



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ANÁLISIS DE LA MODIFICACIÓN DE LA  
MOJABILIDAD MEDIANTE EL CÁLCULO DE LOS  
COMPONENTES DE LA ENERGÍA INTERFACIAL  
EN SÓLIDOS HETEROGÉNEOS UTILIZANDO  
SUSTANCIAS QUÍMICAS DIVERSAS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

Rodrigo Ulloa Pérez



Ciudad Universitaria, CDMX

2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



## JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JAIME PÍO NORIEGA BERNECHEA  
VOCAL: Profesor: LUIS FERNANDO OLGUÍN CONTRERAS  
SECRETARIO: Profesora: MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS  
1er. SUPLENTE: Profesor: DAVID TURCIO ORTEGA  
2do. SUPLENTE: Profesor: SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA,  
EDIFICIOS B y F, CIRCUITO INTERIOR, CIUDAD UNIVERSITARIA, COLONIA  
COPILCO COYOACÁN, C.P. 04510, DELEGACIÓN COYOACÁN

## ASESOR DEL TEMA

-

M. en C. JAIME PÍO NORIEGA BERNECHEA

## SUPERVISOR TÉCNICO

-

Dr. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

## SUSTENTANTE

-

RODRIGO ULLOA PÉREZ





*“It is simplest to suppose the force of cohesion nearly or perfectly constant in its magnitude, throughout the minute distance to which it extends, and owing its apparent diversity to the contrary action of the repulsive force, which varies with the distance.”* Thomas Young, enero 1805.

*On revient toujours  
À ses premières amours.*

*“Keep doing some kind of work, that the devil may not find you unemployed.”*  
St. Jerome

*“A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different kinds of things it relates, and the more extended its area of applicability. Therefore, the deep impression that classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced will never be overthrown, within the framework of applicability of its basic concepts.”*  
Albert Einstein





## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis forma parte del proyecto CONACYT-SENER-HIDROCARBUROS no. 00185183, “Proceso de recuperación mejorada con la tecnología de inyección de químicos (ASP) con aplicación mediante prueba piloto en el campo Poza Rica” aprobado en la convocatoria S0018-2011-03. Quiero agradecer a los líderes del proyecto, el Dr. J. Fernando Barragán Aroche y al Dr. Simón López Ramírez por darme la oportunidad de desarrollar un proyecto con esta orientación y así permitirme crecer tanto profesional como académicamente. A su vez quiero agradecer al personal que estuvo involucrado en darme capacitación y efectuar las pruebas de densidad y de fases, entre ellos a la Dra. Cecilia Durán, al ingeniero Luis Antonio Cervantes Montejano y al ingeniero Rodrigo Callejas Lemus, estoy muy agradecido por su ayuda.

A la empresa The Chemours Company Mexicana S. De R. L. De C. V. por su excelente trato en la colaboración.

Al ingeniero Luis Rebollar González, a la ingeniera Ximena Rebollar Tercero y a Alejandro Elnejem M. por su apoyo con los tensoactivos de Chemours.

Al Dr. Jorge Peón Peralta y al Instituto de Química de la UNAM por su apoyo con las sustancias de referencia.

Al Dr. William Henry Lee Alardin, coordinador de la investigación científica de la UNAM y al Dr. Jorge Manuel Vázquez Ramos, director de la Facultad de Química de la UNAM, por su ayuda con el convenio de confidencialidad. A su vez a Ruth Martín por su aval.





A Leonardo Teja del Instituto de Geología de la UNAM por su apoyo con el pulido de las muestras y al Dr. Enrique Bazúa Rueda por sus datos sobre el yacimiento.

A mi amigo y maestro, el M. en C. Jaime Pío Noriega Bernechea por su apoyo en la parte teórica y planeación de los experimentos y a su vez en ser un excelente tutor permitiéndome cumplir mi servicio social en esta área.

A mi padre, el Dr. Alfredo Antonio Ulloa Aguirre por su apoyo financiero y por su amor incondicional.

A mi madre, la maestra Ángela Pérez González de la Vega por ser un cimiento en mi educación y un ejemplo a seguir.

A mis abuelos, Jesús Pérez Martínez y Julieta González de la Vega por ser siempre un sostén en mi vida.

A mi abuela Grana.

A mis hermanos Ernesto, Regina y Alfredo.

A Irene López y a Antonio García por mantenerme siempre firme y a tiempo.

A mis alumnos, por hacerme aprender cada día más de ellos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente a la Facultad de Química que me ha enseñado lecciones tanto académicas como de la vida.





