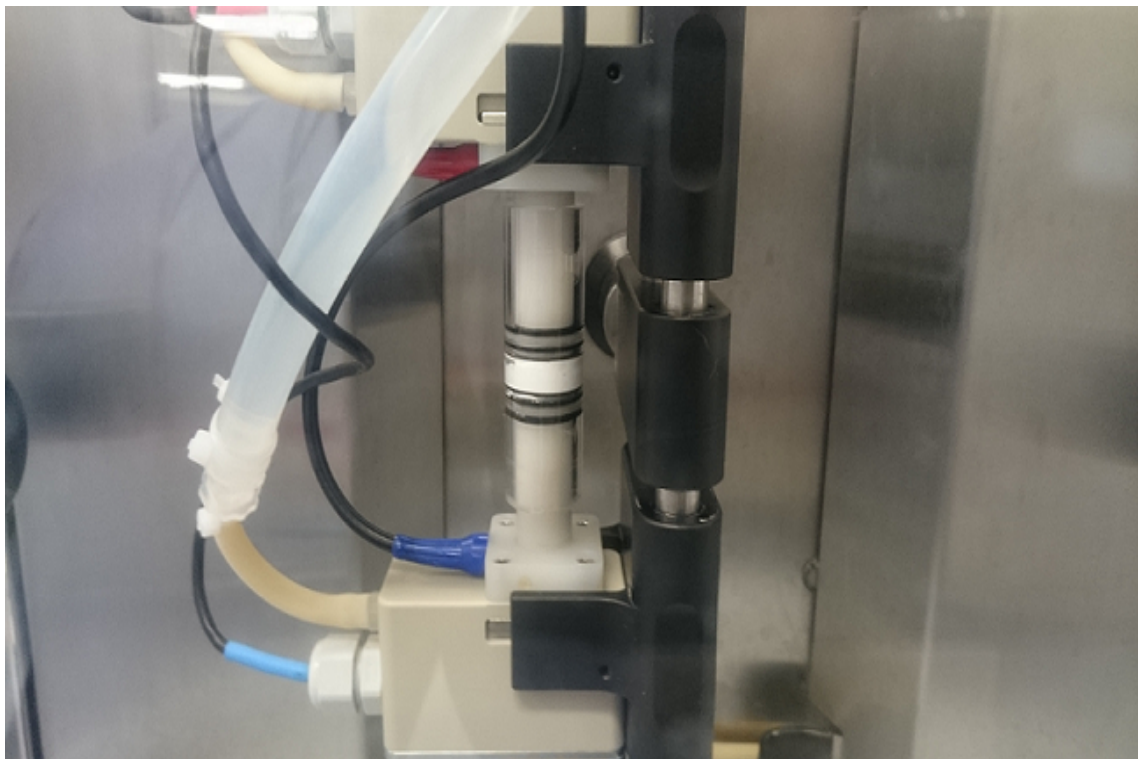


Figura 7.14: Ajuste de celda en el equipo

El equipo genera una diferencia de presión a la entrada y salida para hacer circular la solución a través del medio poroso, lo que provoca que exista una interacción entre los iones presentes en el fluido y los iones que se encuentran en la superficie del medio poroso. Esa interacción es medida por 2 electrodos que se encuentran en los extremos del equipo, registrando la diferencia de potencial.

En la **Figura 7.15** se muestra un esquema del proceso de medición por el programa **Attract 2.1** del Analizador de potencial de superficies. Se observa en el esquema cómo es que en los extremos se realiza la medición del potencial de corriente [mV] mediante 2 electrodos, así como la diferencia de presión [$mbar$] que permite el flujo y el gasto [ml/min]. Las mediciones de pH, temperatura [$^{\circ}C$] y conductividad [mS/m], se realiza directamente de la solución con los medidores correspondientes.

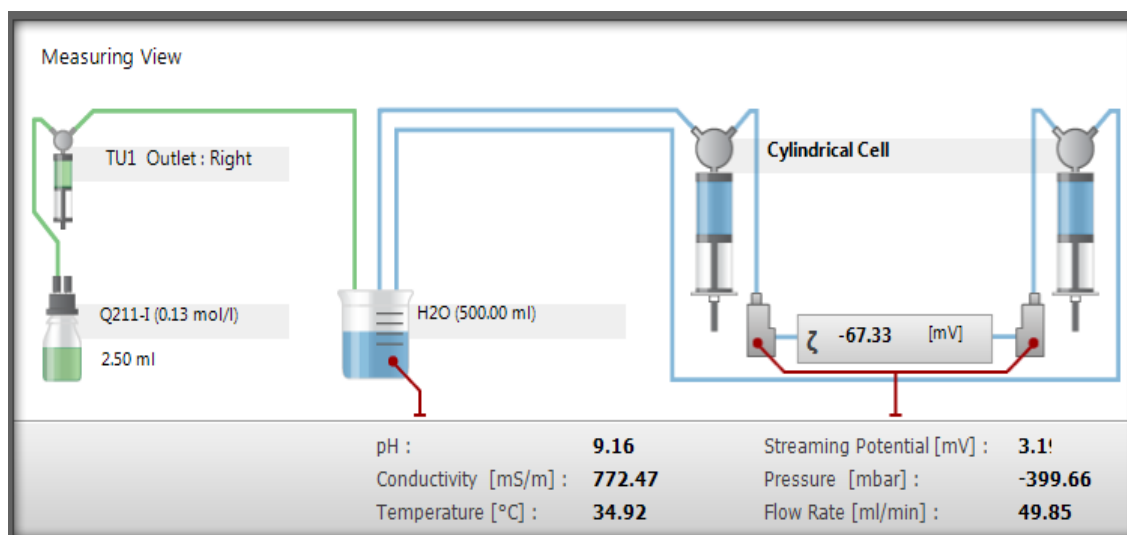


Figura 7.15: Esquema de medición SurPASS del programa Attract 2.1

El equipo analiza el potencial de corriente crea una diferencia de presión para hacer fluir la solución a través de un medio poroso, registrando la carga eléctrica en dirección del flujo que se presenta por la interacción de los iones presentes en la fase acuosa como en el sólido. Se realiza la medición del potencial de corriente por medio de electrodos, localizados en los extremos de la celda de medición. Las unidades de titulación del equipo de medición, se programan, agregando los volúmenes de solución programados, registrando en cada etapa de titulación las variaciones de streaming potential, presión (mide la diferencia de presión), gasto de flujo, pH, conductividad y se calcula el potencial zeta (**Figura 7.16**).

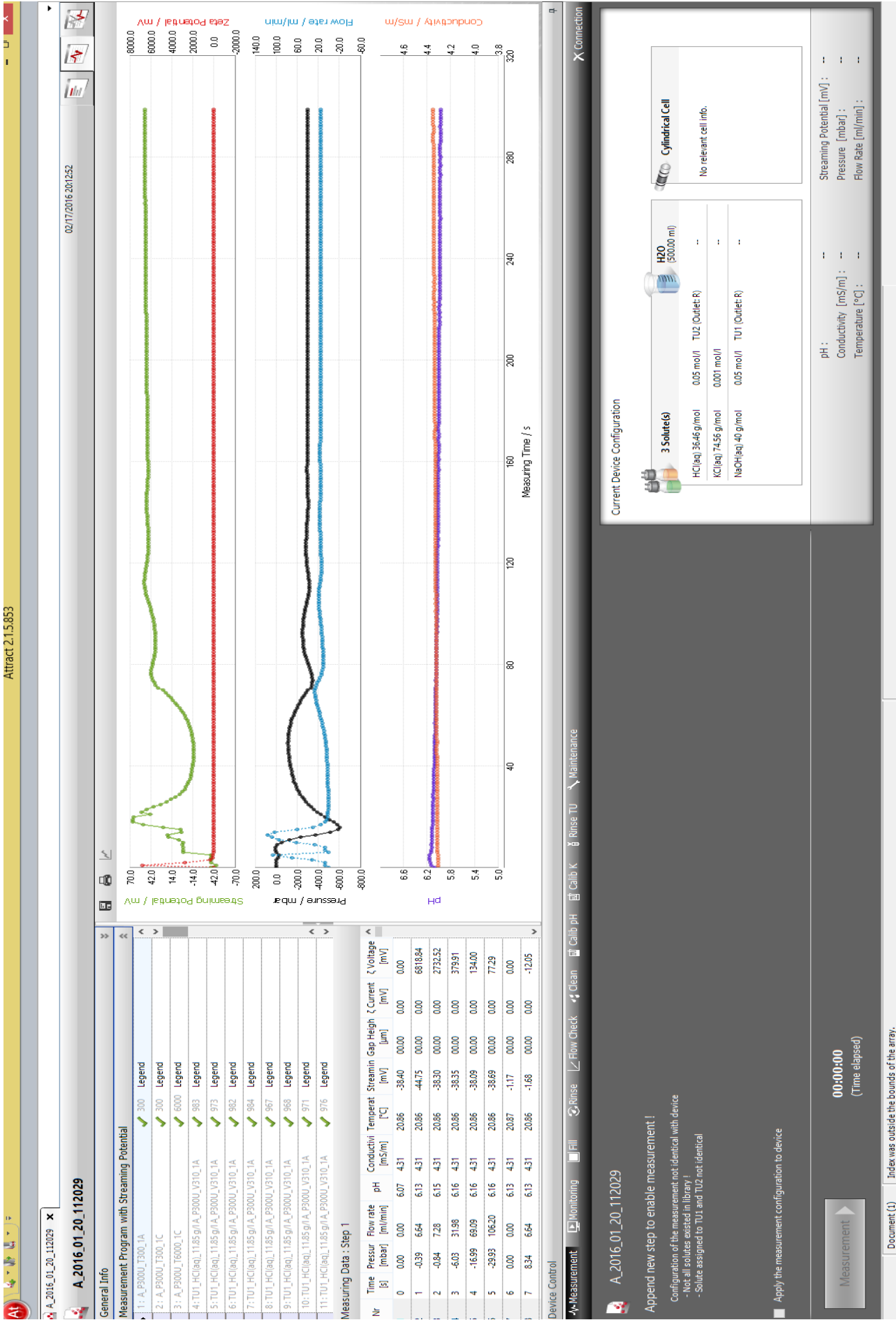


Figura 7.16: Impresión de pantalla del programa Attract 2.1

7.7. Ángulo de contacto

Uno de los criterios para determinar el grado de mojabilidad de una superficie sólida es mediante al ángulo de contacto. El equipo de laboratorio mide el ángulo de contacto que una gota de fluido con una superficie sólida, para determinar el grado de mojabilidad del sistema roca-fluido. Se utiliza éste criterio de cambio de mojabilidad con el objetivo de cuantificar el grado de mojabilidad de la roca después de la inyección de las soluciones.

Se utilizaron soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$) para analizar el cambio de mojabilidad en superficies carbonatadas mojadas al aceite. Se realizó un tratamiento a la roca carbonatada para que fuera mojable al aceite, utilizando laurato de sodio. Posteriormente se lava la roca con las soluciones, para cambiar nuevamente las propiedades de la roca y se mide el ángulo de contacto para determinar la mojabilidad de la roca. A continuación se describe el proceso realizado:

- Se tiene una muestra pequeña de caliza (0.3 cm x 0.7cm x 1.3 cm), la cual será tratada con laurato de sodio para cambiar su mojabilidad al aceite.
- Se deja la roca remojando en un vaso de precipitado, en una solución de laurato de sodio durante 72 horas, con la intención de que el material carboxílico quede impregnado en la roca. De ésta manera, se logra que la roca sea mojable al aceite .
- Se seca la roca, se coloca en el equipo para medir el ángulo de contacto. Se utiliza decano para medir el ángulo de contacto en la roca.
- Se enciende el equipo de cómputo OCA & PCA para la medición de ángulo de contacto. se coloca la muestra de roca en el pistón, dentro de la celda.
- Se purga el equipo y se presurizan las líneas. Se llena el ambiente de la celda con la bomba (Bala con Agua tipo I). Se enciende el controlador de temperatura y se controla la presión hasta que se estabilice.
- Se inicia con la dosificación de la gota en el sistema; se abre la válvula y se dosifica a $0.5 \mu L/s$, hasta que se forme la gota.
- Una vez creada la gota (n-decano), se cierra la válvula. si la gota no ha caído sobre la muestra, se acerca el pistón para que la gota se pegue a la roca.
- Se mide el ángulo de contacto con el software SCA20-Software OCA & PCA, y se deja reposar durante 12 horas. Durante ese tiempo, se mide la variación del ángulo de contacto, tomando una foto de la roca (**Figura 7.17**).

- Posteriormente se seca la roca y se deja remojando con el fluido de inyección (Na_2SO_4 , $CaCl_2$) durante 72 horas. De ésta manera, damos tiempo a la solución remover el material carboxílico previamente adsorbido.
- Se repite el procedimiento, se coloca la muestra en la celda, se forma la gota y se mide el ángulo de contacto. El equipo mide ángulo de contacto por la derecha y por la izquierda.