## ÍNDICE

<b>I RESUMEN</b>	<b>6</b>
<b>II MARCO TEÓRICO</b>	<b>7</b>
<i>LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO Y SU RELACIÓN CON LA FISICOQUÍMICA DE INTERFASES</i>	<b>7</b>
<i>TRABAJO EFECTUADO EN LOS LABORATORIOS ORIENTADOS A LA EXTRACCIÓN TERCIARIA</i>	<b>13</b>
<i>TENSOACTIVOS FLUORADOS</i>	<b>17</b>
<b>III TERMODINÁMICA DE INTERFASES</b>	<b>22</b>
<i>INTRODUCCIÓN</i>	<b>22</b>
<i>MODELO DE OWENS-WENDT-RABEL-KAELBLE (OWRK)</i>	<b>25</b>
<i>MODELO DE VAN OSS-CHAUDHURY-GOOD (OCG)</i>	<b>29</b>
<i>SOLUCIÓN DEL MODELO DE OCG PARA COMPONENTES BÁSICOS Y ÁCIDOS DE UN SÓLIDO</i>	<b>31</b>
<b>IV PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	<b>35</b>
<b>IV. I OBJETIVOS</b>	<b>35</b>
<b>IV. II HIPÓTESIS</b>	<b>35</b>
<b>V METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
<i>PLAN EXPERIMENTAL DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS SÓLIDAS</i>	<b>36</b>
<i>ANÁLISIS COMPOSICIONAL DE LA ROCA</i>	<b>36</b>
<i>PULIDO DE LA ROCA</i>	<b>41</b>
<i>TENSOACTIVOS ELEGIDOS PARA EL AÑEJAMIENTO</i>	<b>42</b>
<i>PLAN EXPERIMENTAL DE INTERFASES</i>	<b>45</b>
<i>PLACA DE WILHELMY</i>	<b>46</b>
<i>GOTA PENDIENTE</i>	<b>48</b>
<i>ÁNGULO DE CONTACTO</i>	<b>53</b>
<b>VI RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>57</b>
<i>RESULTADOS DE ÁNGULO DE CONTACTO</i>	<b>57</b>
<i>ANÁLISIS DE LOS ÁNGULOS OBTENIDOS</i>	<b>62</b>
<i>ENERGÍA LIBRE DE LA ROCA POR EL MÉTODO OWRK (OWENS-WENDT-RABEL-KAELBLE)</i>	<b>68</b>
<i>ENERGÍA LIBRE DE LA ROCA POR OCG (VAN OSS-CHAUDHURY-GOOD)</i>	<b>80</b>
<i>COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS OWRK-OCG</i>	<b>89</b>
<b>VII CONCLUSIONES, SOLUCIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>93</b>
<i>CONCLUSIONES</i>	<b>93</b>
<i>SOLUCIONES</i>	<b>94</b>
<i>RECOMENDACIONES</i>	<b>96</b>
<b>VIII BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>98</b>
<b>IX GLOSARIO DE TÉRMINOS</b>	<b>103</b>
<b>X LISTA DE TABLAS Y FIGURAS</b>	<b>107</b>
<b>XI APÉNDICE</b>	<b>113</b>





## I RESUMEN

En el presente trabajo se recalca la importancia que tiene la fisicoquímica de interfases en la extracción terciaria de petróleo, específicamente en yacimientos de gas y condensado. Esto nace de la necesidad de utilizar sustancias modificadoras de la mojabilidad para extraer más crudo. El enfoque aquí utilizado es mediante el estudio experimental para medir las fuerzas de las interacciones moleculares de la roca con diversos fluidos; después de un tratamiento con tensoactivo. El método numérico empleado es simple ya que se basa en modelos conocidos: el modelo de Owens Wendt Rabel y Kaelble (OWRK)<sup>10,15</sup> y el modelo de Van Oss Chaudhury Good (OCG)<sup>19</sup>. El nivel de complejidad aumenta por la heterogeneidad de la roca y la composición del yacimiento, aquí detallados. Este proyecto abarca desde qué tratamiento se le debe de dar al núcleo de yacimiento hasta qué tipo de tensoactivos se utilizan para este tipo de aplicación. A su vez se utilizaron tres métodos experimentales clásicos del laboratorio de interfases, los cuales son: la placa de Wilhelmy, la gota pendiente y el ángulo de contacto. Gracias a estas mediciones se logró calcular la energía libre interfacial de la roca y su alteración con tensoactivos, comparando ambos modelos teóricos. Finalmente se hace una recomendación al sector industrial del *Oil and Gas* sobre los resultados obtenidos.







## II MARCO TEÓRICO

### *La recuperación mejorada de petróleo y su relación con la fisicoquímica de interfases*

En el presente capítulo se valoran diversos aspectos sobre el panorama actual de la recuperación mejorada de petróleo y cómo ésta incide en un problema de fisicoquímica de interfases o fenómenos de superficie. El petróleo aún es importante en el mundo gracias a su creciente demanda global como energía primaria.<sup>1</sup> Al mismo tiempo, debido a la magnitud de las necesidades energéticas mundiales, las energías alternativas no son suficientes para sustituir esta fuente a corto plazo y de forma rentable. México no solamente sufre de gran demanda, sino que se está presenciando una escasez de suministro debido a un retraso tecnológico evidente. Las técnicas actuales de extracción de crudo no son suficientemente eficientes, cada vez es más difícil y más caro extraer. Si se quiere aumentar la reserva petrolera del país y así obtener más combustibles, se tienen que descubrir nuevos yacimientos o implementar técnicas de extracción mejorada en yacimientos maduros. Estas técnicas deben ser capaces de recuperar el aceite remanente que se encuentra atrapado en los poros la roca y que conforma un alto porcentaje de los depósitos totales, estimado entre el 40% y el 60% del volumen original<sup>1,12</sup>. Es por esto que se recurre a la **IOR (Improved Oil Recovery) o EOR (Enhanced Oil Recovery)**, por su nombre en inglés, con el fin de incrementar el factor de extracción (cantidad extraída), reflejado en la alza de la producción de gas y aceite de petróleo en un *yacimiento maduro*. La IOR o recuperación terciaria cubre muchos aspectos, pero en este caso, el enfoque será en la evaluación de *tensoactivos* que se deberán inyectar al yacimiento. Las técnicas de recuperación mejorada son rentables y tienen la capacidad de re-otorgar estabilidad al mercado petrolero mexicano. En el caso de la presente tesis, se dará un enfoque orientado a la recuperación mejorada de petróleo en yacimientos maduros, especialmente del tipo gas y condensado, mediante el uso de tensoactivos fluorados o fluorotensoactivos.





La demanda nacional de combustibles limpios provenientes de los yacimientos con aceite pesado, tienen un costo adicional por culpa de la tecnología necesaria para eliminar los compuestos pesados y/o exceso de azufre en las estructuras moleculares. Es por esto que se eligió el yacimiento de gas y condensado, debido a su aceite de alta pureza y, por lo tanto, su gran importancia en el país. La recuperación terciaria es el paso a seguir después de la recuperación primaria y de la recuperación secundaria, las cuales se les conoce como las etapas iniciales de la explotación de un yacimiento petrolero. La recuperación primaria es aquella que utiliza la presión natural del yacimiento para extraer el petróleo y la secundaria es la cual donde es necesario aumentar la presión dentro del yacimiento mediante la inyección de gases. En la extracción se intenta explotar completamente el yacimiento partiendo de la explotación primaria hasta la secundaria. Esto no es posible ya que llega un punto en el que la técnica de incremento de presión deja de funcionar y es por esto que, al finalizar cada tipo de recuperación, primaria y secundaria, una cantidad importante de crudo se queda atrapado en los poros de la roca. Un yacimiento maduro es aquél que ha pasado tanto por la explotación primaria, como la secundaria y puede ser rescatado gracias a la extracción mejorada de petróleo.

Si se quiere entender el panorama de la extracción mejorada, visto desde el punto de vista de la química y la ingeniería química, se tiene que evaluar al yacimiento como un sistema fisicoquímico complejo (multifase) compuesto por roca, gas y líquido del condensado. Este sistema sólido-líquido-gas, desde el aspecto de la ciencia de las interfases, no es fácil de evaluar y se necesita tener conocimiento de las interacciones intermoleculares presentes en el sistema y de los modelos adecuados a utilizar de acuerdo a la termodinámica de interfases. El sistema se evalúa con modelos originales, complementando con el buen manejo de los equipos de laboratorio de última generación y con el fin de que se lleve a cabo un acercamiento tanto teórico como experimental. Se requiere, como tema de estudio, ocasionar un cambio





fisicoquímico en la *interfase* sólido/líquido y sólido/gas del sistema, con una evaluación a temperatura y presión determinados, donde se utilizarán ciertos *tensoactivos*<sup>2</sup> para llevar a cabo estos experimentos y así obtener un estudio avanzado de interfases para el yacimiento estudiado. Las pruebas que se deben llevar a cabo, una vez finalizados los experimentos de interfases, son efectuadas en los laboratorios de recuperación terciaria. Esta labor se lleva a cabo para terminar de escoger al producto químico que recuperará el aceite de algún yacimiento en específico. Todo esto tiene como fin lograr un retorno económico con el gas y aceite recuperado.

La idea general de la recuperación terciaria es cambiar las características fisicoquímicas de la roca de yacimiento mediante la modificación de su *mojabilidad* utilizando tensoactivos o sustancias que modifican la *tensión interfacial*.<sup>3</sup> Es importante destacar que en el presente proyecto se desea comprobar un cambio de mojabilidad mediante el cálculo del cambio en la *energía libre interfacial*, la cual es la que describe la magnitud mojable y no mojable de la roca. En el caso del yacimiento de gas y condensado, con los tensoactivos adecuados, se logrará modificar la mojabilidad de la roca para reducir el taponamiento de condensado que es causado por la disminución de presión dentro del pozo y así recuperar la movilidad del mismo y extraer el aceite o el gas.<sup>3</sup> Este es el problema que se presenta en este tipo de yacimientos, donde al formarse un condensado en el pozo, se comporta como un tapón y éste no permite el flujo de aceite ligero o del gas remanente.

Si se analiza el diagrama *pvt* (presión-volumen-temperatura) de los fluidos de un yacimiento de gas y condensado: nos encontramos sobre la línea punteada a la temperatura natural del yacimiento (figura 1), donde, al disminuir la presión, se llega al *punto de rocío* ya que el yacimiento se encuentra termodinámicamente posicionado a la derecha del punto crítico. Esto provoca la formación de un tapón



de líquido que genera una drástica disminución en la producción del pozo. La presión se ha podido aumentar con la inyección de gases ( $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$  o Gas Natural) para así recuperar el producto; pero llega un punto en el que el método secundario ya no funciona.<sup>5</sup> El líquido del yacimiento se comporta como un *condensado retrógrado*; el cual provoca que el aceite quede atrapado dentro de la roca y se forme una saturación de tipo tapón.<sup>3</sup> Esta saturación se puede disminuir mediante el impulso de un gas que logre sacar los fluidos restantes por los poros, pero esto funciona hasta cierto punto (recuperación secundaria). Las técnicas de incremento de presión no son suficientes ya que el aceite atrapado en la roca es muy difícil de extraer. Es por esto que se utilizará un tensoactivo para reducir este efecto y lograr un destaponamiento en el pozo, para que se pueda extraer mayor cantidad de aceite remanente.