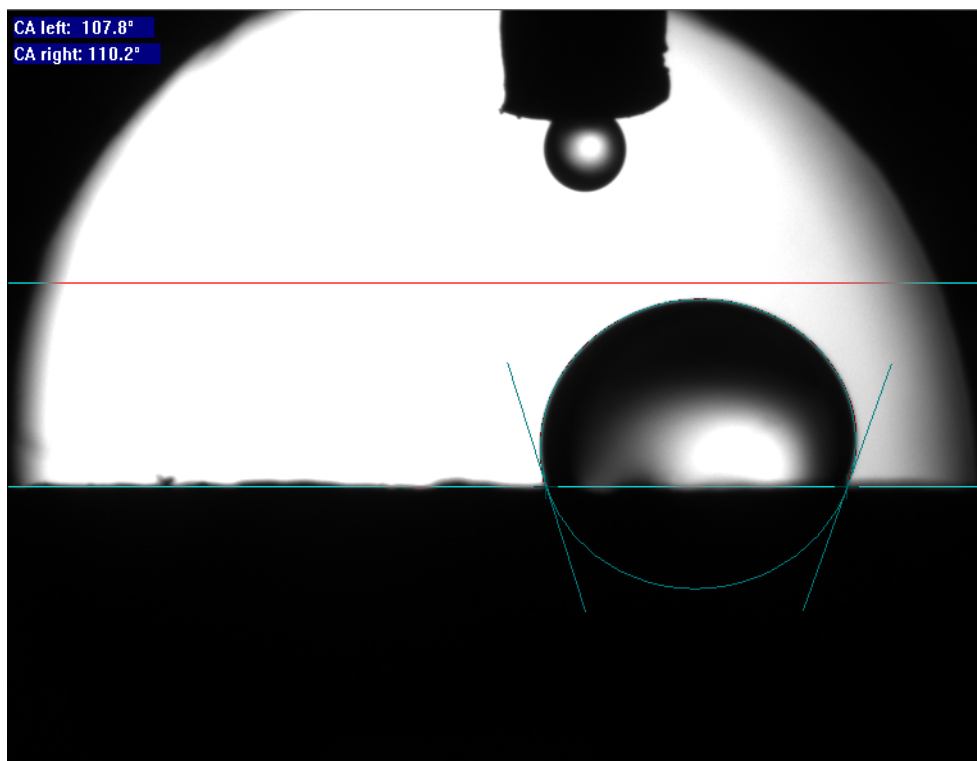


Figura 7.17: Prueba de medición de ángulo de contacto por método de gota

Los dos tratamientos que se realizan en la muestra, (primero con carboxilatos y después con el fluido de inyección) tienen la finalidad de modificar la mojabilidad. Con el tratamiento con laurato de sodio, la muestra se vuelve mojable al aceite, por los carboxilatos impregnados. Posteriormente, con la muestra remojándose en la solución (Na_2SO_4 , $CaCl_2$), se efectúan procesos de desorción y adsorción, que únicamente podemos cuantificar mediante la técnica de ángulo de contacto. Se inyecta n-decano (**Apéndice B**) con el propósito de saber qué tanto cambió la mojabilidad de la muestra debido al contacto de las soluciones.

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se realizaron pruebas de medición de potencial zeta y pruebas de ángulo de contacto, con soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$) a diferentes concentraciones, con la finalidad de observar el impacto de los iones en la superficie carbonatada limpia y en presencia de carboxilatos y analizar el cambio en la mojabilidad. Con el objetivo de conocer el error experimental, las lecturas de potencial zeta medidas en laboratorio son comparadas con el cálculo del potencial zeta mediante la ecuación de **Helmholtz-Smoluchowski**.

La mojabilidad se relaciona con las propiedades eléctricas de la interfase sólido-fluido. El potencial zeta describe potencial eléctrico de esa interfase, considerando las cargas del sólido, en éste caso, calcita ($CaCO_3$) y calcita añejada (presencia de carboxilatos). La manifestación de carga superficial se debe a la adsorción de iones presentes en el medio; la adsorción de carboxilatos hacen que la roca sea mojabable al aceite, y es posible analizar la carga eléctrica cuando se encuentra en contacto con una solución cuya composición iónica ha sido diseñada para efectuar un cambio en la mojabilidad.

Un cambio de mojabilidad (de ser mojabable al aceite a mojabable por agua) se puede considerar como un método para incrementar la recuperación de hidrocarburos. La mojabilidad en los carbonatos se relaciona a interacciones iónicas entre los carboxilatos presentes en el crudo y la carga superficial de la roca, por lo que el estudio del potencial zeta es un parámetro que permite analizar las cargas eléctricas que originan cierto tipo de mojabilidad. El cambio de mojabilidad se debe a la adsorción de iones en la superficie, como consecuencia de interacciones iónicas en la interfase sólido-fluido.

Se realizaron pruebas en calcita limpia con la finalidad de verificar si existe un cambio en la carga superficial de la roca, y de ese modo conocer el impacto de las soluciones; de igual modo, se realizaron pruebas en calcita añejada (mojabable al aceite). Se busca relacionar las lecturas de potencial zeta con el cambio de mojabilidad, utilizando el criterio de ángulo de contacto para determinar el cambio de mojabilidad.

Bajo la consideración de que las superficies carbonatadas presentan una carga superficial positiva, debido a los cationes (Ca^{2+}) presentes en ella, se analiza si es posible alterar la carga superficial con la inyección de soluciones con cierta composición iónica.

Cuando una solución está en contacto con una superficie, los iones presentes interactúan con los iones que se encuentran en la superficie, con lo que se espera una alteración en la carga superficial debido a la adsorción y/o reacción entre los grupos funcionales con la solución acuosa. Se realizaron pruebas en calcita limpia (grado pureza 99 %) y calcita con carboxilatos para verificar si la carga superficial se modificaba con la presencia de iones sulfato (SO_4^{2-}), calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-).

La **Figura 8.1** muestra la lectura de potencial zeta, medida por el equipo Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas, en función de la concentración de sulfato de sodio (Na_2SO_4). Se observa que al incrementarse la concentración de sulfato de sodio, se modifica la carga superficial, teniendo un potencial zeta cada vez más negativo. Lo anterior sugiere que los iones sulfato (SO_4^{2-}), se adsorben en la superficie carbonatada de carga positiva, modificando la carga superficial de roca. A baja concentración, se aprecia la carga eléctrica positiva de la calcita limpia, pero al incrementarse la concentración y adsorción de los iones sulfato, se observa que la carga superficial se vuelve más negativa. Con esto se demuestra que es posible cambiar la carga superficial de la calcita; los iones sulfato se absorben sobre la superficie carbonatada positiva. Al incrementarse la concentración de iones sulfato, la carga superficial se incrementa negativamente.

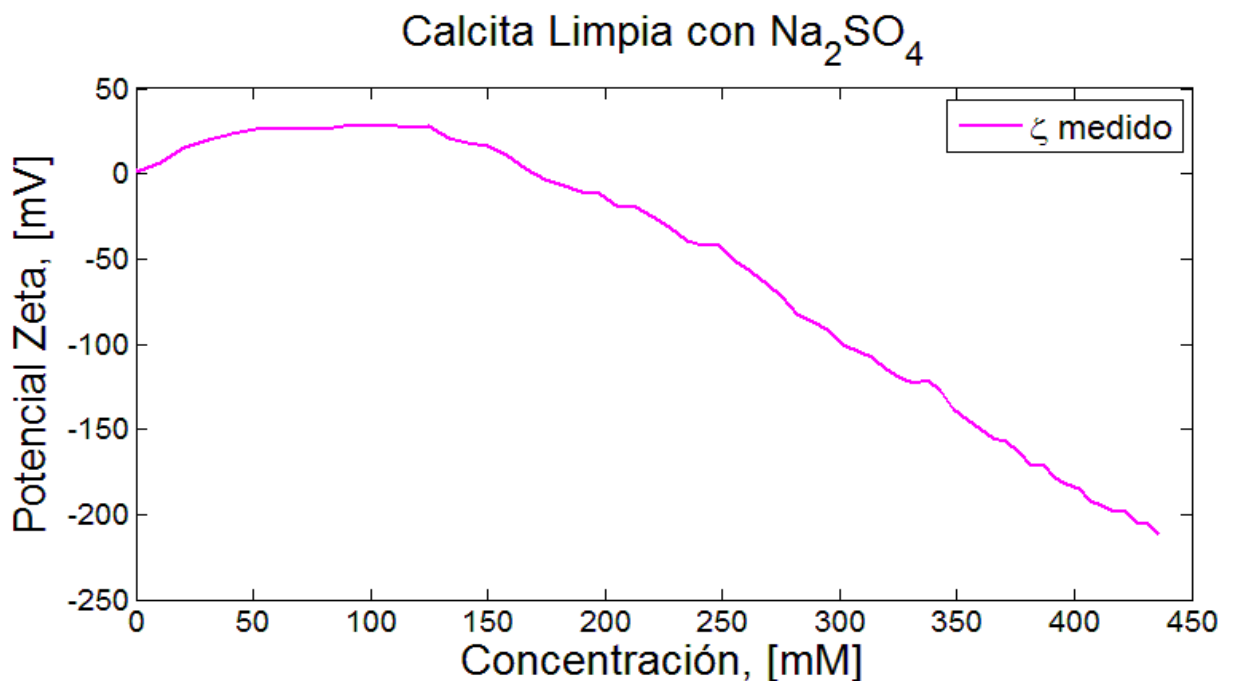


Figura 8.1: Lectura de potencial zeta en calcita limpia con inyección de Na_2SO_4

La importancia de esto, sugiere que si es posible una adsorción sobre una superficie limpia, en el caso de que exista un material adsorbido previamente sobre la superficie, la interacción de los iones en solución pueden provocar una desorción. Esto dependerá de los iones que interactúen en la interfase.

La **Figura 8.2** muestra el cálculo de potencial zeta para una muestra de calcita limpia, empleando la ecuación de **Helmholtz-Smoluchowski**.

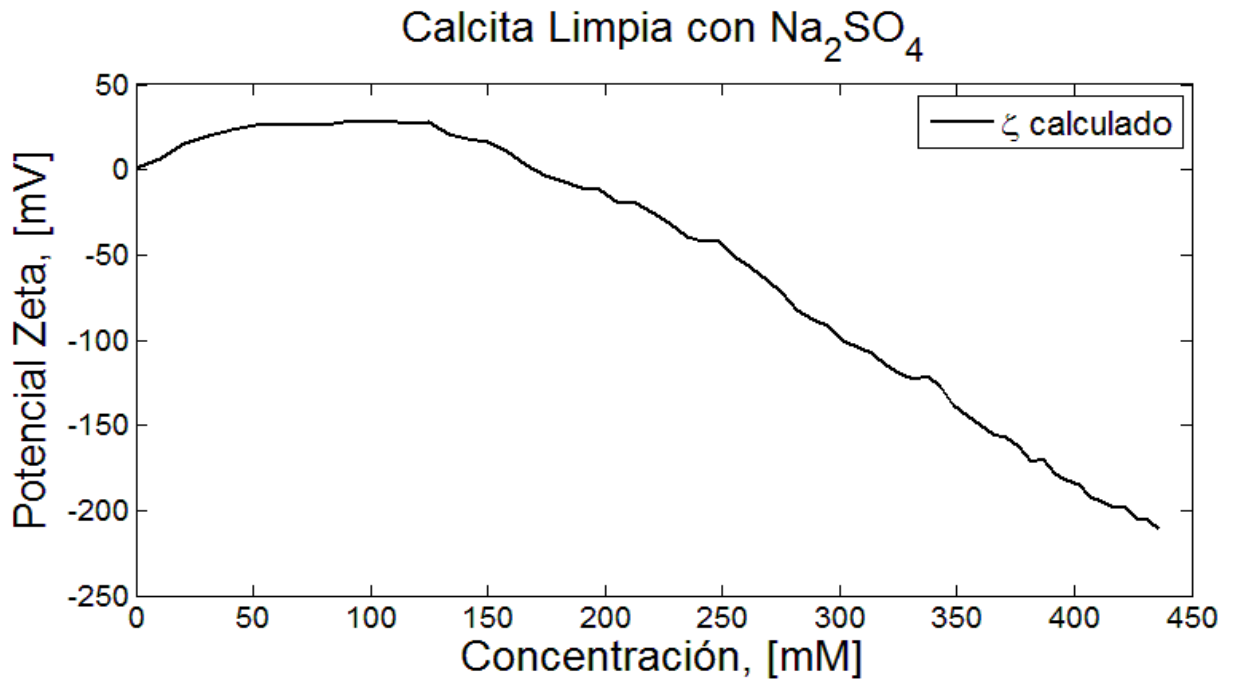
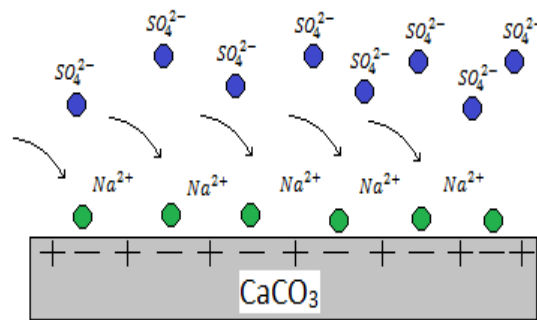
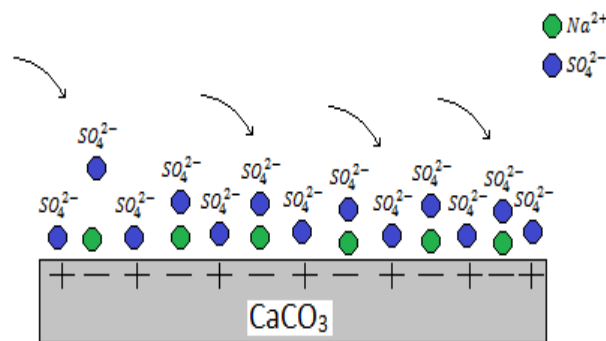