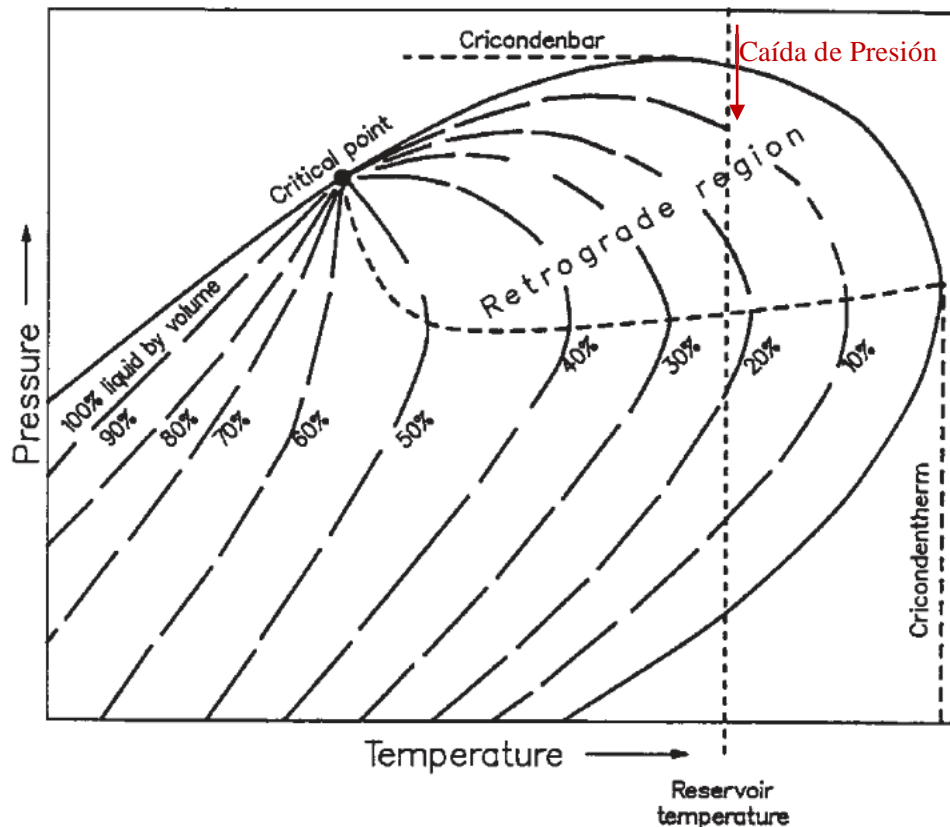


Figura 1. Diagrama de fases de un yacimiento de Gas y Condensado.<sup>8</sup>



En el caso de los pozos en las regiones del sureste de México, la roca está compuesta en su mayor parte por *carbonato de calcio o calcita* (CaCO<sub>3</sub>) y *carbonato de calcio-magnesio o dolomita* CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, es porosa, tiene una estructura fisicoquímica heterogénea y es muy permeable. El condensado del yacimiento tiene componentes tanto como hidrocarburos, agua de formación, y sales, lo cual lo hace un líquido muy complejo. El gas presente en el yacimiento es gas natural (CH<sub>3</sub>) con cierta presencia de nitrógeno o CO<sub>2</sub> (tabla 1).

**Tabla 1.** Composición de un yacimiento de gas y condensado obtenido mediante cromatografía de gases.

Componente	Fase Gas	Líquido Residual		Fluido Total	
	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol
N <sub>2</sub> Nitrogeno	1.042			1.642	1.040
CO <sub>2</sub> Dioxido de Carbono	0.069			0.170	0.069
H <sub>2</sub> S Sulfhidrico	0.000			0.000	0.000
C <sub>1</sub> Metano	95.162	0.019	0.229	85.895	94.942
C <sub>2</sub> Etano	1.965	0.010	0.067	3.325	1.960
C <sub>3</sub> Propano	0.736	0.020	0.088	1.826	0.734
iC <sub>4</sub> iso-Butano	0.171	0.011	0.037	0.559	0.170
nC <sub>4</sub> n-Butano	0.212	0.018	0.059	0.694	0.212
iC <sub>5</sub> iso-Pentano	0.084	0.014	0.038	0.343	0.084
nC <sub>5</sub> n-Pentano	0.079	0.016	0.043	0.320	0.079
C <sub>6</sub> Hexanos	0.082	1.406	3.251	0.424	0.090
C <sub>7</sub> Heptanos	0.177	0.318	0.666	0.908	0.177
C <sub>8</sub> Octanos	0.126	1.350	2.491	0.758	0.131
C <sub>9</sub> Nonanos	0.056	3.112	5.135	0.445	0.067
C <sub>10</sub> Decanos	0.026	5.936	8.425	0.350	0.046
C <sub>11</sub> Undecanos	0.013	9.239	11.990	0.345	0.041
C <sub>12</sub> Dodecanos	0.000	9.670	11.432	0.246	0.027
C <sub>13</sub> Tridecanos	0.000	9.428	10.296	0.240	0.024
C <sub>14</sub> Tetradecanos	0.000	8.392	8.481	0.213	0.020
C <sub>15</sub> Pentadecanos	0.000	8.086	7.557	0.206	0.017
C <sub>16</sub> Hexadecanos		6.535	5.675	0.166	0.013
C <sub>17</sub> Heptadecanos		6.928	5.633	0.176	0.013
C <sub>18</sub> Octadecanos		4.307	3.306	0.109	0.008
C <sub>19</sub> Nonadecanos		2.983	2.182	0.076	0.005
C <sub>20</sub> Eicosanos		3.066	2.144	0.078	0.005
C <sub>21</sub> Henicosanos		2.525	1.673	0.064	0.004
C <sub>22</sub> Docosanos		2.391	1.513	0.061	0.004
C <sub>23</sub> Tricosanos		2.246	1.364	0.057	0.003
C <sub>24</sub> Tetracosanos		2.179	1.266	0.055	0.003
C <sub>25</sub> Pentacosanos		1.678	0.938	0.042	0.003
C <sub>26</sub> Hexacosanos		1.553	0.835	0.040	0.001
C <sub>27</sub> Heptacosanos		2.017	1.040	0.052	0.003
C <sub>28</sub> Octacosanos		1.316	0.653	0.033	0.002
C <sub>29</sub> Nonacosanos		1.233	0.591	0.031	0.002
C <sub>30</sub> Triacantanos		0.950	0.439	0.025	0.001
C <sub>31</sub> Henitriacantanos		0.610	0.273	0.015	0.000
C <sub>32</sub> Dotriacantanos		0.437	0.190	0.011	0.000
C <sub>33</sub> Tritricantanos		0.000	0.000	0.000	0.000
C <sub>34</sub> Tetatricantanos		0.000	0.000	0.000	0.000
C <sub>35</sub> Pentatricantanos		0.000	0.000	0.000	0.000
C <sub>36+</sub> Hexatricantanos más		0.000	0.000	0.000	0.000
	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