Figura 8.2: Cálculo de potencial zeta en calcita limpia

El cambio de carga superficial se debe a la adsorción de iones sulfato sobre la superficie carbonatada positiva. Al incrementarse la concentración de iones sulfato, la carga superficial se incrementa negativamente. En la **Figura 8.3** se muestra el posible efecto y acomodo iónico por parte de los iones sulfato y sodio, basado en las lecturas de potencial zeta; a bajas concentraciones, los primeros en actuar son los iones sodio, provocando lecturas de potencial zeta con valores positivos, al aumentar la concentración, los iones sulfato se absorben sobre los iones sodio y sobre aquellos sitios que aún no se encuentren saturados, mostrando lecturas de potencial zeta negativas.



a)



b)

Figura 8.3: Esquema de cambio de carga superficial por acción de iones sulfato (SO_4^{2-}) y sodio (Na^+)

Se observa la lectura de potencial zeta obtenida analíticamente, muestra un comportamiento muy similar al que se obtuvo en laboratorio (**Figura 8.4**). Ambas gráficas se ajustan perfectamente, teniendo un error experimental muy bajo.

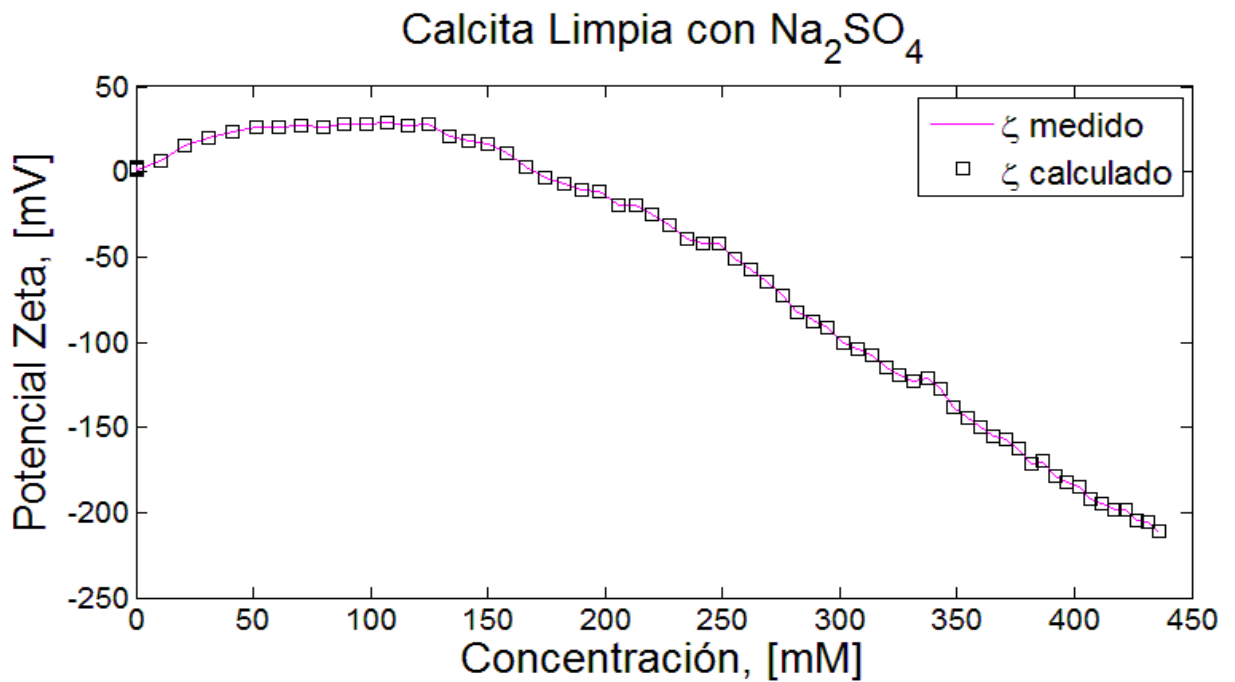


Figura 8.4: Comparación de potencial zeta medido vs potencial zeta calculado

Se analizó la lectura de potencial zeta en calcita añejada, con inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4). En la **Figura 8.5** se observa que a bajas concentraciones, donde la interacción con los iones sulfato aún no ha iniciado, la carga superficial negativa de la calcita añejada. Esto se debe a la presencia de carboxilatos en la calcita, que simulan el medio poroso mojado por aceite.

La lectura de potencial zeta siempre es negativa, debido a la presencia de carboxilatos en la calcita y por la presencia de iones sulfato al incrementarse la concentración. Se observa que a altas concentraciones, la lectura de potencial zeta se estabiliza, debido a desorción de carboxilatos de la superficie. La aparente estabilidad (meseta) en la lectura del potencial zeta a altas concentraciones (mayores a 400 mM), indica una saturación de la superficie por la solución.

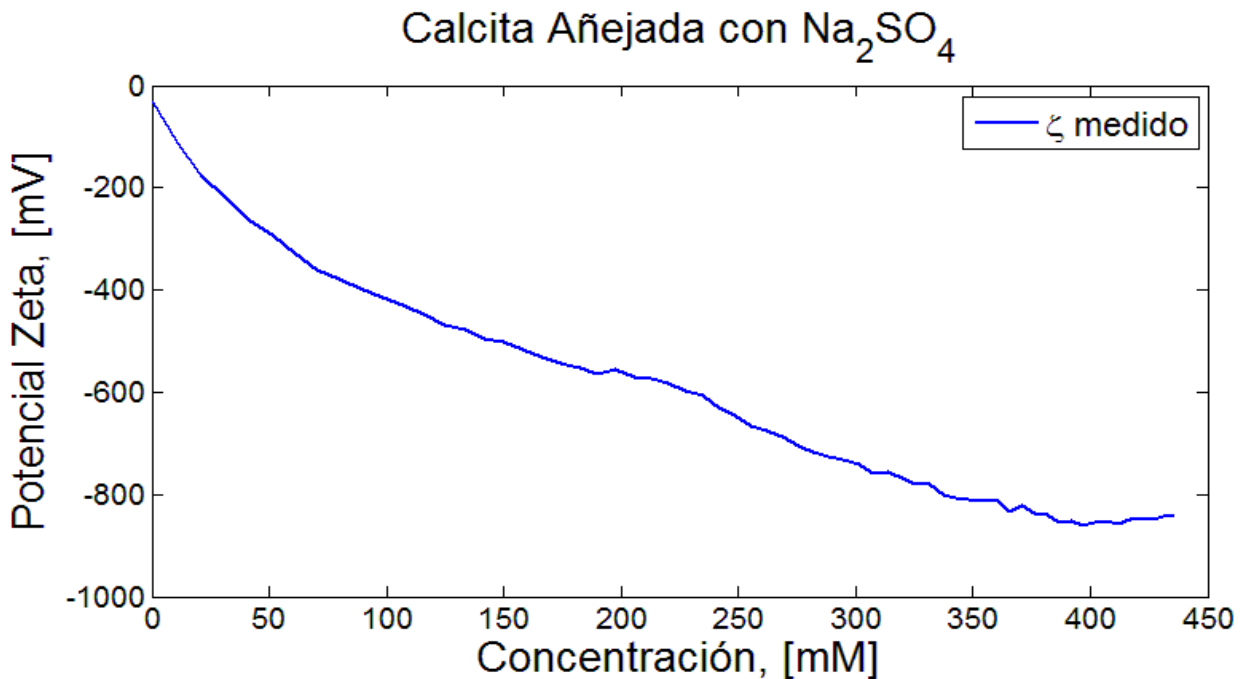
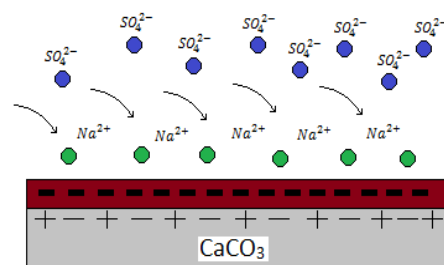


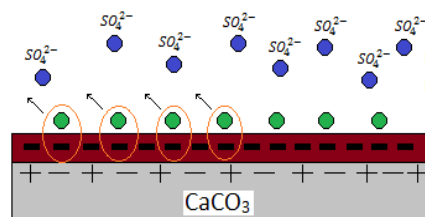
Figura 8.5: Lectura de potencial zeta en calcita añejada con inyección de Na_2SO_4

Se sugiere que los iones sodio son los primeros en interactuar con los carboxilatos adsorbidos sobre la superficie (**Figura 8.6 a**), provocando una desorción de éstos por par iónico, alterando brevemente la carga superficial de la calcita (**Figura 8.6 b**). Esto depende de la concentración de iones sodio presentes. Posteriormente, al incrementarse la concentración, aumentan los iones sulfato, que interactúan con la superficie carbonatada, por lo que las lecturas de potencial zeta serán negativas debido a la adsorción de éstos sobre la superficie (**Figura 8.6 c**).



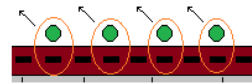
a)

Interacción entre iones sodio y carboxilatos adsorbidos en la superficie.

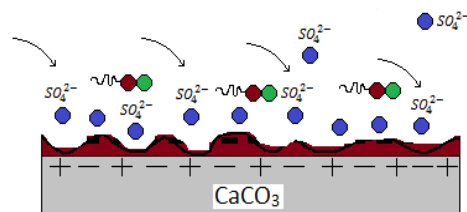


b)

Desorción de carboxilatos por par iónico.



Tras la desorción de los carboxilatos, los iones sulfato se adsorben sobre la superficie carbonatada.



c)

Figura 8.6: Esquema de interacción de iones sodio (Na^+) y sulfato (SO_4^{2-}) sobre superficie con carboxilatos absorbidos

Se muestra el cálculo de potencial zeta con la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (Figura 8.7).

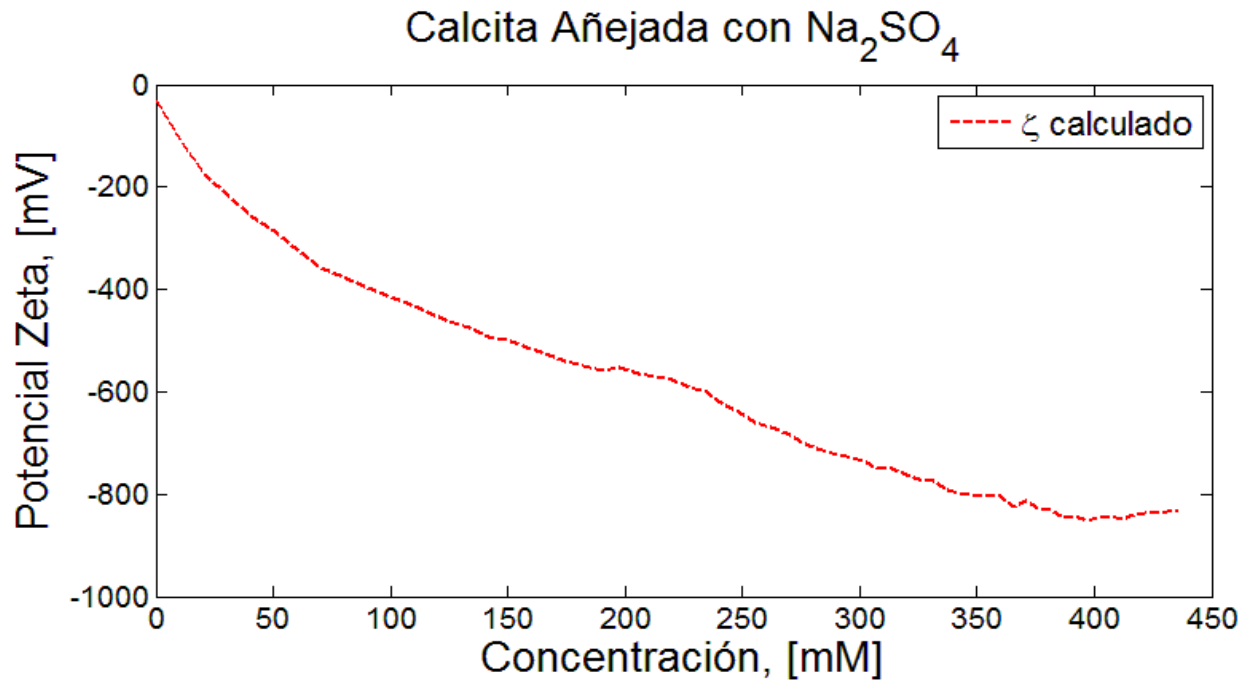


Figura 8.7: Cálculo de potencial zeta en calcita añejada

Se muestra el potencial zeta calculado comparado con la lectura de potencial zeta por parte del equipo. Los valores de potencial zeta calculados ajustan en todos los puntos de potencial medidos en laboratorio (**Figura 8.8**). Se observa a altas concentraciones que la lectura de potencial zeta incrementa un poco (se vuelve menos negativo), por desorción de carboxilatos.