Las condiciones naturales del yacimiento son:

**Temperatura = 67°C Presión = 370.6 Kg/cm<sup>2</sup> Profundidad = 2927.48 m.**





La necesidad en los yacimientos de gas y condensado es que la roca debe ser “mojable” al gas<sup>2,3,5</sup> pero el gas no moja y por consecuencia se tomará otro acercamiento al problema. El acercamiento tiene que ser del tipo termodinámico molecular donde se medirán los diversos factores de las interacciones moleculares de la interfase de la roca, los cuales definen el tipo de mojabilidad presente.

Si se quiere relacionar el problema del yacimiento con la fisicoquímica de interfases, se tiene que discutir sobre las interacciones intermoleculares de corto, mediano y largo alcance, como son: los *enlaces ácido-base (Lewis AB)*, *puentes de hidrógeno* o polares y las fuerzas de *Lifshitz-Van der Waals (London, Keesom y Debye)* o también llamadas de dispersión. Todas estas fuerzas se presentan en la interfase, la cual es la zona principal de estudio.<sup>13</sup> Estas interacciones permitirán utilizar modelos pertinentes partiendo de las teorías de R. J. Good, L. A. Girifalco, F. M. Fowkes<sup>9</sup> y T. Young<sup>11</sup> sobre las interacciones en la interfase y su desarrollo a lo largo de los años por parte de D. K. Owens<sup>10</sup> y C. J. Van Oss<sup>6</sup>. Se deben emplear los modelos adecuados para medir la energía interfacial de la roca de yacimiento mediante el experimento del ángulo de contacto. Los modelos teóricos utilizados fueron: Modelo de OWKR (Owens, Wendt, Rabel y Kaelble)<sup>10</sup> y Modelo de Ácido Base de Lewis (OCG) desarrollado por Van Oss, Chaudhury y Good<sup>6</sup>.

Con estos modelos roca se define como de alta o baja energía y por lo tanto una roca con baja energía libre interfacial será determinante para destapar el pozo. Los materiales que se utilizaron, para provocar este cambio en energía, son químicos modificadores de la mojabilidad o tensoactivos, disponibles en el sector comercial, provenientes tanto de The Dow Chemical Company como de Chemours Mexicana S.A. de C.V. (empresa proveniente de la antigua DuPont). Esta necesidad permite establecer un vínculo de colaboración para el desarrollo de la investigación con la industria de los químicos de especialidad. Es de utilidad recalcar la importancia que tienen estas dos empresas en este tipo de aplicaciones. La necesidad latente en la





elaboración de experimentos para descubrir nuevas aplicaciones, a su vez, tiene que ser satisfecha por el sector académico de la investigación aplicada, en este caso la UNAM. Se otorgará un especial interés a los fluoroquímicos de Chemours debido a que son los que han mostrado resultados favorables en situaciones similares.<sup>2</sup>

### *Trabajo efectuado en los laboratorios orientados a la extracción terciaria*

Los laboratorios de recuperación terciaria son de gran importancia para el estudio de los pozos y para elaborar técnicas innovadoras de extracción mejorada de petróleo. La demanda de estos laboratorios ha crecido ya que cada vez la extracción del aceite restante en los yacimientos es más difícil. En el caso del presente proyecto, se midió solamente la energía libre interfacial de la roca y su modificación con tensoactivos. Es claro que existen otros experimentos dentro de los laboratorios de recuperación terciaria, pero al ser una idea innovadora, se destinó tiempo y recursos solamente para este propósito.

Las metodologías experimentales más usadas para la medición de la energía interfacial son el ángulo de contacto y la cromatografía inversa, pero en el presente proyecto solamente se evaluó la energía libre mediante el ángulo de contacto. Las metodologías de medición de la tensión interfacial de los fluidos son necesarios para corregir los parámetros de las ecuaciones de los modelos de la energía interfacial. En este caso, para los llamados fluidos (líquidos) de referencia, fueron utilizados los métodos experimentales de la Placa de Wilhelmy y de la Gota Pendiente; el Método de la Gota Giratoria también se puede utilizar, pero solamente se le hará mención. Es importante recalcar la importancia que tiene la evaluación de la energía libre en la extracción terciaria ya que evalúa y predice las interacciones moleculares de la roca de un yacimiento, a nivel de laboratorio, así sea modificada con tensoactivos o con otras sustancias.