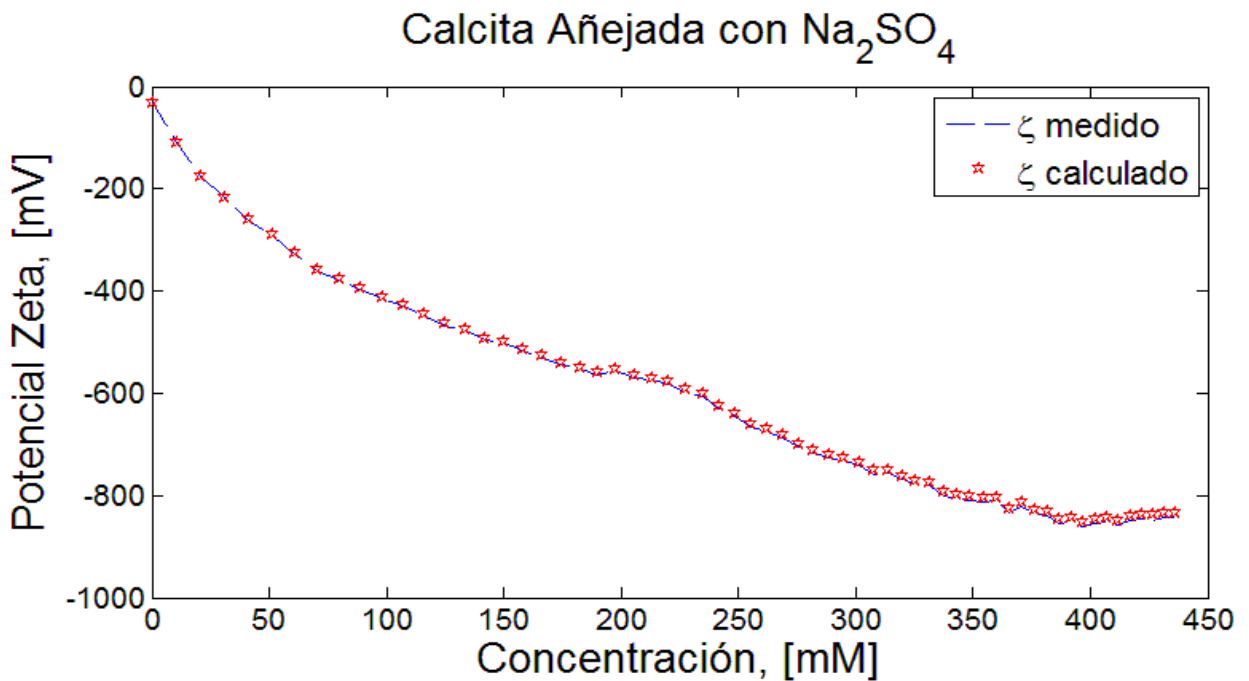


Figura 8.8: Comparación potencial zeta medido vs potencial zeta calculado

La **Figura 8.9** muestra la comparación de las lecturas registradas de potencial zeta en calcita limpia y calcita con carboxilatos (añejada) en la presencia de inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4). Se observa la diferencia de potencial eléctrico que presentan ambas superficies, debido a sus características; una superficie limpia con carga positiva, la cual incrementa su potencial electrocinético negativamente y la segunda con carboxilatos absorbidos que interactúan con la solución.

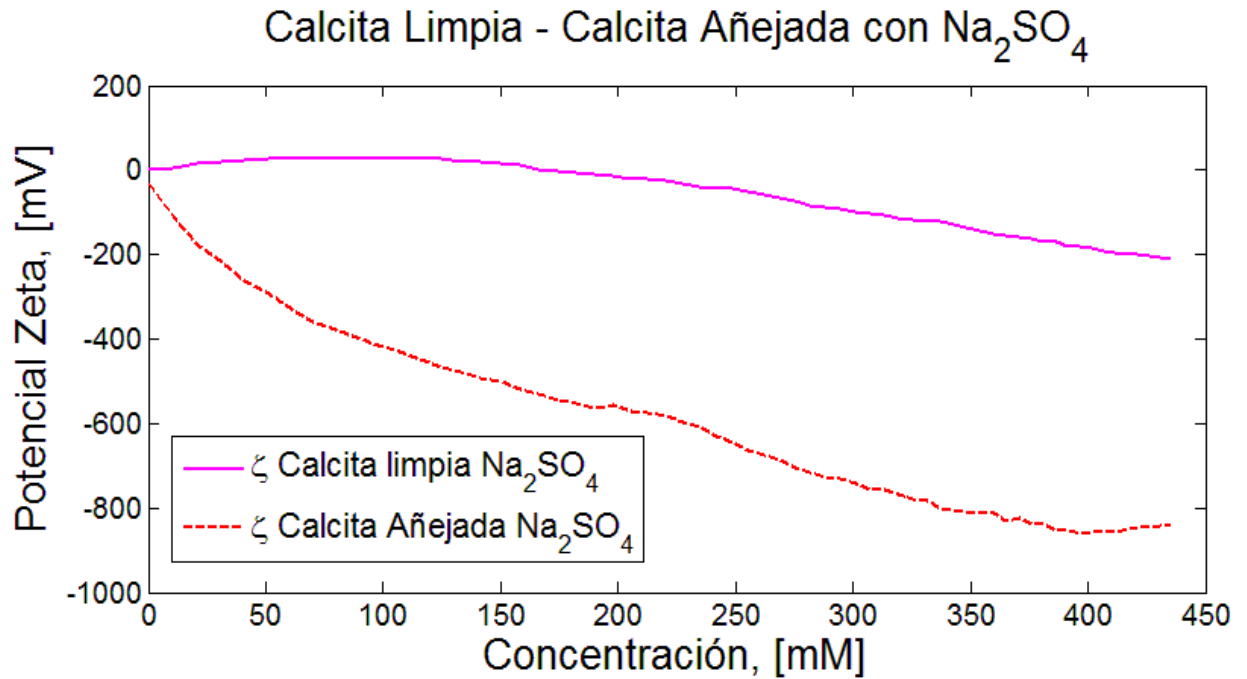


Figura 8.9: Potencial Zeta en calcita limpia y calcita añejada en solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4)

Se realizaron pruebas con cloruro de calcio ($CaCl_2$), para analizar el efecto en superficies carbonatadas. Se observa en la **Figura 8.10**, a bajas concentraciones (aprox 60 mM) la carga superficial positiva de la calcita limpia; al aumentar la concentración de cloruro de calcio, se observa que se produce un cambio en la carga superficial de la calcita, de carga eléctrica positiva a bajas concentraciones a carga eléctrica negativa, debido a la adsorción de iones cloruro (Cl^-).

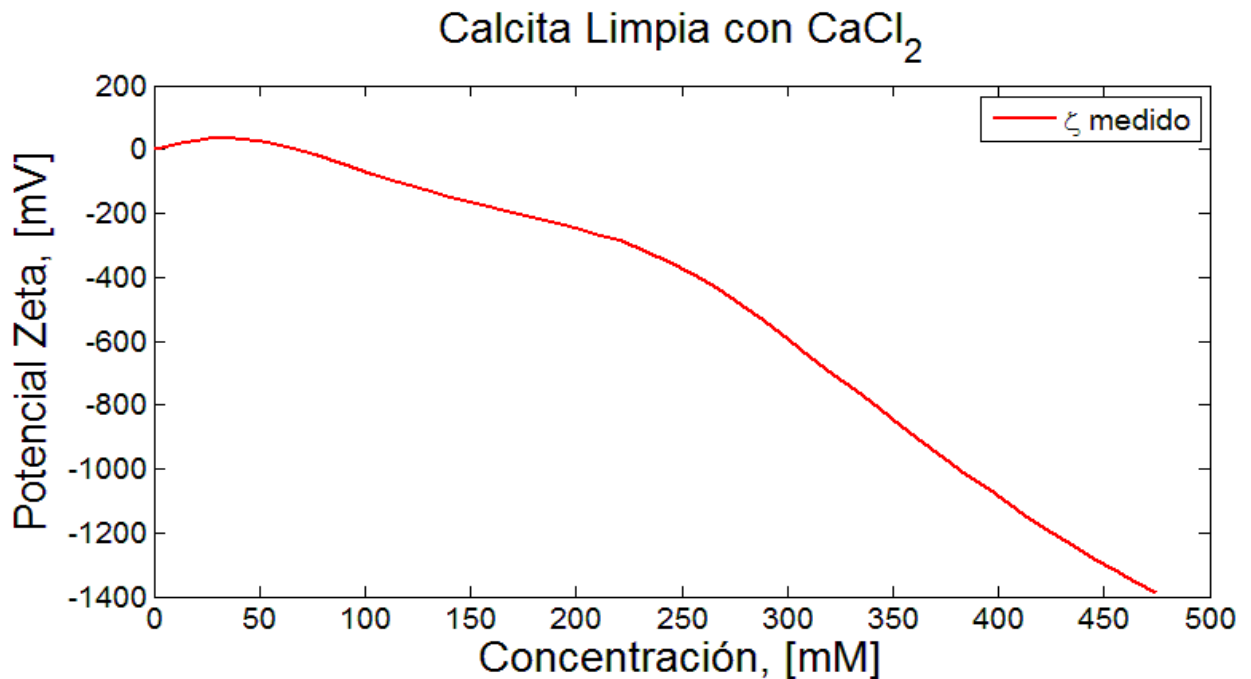


Figura 8.10: Lectura de potencial zeta en calcita limpia con inyección de $CaCl_2$

Las lecturas de potencial zeta a bajas concentraciones muestran valores positivos (hasta 60 mM) y posteriormente conforme aumenta la concentración de cloruro de calcio ($CaCl_2$) se observan lecturas de potencial zeta de valores negativos; debido a esto, se considera que los iones calcio reaccionan con los posibles sitios con carga negativa que puede tener la superficie carbonatada (**Figura 8.11 a**). Al incrementarse la concentración, los iones cloruro (Cl^-) forman enlaces con la superficie de carga positiva, ocasionando lecturas negativas de potencial zeta (**Figura 8.11 b**).

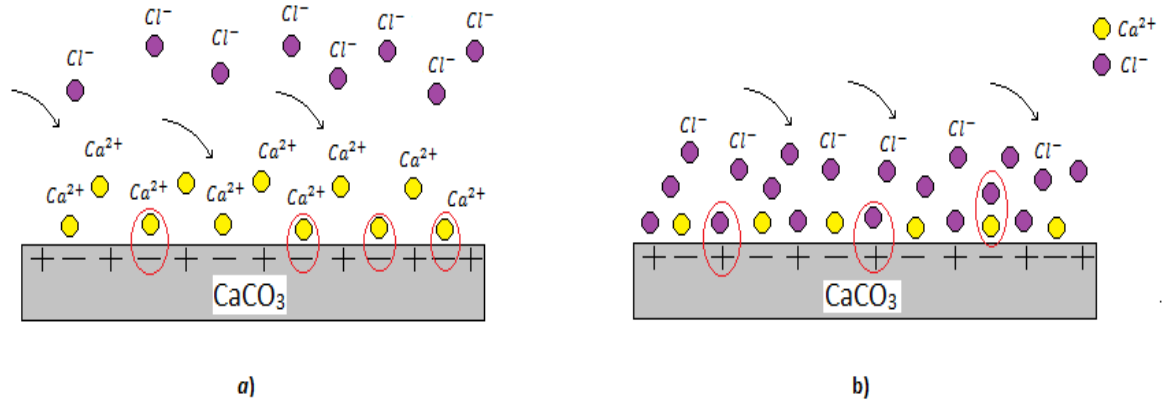


Figura 8.11: Distribución de iones calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^{-}) sobre superficie carbonatada

En la **Figura 8.12** se observa el comportamiento de potencial zeta calculado durante la inyección de cloruro de calcio ($CaCl_2$). El error experimental, comparando las lecturas medidas con los valores calculados de potencial zeta, es muy bajo. Los valores medidos y calculados ajustan de manera precisa en todos los puntos durante la inyección de la solución (**Figura 8.13**).