En los laboratorios de recuperación terciaria se tiene que comprobar la compatibilidad que tienen los tensoactivos con los fluidos que se encuentran





presentes en el yacimiento. Estas pruebas consisten en saber si el tensoactivo es insoluble o soluble a distintas concentraciones de salinidad y si es estable a la temperatura en la que se encuentra el yacimiento. Las diversas concentraciones de salinidad que se utilizan se deben a que posible que estén presentes en el yacimiento y/o en el agua que se utiliza para la inyección.

La solubilidad de los tensoactivos en el agua con sales (a distintas concentraciones y tipos de sales) se comprueba mediante el cálculo de su turbidez utilizando un turbidímetro. Los tensoactivos deben ser solubles a estas condiciones para que sean considerados y no descartados, es decir, deben cumplir con una turbidez menor a 10 NTU's (Unidades Nefelométricas de Turbidez), sin presentar precipitación. Esta prueba, más que nada, se efectúa para probar la interacción del tensoactivo con agua de mar o agua de la Comisión de Abastecimiento de PEMEX. Otra de las pruebas es estudiar la interacción de las diversas fases de tensoactivo, agua y aceite a la temperatura del yacimiento, observando las emulsiones creadas experimentalmente con composiciones variables. Las emulsiones formadas por la interacción entre las fases pueden permitir sacar conclusiones acerca del comportamiento multifásico en el yacimiento. Si las pruebas de compatibilidad no son favorables, es decir, si los tensoactivos no son solubles o no forman las emulsiones deseables (aceite en agua), se tienen que estudiar diversas mezclas de tensoactivo para encontrar la compatibilidad adecuada con el yacimiento en cuestión. Es de suma importancia contar con un tensoactivo (o mezcla) que se comporte de la manera deseada dentro del yacimiento, ya que, si no existe compatibilidad, no se puede lograr un cambio de mojabilidad. En los laboratorios de extracción mejorada de la UNAM se valoran los tensoactivos puros y mezclas, de acuerdo al *tren de pruebas de compatibilidad* de un yacimiento de crudo mediano correspondiente a la región de Poza Rica en México. Los resultados pueden llegar a ser aplicables para el yacimiento de gas y condensado ya que las condiciones son similares. Las pruebas de compatibilidad, al







mismo tiempo, sirven para poder preparar las disoluciones de tratamiento o *añejamiento de la roca*. El añejamiento de la roca es aquél que se debe de aplicar para que los cambios de mojabilidad adecuados ocurran, ya que se debe añejar con fluidos que se encuentran en el pozo. El añejamiento de la roca consiste en sumergir diversas muestras de roca en soluciones de tensoactivo-agua, tensoactivo-agua de mar, tensoactivo-aceite-agua, tensoactivo-aceite-agua, mezclas de tensoactivo-agua, etc. Esto se hace con el fin de observar los diversos cambios de mojabilidad mediante el tiempo. Mientras más tiempo se añeje o se deposite la roca en estas soluciones, se puede llegar a un estado constante de mojabilidad, es decir, donde la mojabilidad deja de cambiar. En el caso del presente proyecto solamente se añejó la roca en una disolución de agua-tensoactivo.

El resto de las pruebas efectuadas en los laboratorios de extracción mejorada son: El análisis SARA, estudios de impacto ambiental, pruebas de *imbibición espontánea* a altas presiones y temperaturas, diseño y síntesis de polímeros, programación de simuladores, estudios PVT, cromatografía de gases y líquidos, espectrometría de masas, inyección piloto en yacimiento y entre otros. La imbibición espontánea es crucial para saber qué comportamiento tendrá el tensoactivo a condiciones específicas del yacimiento. Ésta es la prueba más importante del desplazamiento en un medio poroso ya que predice qué alteraciones de mojabilidad sucederán en el pozo.

### *Roca de un yacimiento petrolero*

Las rocas de yacimiento petrolero se extraen de pozos petroleros a altas profundidades dentro de la corteza terrestre, en el caso de gas y condensado, las rocas pueden provenir de la zona del golfo ubicado en el mioceno medio o inferior a profundidades de hasta 4 km. En esta zona vivieron una gran cantidad de vertebrados en la era prehistórica y por eso que se encuentran combustibles y gases en esa zona. Algunos yacimientos fueron descubiertos en aguas profundas del golfo





de México y contienen rocas areniscas. En este caso no se le dio importancia ya que las areniscas no fueron evaluadas en el presente trabajo.

Los pozos de importancia en el proyecto son aquellos compuestos de *calcitas* ( $\text{CaCO}_3$ ) o *dolomitas* [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ]. La Sonda de Campeche en México contiene yacimientos de gas y condensado. Aquí es donde la producción principal se encuentra en zonas de rocas carbonatadas dolomitizadas ubicadas en la Brecha del Paleoceno-Cretácico Superior, en zonas de carbonatos fracturados del Cretácico superior al inferior, en las zonas de dolomías del Jurásico Superior Kimmeredgiano y en las arenas del Oxfordiano.<sup>25</sup> Esto quiere decir que la complejidad de la heterogeneidad de la roca se eleva por culpa de la ubicación del mismo yacimiento. El pozo Etkal-1 en esta región contiene gas y condensado de 54°API en rocas carbonatadas y dolomitizadas ubicado en la zona del Paleoceno-Cretácico Superior.<sup>25</sup> Este sería un ejemplo de un pozo de interés para el presente proyecto, así como el pozo Etkal-101, igualmente de gas y condensado con 49°API en rocas carbonatadas y dolomitizadas, ubicado en la Brecha del Paleoceno-Cretácico Superior.<sup>25</sup> De estos lugares es donde se recomienda extraer muestras, para que cuando se conviertan en yacimientos maduros, se puedan emplear técnicas de extracción mejorada.

El núcleo es un cilindro de roca que es extraído y cortado de la parte central del pozo utilizando un equipo especializado. La roca de este tipo contiene poros y cierta rugosidad (heterogeneidad física) y tiene composiciones mineralógicas distintas (heterogeneidad química). Se debe analizar de tal forma que se sepa con qué composición química se cuenta. La rugosidad fue modificada en el presente proyecto mediante técnicas de pulido en la superficie de la roca.

En el caso de los yacimientos de gas y condensado, se necesita lograr que la preferencia de la roca disminuya tanto hacia el agua como hacia el aceite<sup>3</sup>. Esto se logra mediante la alteración de las fuerzas con la que la roca se adhiere a distintos





fluidos; gracias a un tratamiento con tensoactivo. Esto define lo que es el cambio de mojabilidad de la roca.

### *Tensoactivos fluorados*

No hace falta destacar aquí que los tensoactivos no son solamente de gran relevancia para la industria del petróleo, sino que su uso se puede extender hacia los detergentes y jabones. Esto se debe a que tienen la capacidad de disminuir la tensión interfacial, formar micelas y así desechar los componentes no deseados en una mezcla. También tienen lugar de importancia en la industria alimenticia, industria cosmética, la medicina, en textiles y muchas otras más. En el caso de Du-Pont o Chemours, los fluoropolímeros o fluoroquímicos que ofrecen son: refrigerantes para aire acondicionado que no afectan al calentamiento global, repelentes, propelentes, supresores de fuego, dispersores, lubricantes, y etc.

La palabra tensoactivo es la traducción de la palabra en inglés “surfactant” que significa “surface active agent<sup>28</sup>”, ya que actúa, así se encuentre en bajas concentraciones, disminuyendo la tensión interfacial del medio en el que se encuentra. Esto sucede gracias a su adsorción en la interfase. Es por esto que se le acuñó tensoactivo, por su capacidad de modificar la tensión interfacial, aunque se le puede llamar a su vez surfactante. La molécula que compone al tensoactivo tiene una naturaleza anfifílica, es decir, que contiene dos tipos de interacciones o es capaz de interactuar con dos medios completamente diferentes. Un ejemplo sería una molécula con una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica (fig. 2), donde la porción hidrofílica interactúa o se disuelve con el agua y la otra parte se aleja de la misma y se apunta hacia cualquier otro medio de naturaleza diferente al agua. Un ejemplo de un medio diferente al agua, es el aceite, el cual hace que la porción hidrofóbica, en la mayoría de los casos, sea oleofílica o atractiva hacia el aceite. A esto se le llama, de forma genérica, porción liofílica: que se atrae a algo y porción liofóbica: que se aleja de algo.<sup>28</sup> La molécula de tensoactivo está formada de estas dos porciones, que





dependen de los átomos utilizados, una molécula hidrofóbica puede ser una cadena de carbonos e hidrógenos, nitrógeno, azufre, silicón, halógenos, etc. Los tensoactivos fluorados, como dice en su nombre, radican en que contienen al flúor (F) como parte de su estructura, normalmente en la parte hidrofóbica o cola de la molécula (ver fig. 2).<sup>28</sup>

Si se ve al tensoactivo como una cadena de hidrocarburo, hidrofóbica, en esta porción se le puede sustituir un F por cada átomo de hidrógeno en diversos lugares de la cadena, formando un perfluoroalquilo, lo cual la convertiría también en oleofóbica. La cantidad de átomos de flúor y su posición en la molécula define las interacciones electrostáticas que sufrirá con el medio. Los fluorotensoactivos perfluorados contienen flúor en toda la cadena y los parcialmente fluorados solamente en una porción de la misma.<sup>28</sup> Al mismo tiempo esta cadena de hidrocarburo con flúor puede también contener un grupo funcional, como -OH hidrofílico, por ejemplo, para conformar una molécula anfifílica o oleofóbica-hidrofílica. Es importante destacar que al agregar o quitar un átomo de flúor afecta drásticamente al comportamiento de la molécula; ya que el flúor es repelente a ciertos aceites y grasas.<sup>28</sup> Esto permite tener una gama enorme de tensoactivos o familias, con diversas cantidades de flúor en sus cadenas, en todas las combinaciones posibles para tener distintas interacciones. Otras de las ventajas de estos fluorotensoactivos son que disminuyen la tensión del agua mejor que la mayor parte de los demás tensoactivos y en menores concentraciones. A su vez, son capaces de resistir y seguir interactuando en medios difíciles como en: altas temperaturas, medios ácidos, medios básicos, medios con sales y con altas o bajas presiones. Esto los hace caros y difíciles de obtener, pero sí llega a ser rentable ya que se necesitan pocas concentraciones.