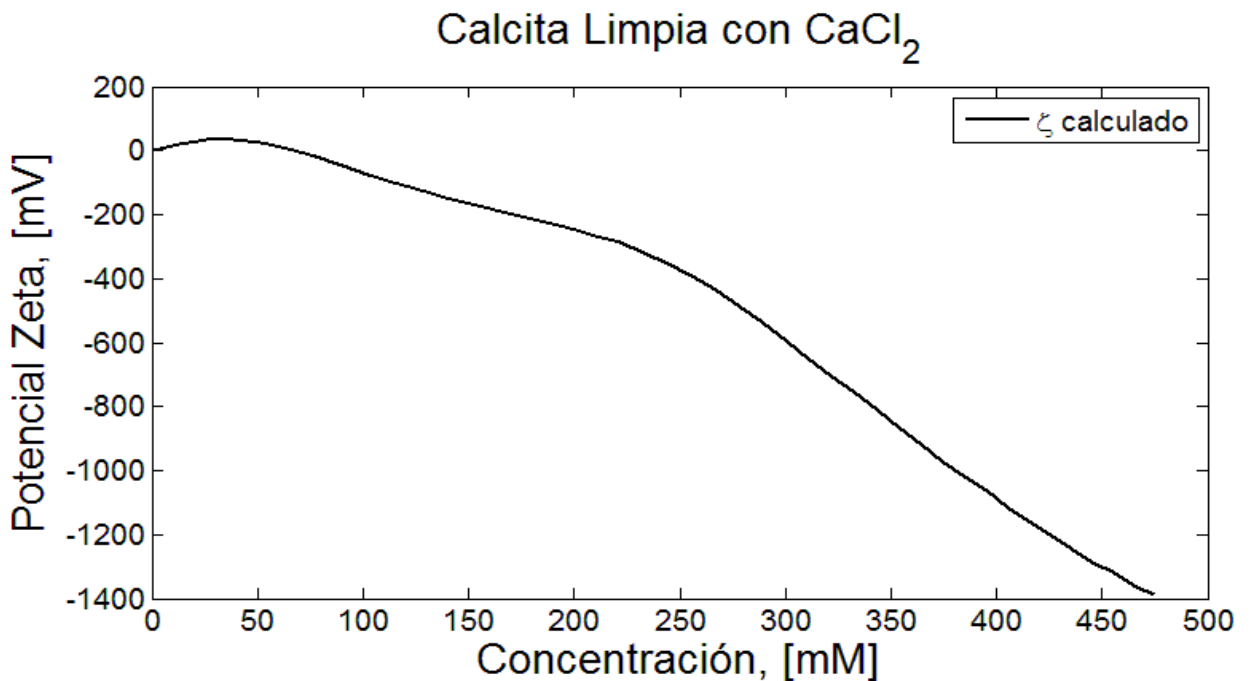


Figura 8.12: Cálculo de potencial zeta en calcita limpia

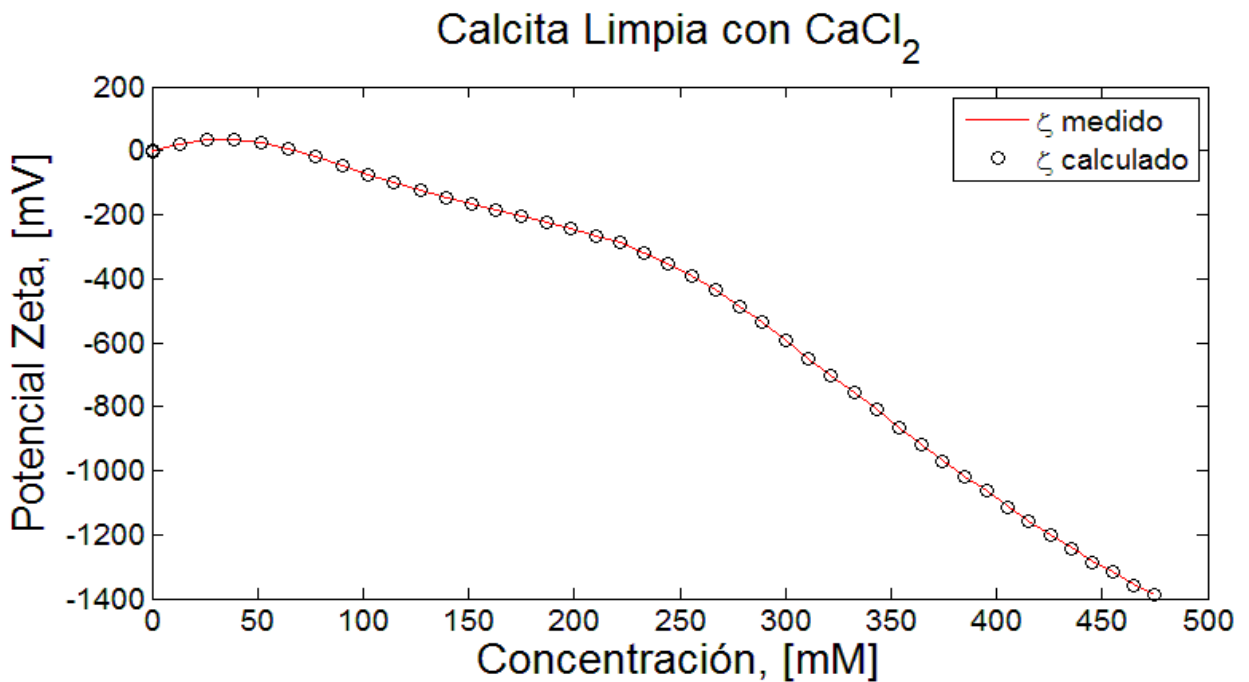


Figura 8.13: Comparación potencial zeta medido vs potencial zeta calculado

Se analizó el cambio de carga superficial de la calcita con la presencia de carboxilatos adsorbidos, mediante la inyección de una solución de cloruro de calcio (CaCl_2). La **Figura 8.14** muestra la carga eléctrica de la superficie carbonatada en presencia de carboxilatos. La muestra muestra un potencial zeta negativo, alrededor de -10 [mV] cuando no se ha efectuado ninguna inyección 0 [mM]. Conforme la solución hace contacto con la calcita, la carga superficial se modifica, pasando de valores negativos en los primeros pasos de lectura de potencial a valores positivos, cuando la solución ya se encuentra en contacto con la calcita.

Los valores de potencial zeta que se reportan son positivos, por lo que se plantea que los iones calcio están interactuando con los carboxilatos presentes en la superficie. Los iones calcio interactúan sobre los carboxilatos adsorbidos en la superficie, debido a que poseen carga eléctrica positiva, mostrando lecturas de potencial zeta positivas conforme aumenta la concentración (hasta 230 mM). Sin embargo, conforme la presencia de cloruro aumenta en la superficie, las lecturas de potencial zeta muestran cambio de signo, teniendo valores negativos a partir de una concentración cercana a 250 mM. Los iones calcio (Ca^{2+}) absorbidos en la superficie, reaccionan con los iones cloruro (Cl^-), modificando la carga superficial y teniendo valores negativos ahora con altas concentraciones. EL potencial zeta incrementa negativamente al aumentar la concentración de cloruro de calcio (CaCl_2).

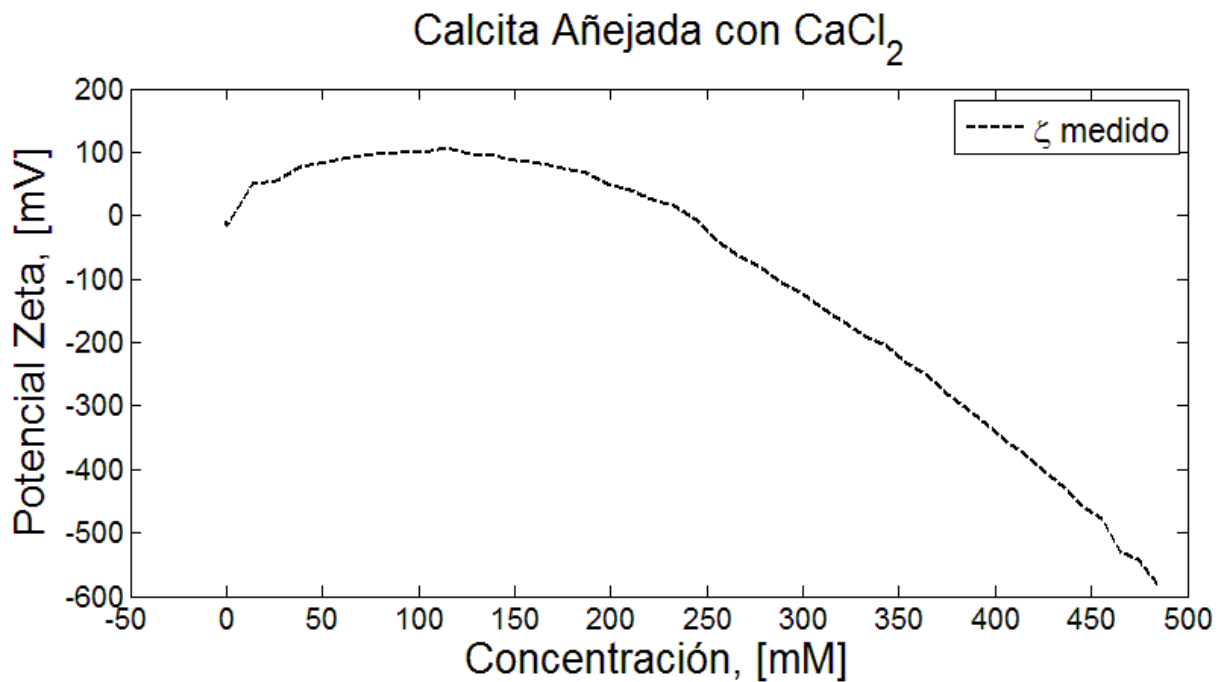
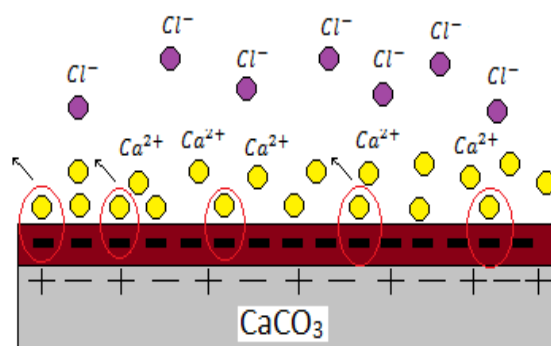


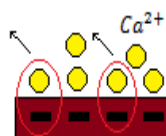
Figura 8.14: Lectura de potencial zeta en calcita añejada con inyección de cloruro de calcio (CaCl_2)

Las lecturas positivas de potencial zeta a bajas concentraciones puede deberse a la reacción de los iones calcio con los carboxilatos adsorbidos en la superficie. Los iones calcio (carga positiva) forman enlaces con los carboxilatos (carga negativa), ocasionando una desorción de los carboxilatos debido a la formación de pares iónicos (**Figura 8.15 a**). Se observan valores positivos debido a éstos enlaces a concentraciones cercanas 240 mM.

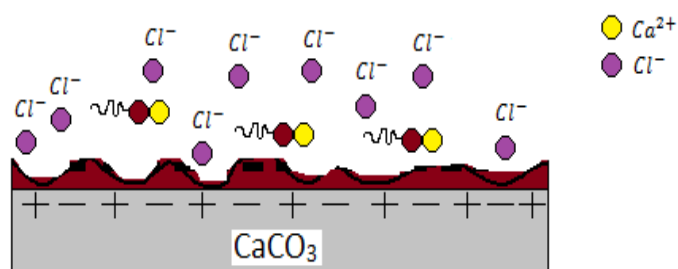
Posteriormente, los valores de potencial zeta presentan paulatinamente un cambio de signo hasta presentar valores negativos a altas concentraciones. Se sugiere que la concentración de iones calcio han alcanzado su máximo, por lo que la desorción de carboxilatos haya concluido; sin embargo los iones cloruro presentes pueden que se hayan adsorbido sobre la superficie después de la desorción de los carboxilatos (**Figura 8.15 b**).



a)



Los iones calcio interactúan con los carboxilatos; desorción de carboxilatos.



b)

Figura 8.15: Desorción por par iónico de los carboxilatos y adsorción de iones cloruro (Cl^-)

Se muestra el potencial zeta calculado analíticamente.

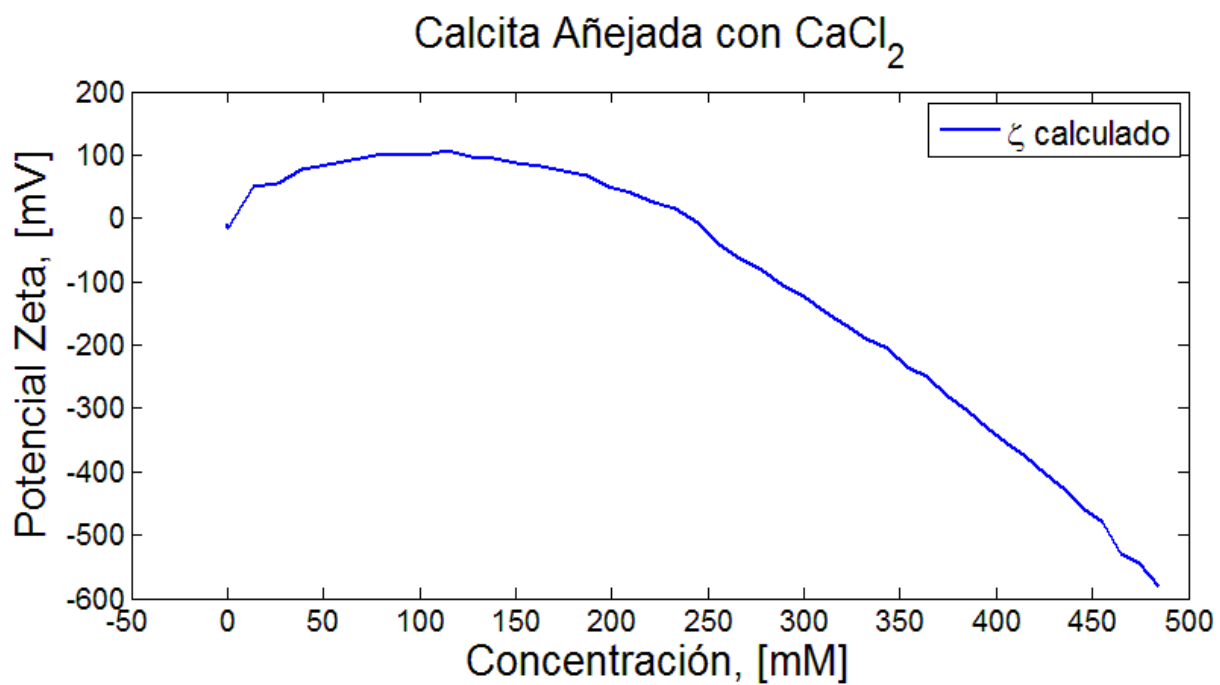


Figura 8.16: Cálculo de potencial zeta en calcita limpia

Se muestra la comparación de las lecturas de potencial zeta calculado experimental y analíticamente (**Figura 8.17**).

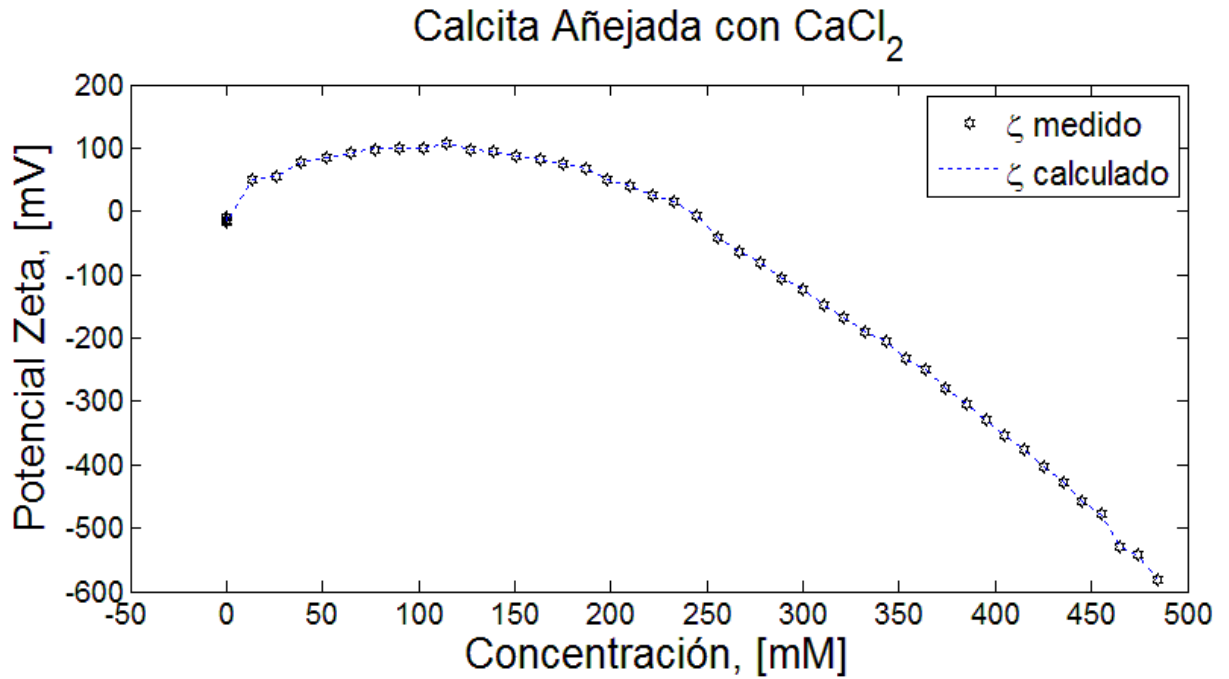


Figura 8.17: Comparación potencial zeta medido vs potencial zeta calculado

Ambas gráficas de potencial zeta muestran valores positivos a bajas concentraciones, pero éstos valores se presentan en mayor cantidad en calcita con presencia de carboxilatos, debido a la interacción de los iones calcio sobre la superficie. En el caso de la lectura de potencial zeta en calcita limpia, únicamente se aprecian valores positivos a concentraciones menores de 70 mM (poco impacto de los iones calcio (Ca^{2+})); después los iones cloruro (Cl^-) se adsorben sobre la superficie, volviendo negativa la carga superficial. (**Figura 8.18**)

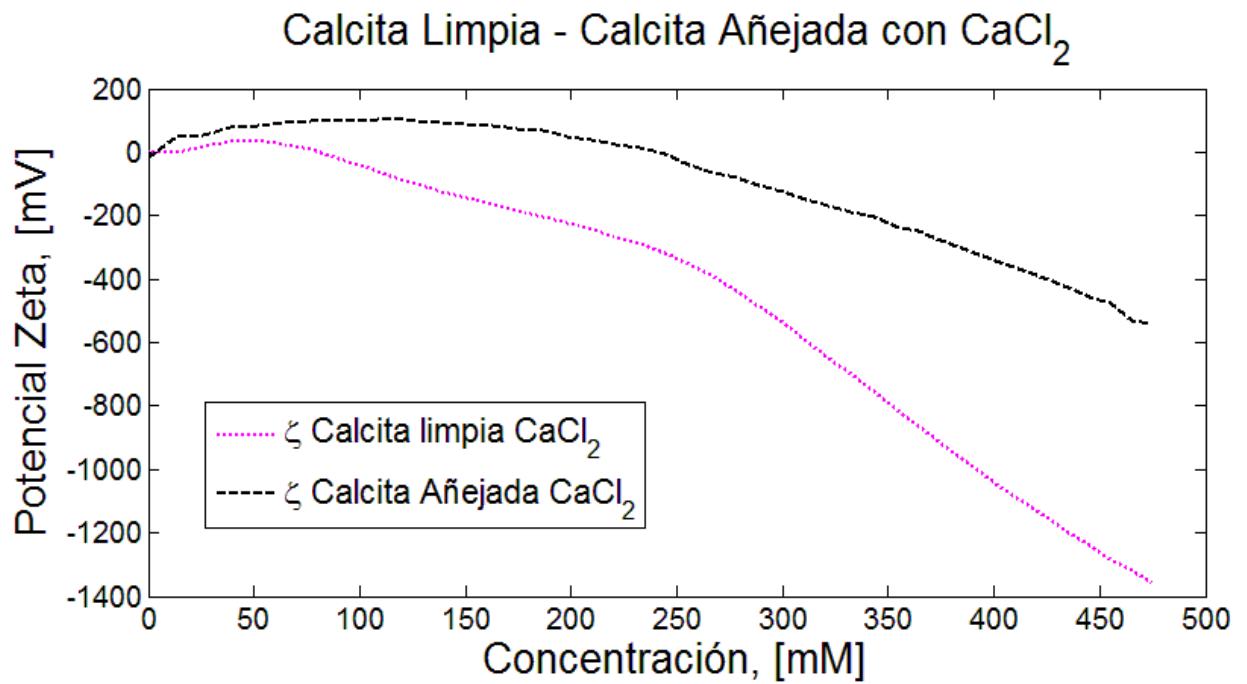


Figura 8.18: Potencial Zeta en calcita limpia y calcita añejada en solución de cloruro de calcio (CaCl_2)

Analizando exclusivamente las lecturas de potencial zeta, no es posible determinar un cambio de mojabilidad, ya que únicamente muestran el comportamiento electrocinético de la interfase, por lo que no debe ser utilizado como parámetro. Las lecturas de potencial se analizan con la intención de explicar por qué se logra el cambio de mojabilidad, y comprobar esas hipótesis (desorción de carboxilatos) con algún método cuantitativo. Se utilizó el método de gota cautiva para verificar si las soluciones (Na_2SO_4 , CaCl_2) logran el cambio de mojabilidad.

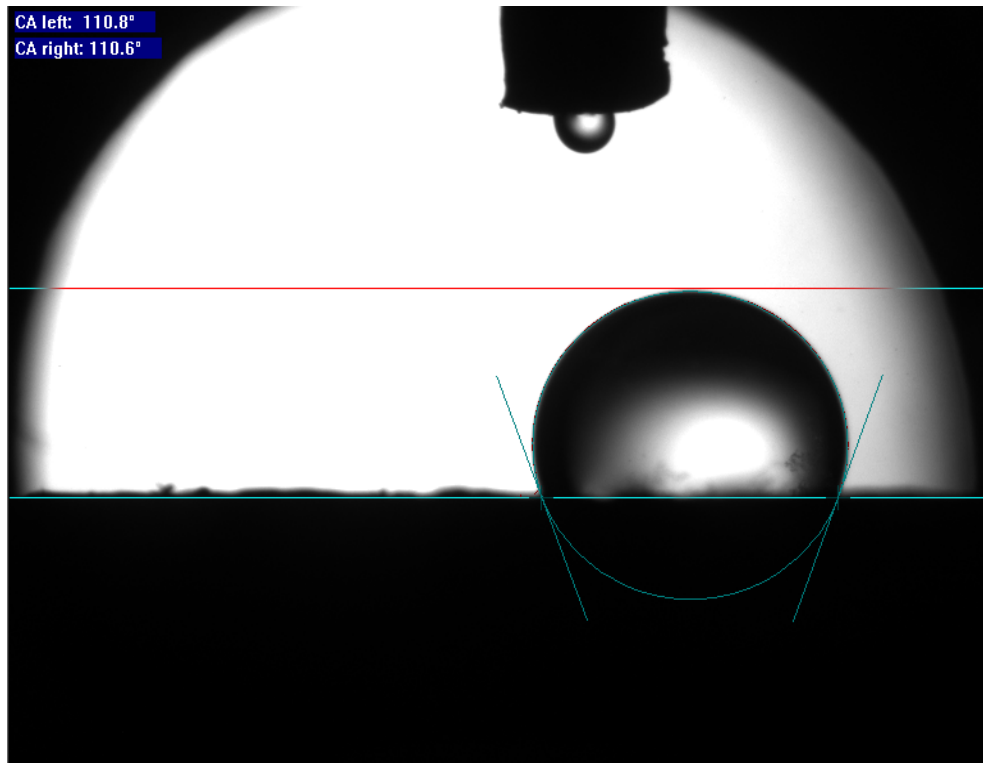


Figura 8.19: Ángulo de contacto

9. CONCLUSIONES

- Se realizaron pruebas de desplazamiento en medio poroso para analizar el cambio de carga superficial del medio cuando se encuentra en contacto con una solución de composición iónica definida. Se realizaron pruebas de laboratorio para medir y analizar el Potencial Zeta en calcita limpia y en calcita añejada, con carboxilatos adsorbidos, (simulando la roca mojada por aceite) en presencia de soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$).
- La inyección de un fluido con cierta composición iónica, puede cambiar la mojabilidad de la roca, debido a la interacción de los iones presentes en el fluido con los grupos funcionales adsorbidos en la roca. Para la simulación de la roca mojada por aceite se realizó un tratamiento al carbonato de calcio con laurato de sodio.
- Los fenómenos electrocinéticos son un parámetro para analizar las propiedades eléctricas de una interfase sólido-líquido. Se empleó la técnica experimental de Streaming Potential (diferencia de potencial) para la medición y análisis del Potencial Zeta.
- Las pruebas experimentales realizadas con el Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas (SurPASS), consisten en la inyección de soluciones de sulfato de sodio y cloruro de calcio en una serie de pasos, para monitorear el Potencial Zeta en cada etapa de inyección.
- Se analizaron las lecturas de potencial zeta sobre calcita limpia y calcita añejada utilizando soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$). Todas las soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$) empleadas en las pruebas experimentales fueron realizadas con agua desionizada (Agua Tipo I).
- Las mediciones de Potencial Zeta en calcita limpia mostraron que es posible cambiar la carga superficial de la roca, mediante la inyección de soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$).
- El cambio de carga superficial sobre la calcita limpia, inyectando sulfato de sodio (Na_2SO_4), se debe a la adsorción de los iones sulfato (SO_4^{2-}) sobre la superficie; con la solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$), los iones cloruro (Cl^-) se adsorben sobre la superficie. El cambio de carga superficial, establece la adsorción de los iones presentes en las soluciones de inyección, de modo que si hay material previamente adsorbido, es muy posible una interacción con estos iones, provocando una desorción.

- Durante la inyección de cloruro de calcio ($CaCl_2$), las lecturas de Potencial Zeta en calcita limpia y calcita añejada mostraron valores positivos de Potencial Zeta a bajas concentraciones, debido a la interacción de los iones calcio (Ca^{2+}) en los posibles sitios de la calcita con carga negativa. Posteriormente, al incrementarse la concentración, los iones cloruro (Cl^-) se adsorbieron sobre la superficie.
- Las lecturas de potencial zeta sirven como parámetro para explicar los fenómenos químicos que ocurren en la interfase sólido-líquido, considerando los iones potenciales; así como para comprobar el cambio de carga superficial de la calcita, debido a la adsorción de los iones sulfato (SO_4^{2-}) y cloruro (Cl^-).
- En las pruebas de Potencial Zeta inyectando la solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$), los iones calcio (Ca^{2+}) interactúan sobre los carboxilatos adsorbidos en la superficie, logrando la desorción por la formación de pares iónicos. La desorción de los carboxilatos es posible debido al efecto de los iones presentes en el fluido de inyección.
- Las mediciones de potencial zeta realizadas en laboratorio fueron comparadas con el cálculo del potencial empleando la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, mostrando un porcentaje de error menor al 2%.
- Se efectuaron pruebas de ángulo de contacto para analizar la eficiencia de las soluciones en cuanto a cambio de mojabilidad. Se empleó el criterio de ángulo de contacto para determinar cambio de mojabilidad en la calcita por la influencia del sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$).
- Mediante el ángulo de contacto se observa que la solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) cambia la mojabilidad de la roca mojada por aceite, mostrando un ángulo de contacto de 70° . La solución de cloruro de calcio muestra un ángulo de contacto de 120° , concluyendo que la roca es afin a los carboxilatos.

Nomenclatura

A	=	Área transversal al flujo
L	=	longitud de placa rectangular
l	=	distancia de imbibición del líquido
I_{str}	=	corriente eléctrica
p	=	presión
P_a	=	presión del fluido en el fondo
P_c	=	presión capilar
P_m	=	presión de la fase mojante
P_{nm}	=	presión de la fase no mojante
P_{sat}	=	presión de saturación
P_y	=	presión de yacimiento
R	=	resistividad eléctrica
S_f	=	saturación de fluido
S_h	=	saturación de hidrocarburos
S_w	=	saturación de agua
U_{str}	=	potencial de corriente
V_f	=	volumen de fluido
V_p	=	volumen de poros
V_r	=	volumen total de roca

Símbolo	Definición
ζ	= potencial zeta
η	= viscosidad
ε	= constante dieléctrica
ε_0	= permitividad del vacío
θ	= ángulo de contacto
κ	= conductividad eléctrica
σ_{so}	= tensión interfacial roca-aceite
σ_{sw}	= tensión interfacial roca-agua
σ_{wo}	= tensión interfacial agua-aceite
Δp	= diferencia de presión
$CaCl_2$	= Cloruro de calcio
$CaCO_3$	= Carbonato de calcio
Na_2SO_4	= Sulfato de sodio
$-COOH$	= Grupo carboxílico
$-COO^-$	= Grupo carboxilato

Bibliografía

- Abdallah, W., Buckley, J. S., Carnegie, J. S. et al. 2007. Fundamentals of Wettability. *OilField Review* (Summer): 44-61.
- Aguilera, R. 1995. *Naturally Fractured Reservoirs*, second edition. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing.
- Alotaibi, M. B., Azmy, R. y Nasr-El-Din H. A. 2010. Wettability Challenges in Carbonate Reservoirs. Artículo presentado en el SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, EUA, abril 24-28. SPE-129972-MS.
- Amyx, J. W., Bass Jr., D. M. y Whiting, R. L. 1960. *Petroleum Reservoir Engineering*. New York: McGraw-Hill.
- Anderson, W. G. 1986a. Wettability Literature Survey –Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions of Core Handling on *Wettability*. *J Pet Technol* **38** (10): 1125-1144. SPE-13932-PA.
- Anderson, W. G. 1986b. Wettability Literature Survey –Part 2: Wettability Measurement. *J Pet Technol* **38** (11): 1246-1262. SPE-13933-PA.
- Anderson, W. G. 1986c. Wettability Literature Survey-Part 3: The Effects of Wettability on the Electrical Properties of Porous Media. *J Pet Technol* **38** (12): 1371-1378. SPE-13934-PA.
- Anderson, W. G. 1987. Wettability Literature Survey-Part 4: The Effects of Wettability on Capillary Pressure. *J Pet Technol* **39** (10): 1283-1300. SPE-15271-PA.
- Anderson, W. G. 1987b. Wettability Literature Survey-Part 5: The Effects of Wettability on Relative Permeability. *J Pet Technol* **39** (11): 1453-1468. SPE-16323-PA.
- Anderson, W. G. 1987c. Wettability Literature Survey –Part 6: The Effects of Wettability on Waterflooding. *J Pet Technol* **39** (12): 1605-1622. SPE-16471-PA.
- Awolayo, A., Sarma, H. y Al Sumati, A. M. 2014. A Laboratory Study of Ionic Effect of Smart Water for Enhancing Oil Recovery in Carbonate Reservoirs. Artículo presentado en la SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, marzo 31–abril 2. SPE-169662-MS.

-
- Chilingarian, V. G., Mazzullo, J. S. y Rieke, H. H. 1992. *Carbonate Reservoir Characterization: a Geologic-Engineering Analysis, Part I*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
 - Chilingarian, V. G., Mazzullo, J. S. y Rieke, H. H. 1996. *Carbonate Reservoir Characterization: A Geologic-Engineering Analysis, Part II*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
 - Craig Jr., F. F. 1971. *The Reservoir Engineering Aspects of Water Flooding*. Richardson, Texas: SPE, Monograph Series, Vol. 3.
 - Dandekar, A. Y. 2013. *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties*, second edition. Boca Raton, Florida: CRC Press.
 - Delgado, A. V., ed. 2002. *Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis*. New York: Marcel Dekker.
 - Delgado, A.V., González-Caballero, F., Hunter, R. J. et al. 2007. Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science* **309** (2): 194-224.
 - Donaldson, E. C., Chilingarian, G. V. y Yen, T. F. 1985. *Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
 - Dukhin, S. S. y Derjaguin, B. V. 1974. Electrokinetic Phenomena. *Surface and Colloid Science*, ed. E. Matijevic, Vol. 7. New York: John Willey.
 - Ezekwe, N. 2011. *Petroleum Reservoir Engineering Practice*. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall.
 - Fathi, S. J., Austad, T. y Strand, S. 2012. Water-Based Enhanced Oil Recovery by “Smart Water” in Carbonate Reservoirs. Artículo presentado en la SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, abril 16-18. SPE-154570-MS.
 - Gachuz-Muro, H. y Sohrabi, M. 2014. Smart Water Injection for Heavy Oil Recovery from Naturally Fractured Reservoirs. Artículo presentado en la SPE Heavy and Extra Heavy Oil Conference: Latin America, Medellín, Colombia, septiembre 24-26. SPE-171120-MS.
 - Glawdel, T. y Ren, C. 2008. Zeta Potential Measurement. *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, ed. D. Li, Cap. 1702, 2199-2207. New York: Springer.

- Green, D. W. y Willhite G. P. 1998. *Enhanced Oil Recovery*. Richardson, Texas: SPE.
- Hirasaki, G. y Zhang, D. L. 2004. Surface Chemistry of Oil Recovery from Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formations. *SPE J.* **9** (2): 151-162. SPE-88365-PA.
- Lake, L. W. 1989. *Enhanced Oil Recovery*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall.
- Lucia, F. J., *Carbonate Reservoir Characterization: An Integrated Approach*, second edition. Berlin: Springer-Verlag.
- Luxbacher, T. 2014. *The Zeta Potential Solid Surface Analysis: A Practical Guide to Streaming Potential Measurement*, first edition. Graz, Austria: Anton-Paar GmbH.
- Mahani, H., Keya, A. L., Berg, S. et al. 2015. The Effect of Salinity, Rock Type and pH on the Electrokinetics of Carbonate-Brine Interface and Surface Complexation Modeling. Artículo presentado en la SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition, Abu Dabi, E.A.U., septiembre 14-16. SPE-175568-MS.
- Mollaei, A., Delshad, M. y Li, Z. 2013. A Novel Forecasting Model for Chemical Flooding Enhanced Oil Recovery. Artículo presentado en la SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, EUA, septiembre 30 – octubre 2. SPE-166157-MS.
- Moulin, P. y Roques, H. 2003. Zeta Potential Measurement of Calcium Carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science* **261** (1): 115-126.
- Nelson, R. A. 2001. *Geologic Analysis of Naturally Fractured Reservoirs*, second edition. Boston, Massachusetts: Gulf Professional Publishing/Butterworth-Heinemann.
- Sheng, J. J. 2013 Review of Surfactant Enhanced Oil Recovery in Carbonate Reservoirs. *Advances in Petroleum Exploration and Development* **6** (1): 1-10.
- Strand, S., Hognesen, E. J. y Austad, T. 2006. Wettability Alteration of Carbonates- Effects of Potential Determining Ions (Ca^{2+} and SO_4^{2-}) and Temperature. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **275** (1-3): 1-10.
- Zhang, D. L., Liu, S., Puerto, M. et al. 2006. Wettability Alteration and Spontaneous Imbibition in Oil-Wet Carbonate Formations. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **52** (1-4): 213-216.
- Zhang, P. y Austad, T. 2006. Wettability and Oil Recovery from Carbonates: Effects of Temperature and Potential Determining Ions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **279** (1-3): 179-187.

Apéndice A RESULTADOS (TABLAS DE DATOS)

El Potencial Zeta (ζ) calculado se obtuvo empleando la ecuación de **Helmholtz-Smoluchowski**.

Tabla 9.1: Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de Na_2SO_4

Volumen total [mL]	C [mM]	ζ medido [mV]	ζ calculado [mV]
485	0	3.1643306	3.1396792
485	0	1.5584137	1.5521511
485	0	1.2368254	1.2327836
485	0	1.336008	1.332405
489	10.535757	6.2486538	6.2348154
493	20.900549	15.588512	15.560497
497	31.098503	20.322132	20.291931
501	41.133616	23.397239	23.368664
505	51.009756	26.490807	26.464306
509	60.730672	26.169101	26.148293
513	70.299995	26.955687	26.938005
517	79.721243	25.875766	25.861454
521	88.997828	28.208206	28.195267
525	98.133054	28.191147	28.179956
529	107.13013	28.902086	28.890775
533	115.99217	26.767917	29.758728
537	124.72218	28.34562	28.326323
541	133.3231	20.813613	20.811513
545	141.79776	18.371659	18.371963
549	150.14894	16.600842	16.603693
553	158.3793	11.091688	11.0949
557	166.49145	2.562007	2.5629296
561	174.48792	-3.6267047	-3.6288918
565	182.37116	-6.9973638	-7.0013419
569	190.14357	-10.976602	-10.983912
573	197.80747	-11.785354	-11.788135
577	205.3651	-19.360468	-19.367947
581	212.81867	-19.515025	-19.525012
585	220.17031	-24.946428	-24.959236
589	227.4221	-31.677115	-31.694555
593	234.57606	-39.044604	-39.067102
597	241.63415	-41.666386	-41.692347
601	248.5983	-42.194231	-42.22083
605	255.47035	-50.835701	-50.868557
609	262.25213	-56.8945	-56.929907

Tabla 9.2: Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de Na_2SO_4 (Continuación)

Volumen total [mL]	C [mM]	ζ medido [mV]	ζ calculado [mV]
613	268.9454	-64.524073	-64.564717
617	275.55189	-72.740211	-72.783018
621	282.07327	-82.724076	-82.769838
625	288.51118	-87.413651	-87.459019
629	294.86721	-91.46193	-91.506913
633	301.1429	-100.01191	-100.05257
637	307.33979	-103.98269	-104.01848
641	313.45933	-107.62748	-107.65643
645	319.50297	-114.41211	-114.43529
649	325.47211	-119.43753	-119.45048
653	331.36812	-122.77881	-122.77915
657	337.19234	121.06003	-120.94071
661	342.94608	-127.29428	-127.17742
665	348.63059	-138.02402	-137.88948
669	354.24712	-144.72794	-144.57641
673	359.7969	-150.21546	-150.05016
677	365.28109	-155.01841	-154.84416
681	370.70086	-156.83787	-156.65846
685	376.05733	-162.94331	-162.74807
689	381.3516	-171.43098	-171.21369
693	386.58476	-170.21823	-169.99683
697	391.75785	-179.00723	-178.77383
701	396.87191	-182.47487	-182.24315
705	401.92794	-185.16904	-184.93616
709	406.92691	-192.46085	-192.2165
713	411.8698	-194.71923	-194.46757
717	416.75753	-198.21611	-197.95518
721	421.59103	-198.55565	-198.28141
725	426.3712	-204.91443	-204.61453
729	431.09891	-205.85524	-205.54318
733	435.77502	-211.59994	-211.26214

Tabla 9.3: Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de Na_2SO_4

Volumen total [mL]	C [mM]	ζ medido [mV]	ζ calculado [mV]
485	0	-31.80749	-31.261782
485	0	-31.330905	-30.840159
485	0	-32.947086	-32.476028
485	0	-32.45265	-32.0248
489	10.535757	-109.6734	-108.3330
493	20.900549	-176.1383	-174.1525
497	31.098503	-218.2978	-216.0167
501	41.133616	-261.4903	-258.9488
505	51.009756	-291.8037	-289.1508
509	60.730672	-328.0695	-325.2528
513	70.299995	-360.6772	-357.7204
517	79.721243	-377.8577	-374.8903
521	88.997828	-397.6534	-394.6350
525	98.133054	-415.5648	-412.5216
529	107.13013	-428.9674	-425.8862
533	115.99217	-446.5706	-443.4330
537	124.72218	-467.2088	-463.9921
541	133.3231	-478.2086	-474.9480
545	141.79776	-494.4681	-491.1471
549	150.14894	-500.9152	-497.5590
553	158.3793	-517.9429	-514.4477
557	166.49145	-530.2086	-526.6620
561	174.48792	-544.3187	-540.6567
565	182.37116	-552.7771	-549.0305
569	190.14357	-563.6953	-559.8039
573	197.80747	-555.8561	-551.3955
577	205.3651	-569.3953	-564.8919
581	212.81867	-574.5811	-570.0321
585	220.17031	-582.1632	-577.5032
589	227.4221	-597.0207	-592.1909
593	234.57606	-606.2136	-601.2466
597	241.63415	-629.3506	-624.1485
601	248.5983	-644.6353	-639.2580
605	255.47035	-664.8944	-659.3004
609	262.25213	-673.7748	-668.0630

Tabla 9.4: Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de Na_2SO_4 (Continuación)

Volumen total [mL]	C [mM]	ζ medido [mV]	ζ calculado [mV]
613	268.9454	-686.3644	-680.4892
617	275.55189	-705.0444	-698.9095
621	282.07327	-716.7824	-710.5386
625	288.51118	-725.2334	-718.8688
629	294.86721	-731.1483	-724.6824
633	301.1429	-742.3507	-735.7114
637	307.33979	-758.2662	-751.4088
641	313.45933	-756.7685	-749.8579
645	319.50297	-769.0437	-761.9485
649	325.47211	-779.1477	-771.8817
653	331.36812	-781.1203	-773.7539
657	337.19234	-800.8333	-792.1915
661	342.94608	-805.4934	-796.9515
665	348.63059	-809.5021	-800.9620
669	354.24712	-812.6574	-804.0821
673	359.7969	-811.3001	-802.6934
677	365.28109	-832.8166	-823.9821
681	370.70086	-821.9847	-813.2216
685	376.05733	-836.9510	-828.0051
689	381.3516	-839.1437	-830.1129
693	386.58476	-853.6153	-844.4309
697	391.75785	-851.6826	-842.4689
701	396.87191	-862.0844	-852.6849
705	401.92794	-856.2048	-846.7877
709	406.92691	-851.7690	-842.3762
713	411.8698	-856.94	-847.4429
717	416.75753	-847.8413	-838.39138
721	421.59103	-845.1330	-835.6764
725	426.3712	-847.5130	-837.9586
729	431.09891	-843.5336	-833.9625
733	435.77502	-842.6820	-833.0583

Tabla 9.5: Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de $CaCl_2$

Volumen total [mL]	C [mM]	ζ medido [mV]	ζ calculado [mV]
500	0	-2.9869	-2.9908
500	0	-1.8881	-1.8905
500	0	3.5444	3.5490
500	0	0.2453	0.2456
500	0	0.4789	0.4795
502	13.1474	18.6488	18.6721
504	26.1904	36.0270	36.0705
506	39.1304	37.0185	37.0615
508	51.9685	23.7157	23.7421
510	64.7058	7.0495	7.0571
512	77.3437	-19.6192	-19.6394
514	89.8832	-46.2536	-46.29927
516	102.3255	-75.4756	-75.5480
518	114.6718	-101.0439	-101.1378
520	126.9230	-124.2755	-124.3884
522	139.0804	-146.5228	-146.6533
524	151.1450	-166.2406	-166.3865
526	163.1178	-186.0258	-186.1876
528	175	-203.1175	-203.2925
530	186.79.24	-223.5795	-223.7710
532	198.4962	-242.8603	-243.0678
534	210.1123	-267.0846	-267.3119
536	221.6417	-287.0419	-287.2859
538	233.0855	-318.2368	-318.5064

Tabla 9.6: Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de $CaCl_2$ (Continuación)

Volumen total [mL]	C [mM]	ζ medido [mV]	ζ calculado [mV]
540	244.4444	-353.4121	-353.7122
542	255.7119	-391.9602	-392.2922
544	266.8117	-436.0792	-436.4496
546	278.0219	-486.9301	-487.3459
548	289.0510	-534.4544	-534.9122
550	300	-593.0676	-593.5755
552	310.8695	-648.9862	-649.5429
554	321.6604	-701.3706	-701.9386
556	332.3741	-755.2616	-755.8769
558	343.0107	-809.47	-810.1072
560	353.5714	-863.5721	-864.3282
562	364.0569	-916.5931	-917.3206
564	374.4680	-968.3192	-969.1427
566	384.8056	-1016.9489	-1017.8686
568	395.0704	-1063.2072	-1064.1458
570	405.2631	-1112.2461	-1113.2286
572	415.3846	-1157.1974	-1158.2206
574	425.4355	-1199.3736	-1200.4344
576	435.4166	-1241.0701	-1242.1681
578	445.3287	-1284.4297	-1285.5640
580	455.1724	-1316.3440	-1317.5129
582	464.9484	-1356.3722	-1357.58
584	474.6575	-1389.0880	-1390.3317

Tabla 9.7: Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de $CaCl_2$

Volumen total [mL]	C [mM]	ζ medido [mV]	ζ calculado [mV]
500	0	-9.88739	-9.9339
500	0	-13.6229	-13.6415
500	0	-14.9187	-14.9430
500	0	-16.0999	-16.1220
502	13.1474	50.1094	50.1715
504	26.1904	54.5995	54.6669
506	39.1304	76.84953	76.9420
508	51.9685	83.8665	83.9651
510	64.7058	92.1032	92.2136
512	77.3437	98.4234	98.5408
514	89.8832	100.1618	100.2799
516	102.3255	99.0386	99.1530
518	114.6718	106.6548	106.7805
520	126.9230	97.0505	97.1623
522	139.0804	94.2249	94.3358
524	151.1450	86.9299	87.0303
526	163.1178	82.1928	82.2896
528	175	74.8304	74.9188
530	186.79.24	67.0486	67.1280
532	198.4962	50.6553	50.7107
534	210.1123	41.0708	41.1196
536	221.6417	26.3136	26.3451
538	233.0855	15.7819	15.8012
540	244.4444	-6.4195	-6.4258

Tabla 9.8: Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de $CaCl_2$ (Continuación)

Volumen total [mL]	C [mM]	ζ medido [mV]	ζ calculado [mV]
542	255.7119	-42.2446	-42.2961
544	266.8117	-62.9330	-63.0070
546	278.0219	-80.2823	-80.3794
548	289.0510	-106.2239	-106.3530
550	300	-123.6652	-123.8022
552	310.8695	-146.9384	-147.1203
554	321.6604	-168.5210	-168.7282
556	332.3741	-191.0074	-191.2481
558	343.0107	-205.6122	-205.8653
560	353.5714	-233.1743	-233.4689
562	364.0569	-249.1619	-249.4677
564	374.4680	-278.5942	-278.9470
566	384.8056	-304.2818	-304.6689
568	395.0704	-329.6576	-330.0766
570	405.2631	-352.6455	-353.0951
572	415.3846	-375.4488	-375.9288
574	425.4355	-403.0109	-403.5246
576	435.4166	-428.4777	-429.0295
578	445.3287	-457.5818	-458.1728
580	455.1724	-478.2059	-478.2059
582	464.9484	-529.0467	-529.7243
584	474.6575	-542.9193	-543.6242
586	484.3003	-580.7427	-581.4806

Apéndice B FICHA TÉCNICA REACTIVOS

Tabla 9.9: ASTM Especificaciones Agua Tipo I

Parámetro	Tipo I
Conductividad eléctrica Máx. ($\mu S/cm@25^{\circ}C$)	0.056
Resistividad Eléctrica Min. ($M\Omega \cdot cm@25^{\circ}C$)	18.2
TOC máx. ($\mu g/L$)	10
Sodio máx. ($\mu g/L$)	1
Sílice máx. ($\mu g/L$)	3
Cloro máx. ($\mu g/L$)	1

CLORURO DE CALCIO ($CaCl_2$)

Tabla 9.10: Propiedades Cloruro de Calcio ($CaCl_2$)

Cloruro de Calcio anhidro	$CaCl_2$
Peso molecular	110.98 g/mol
Apariencia típica	Gránulos higroscópicos
Punto de fusión	772 $^{\circ}C$
Solubilidad acuosa	Poco soluble

Tabla 9.11: Pureza Cloruro de Calcio ($CaCl_2$)

Elementos	Porcentaje
Ensayo ($CaCl_2$)	$\geq 96.0\%$
Base titulable [meq/g]	0.006

SULFATO DE SODIO (Na_2SO_4)

Tabla 9.12: Propiedades Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)

Sulfato de Sodio Anhidro	Na_2SO_4
Peso molecular	142.04 g/mol
Apariencia típica	Cristales
Punto de fusión	884 $^{\circ}C$
Solubilidad acuosa	20 g en 100 mL a 20 $^{\circ}C$

Tabla 9.13: Pureza Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)

Elementos	Porcentaje
Ensayo (Na_2SO_4)base seca	$\geq 99.0\%$
Materia insoluble	0.01 %
Pérdidas por ignición	0.5 %
Cloruro (Cl^-)	0.001 %
Compuestos nitrogenados (como N)	5 ppm
Fosfato (PO_4)	0.001 %
Metales pesados (como Pb)	5 ppm
Hierro (Fe)	0.001 %
Calcio (Ca)	0.01 %
Magnesio (Mg)	0.005 %
Potasio (K)	0.01 %

Tabla 9.14: Propiedades Cloruro de Sodio ($NaCl$)

Cloruro de Sodio	$NaCl$
Peso molecular	58.44 g/mol
Apariencia típica	Cristales incoloros
Punto de fusión	800 °C
Solubilidad acuosa	36 g en 100 mL a 20 °C

Elementos	Porcentaje
Ensayo (Na_2SO_4)base seca	$\geq 99.0\%$
pH de una solución al 5 % a 25.0 °C	5.0 - 9.0
Materia insoluble	0.005 %
Yoduro (I)	0.002 %
Bromuro (Br)	0.01 %
Clorato y nitrato (como NO_3)	0.003 %
Fosfato (PO_4)	5 ppm
Sulfato	0.004 %
Bario	Pasa prueba
Metales pesados (como Pb)	5 ppm
Hierro (Fe)	2 ppm
Calcio (Ca)	0.002 %
Magnesio (Mg)	0.001 %
Potasio (K)	0.005 %

Tabla 9.15: Propiedades Decano ($C_{10}H_{22}$)

Decano	$CH_3(CH_2)_8CH_3$
Pureza	$\geq 95\%$
Presión de vapor	1 mmHg (16.5 °C)
Temperatura de ignición	410 °F
Índice de refracción	n ₂₀ /D 1.411(lit.)
Densidad	0.730 g/mL a 20 °C