Los fluoroquímicos son divididos en diversas familias, dependiendo tanto del tipo de molécula, como de su aplicación. Los tensoactivos utilizados en el presente





proyecto son aniónicos y no iónicos de la familia Capstone™ (fluorados) por parte de Chemours y de la familia Dowfax™ por parte de Dow. Por cuestiones de confidencialidad, las estructuras de los tensoactivos no fueron proporcionadas.

Según Kissa, et col.<sup>28</sup> los tensoactivos fluorados se dividen en:

**Tabla 2.** Clasificación de los tensoactivos fluorados.<sup>28</sup>

<b>Tipo de tensoactivo fluorado</b>	<b>Descripción</b>
Aniónico	Porción hidrofóbica aniónica, ej. $R_f\text{COO}^-\text{Na}^+$ , donde $R_f$ es una cadena fluorada hidrofóbica.
Catiónico	Porción hidrofóbica catiónica, ej. $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$ donde la cadena fluorada tiene $n$ F's.
Anfotérico	Tienen al menos un grupo aniónico y un grupo catiónico en su punto isoeléctrico. <sup>28</sup>
No-iónico	No sufren una disociación iónica, ej. $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ . Este tipo de tensoactivos pueden tener una porción oleofóbica y oleofílica sin necesidad de tener un hidrófilo. <sup>28</sup>
Con silicón	Contiene sílice en su estructura, ej. $(\text{Me}_3\text{CO})_2[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}]_2\text{SiMe}_3$ , a estos se les conoce como Fluorosiliconas. <sup>28</sup>
Sin un hidrófilo	Son alcanos semi-fluorados con la fórmula $\text{F}(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{H}$ , se comportan de forma anfifílica en un medio de hidrocarburo o de fluorocarburo. <sup>28</sup>
Poliméricos	Son aquellos que contienen unidades repetidas perfluoradas y/o grupos de perfluoroalquilo y pueden contener fluorosiliconas.





Los tensoactivos fluorados o fluorotensoactivos (fluorosurfactants) fueron escogidos para los experimentos gracias a los resultados obtenidos por Karandish et col. en su artículo “Wettability alteration in gas-condensate carbonate reservoir using anionic fluorinated treatment”<sup>2</sup>. El artículo trata no solamente como los tensoactivos fluorados cambian la mojabilidad de la roca para que esta se vuelva tanto hidrofóbica como oleofóbica. Éstos, al mismo tiempo, presentan una gran estabilidad y compatibilidad con los fluidos contenidos en el yacimiento de gas y condensado. A su vez, el artículo menciona que se han obtenido valores de permeabilidad relativa aceptables dentro de los núcleos de Calcita. Los tensoactivos elegidos, en su mayoría fueron aniónicos, ya que la *carga formal de la calcita* es positiva, en el rango de 5 a 10 de pH<sup>29</sup>, este dato es importante ya que se necesita que el tensoactivo se adsorba en la superficie de la roca. Se ha comprobado que tanto los aniónicos como catiónicos se han logrado adherir a la roca, pero al prevalecer la carga positiva sobre la superficie de la roca, se escogieron tensoactivos aniónicos.<sup>29</sup>

Los tensoactivos fluorados aniónicos se disocian en agua formando aniones fluorados con cationes orgánicos o inorgánicos, según Kissa et col.<sup>28</sup> se pueden dividir en cuatro categorías principales:

Carboxilatos	$R_f\text{COO}^-M^+$
Sulfonatos	$R_f\text{SO}_3^-M^+$
Sulfatos	$R_f\text{OSO}_3^-M^+$
Fosfatos	$R_f\text{OP(O)O}_2^{2-}M_2^+$

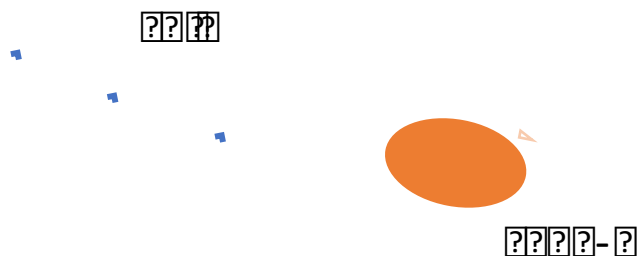
$R_f$  es el hidrófobo fluorado y  $M^+$  es el catión orgánico o inorgánico.<sup>28</sup> Gracias a esta división se puede distinguir entre los distintos tipos de tensoactivos fluorados aniónicos. El hidrófobo fluorado puede ser un grupo perfluoroalquilo, lo que lo hace oleofóbico (sin afinidad por el aceite) al mismo tiempo y puede estar parcialmente fluorado. El hidrófobo puede contener otros grupos en su cadena; éstos incrementan





el grado de complejidad a la molécula. Este grado de complejidad se reflejará en las interacciones del tensoactivo en el sistema que se encuentre.

Las concentraciones de tensoactivo para que se logre un cambio de mojabilidad son muy pequeñas, del orden de 1% a 0.2% (masa) lo que disminuye los costos y el impacto ecológico. Al mismo tiempo se evaluaron algunos tensoactivos biodegradables los cuales no logran efectuar un daño al medio ambiente. No se discutirá a fondo la rentabilidad de la recuperación mejorada con tensoactivos ya que el análisis fisicoquímico es la base para encontrar muchas soluciones y entre ellas posiblemente la más económica. Los tensoactivos utilizados en el presente proyecto se discutirán en los capítulos siguientes.



**Figura 2.** Representación esquemática de un tensoactivo.





### III TERMODINÁMICA DE INTERFASES

#### *Introducción*

El estudio de la energía en la superficie de un sólido, en este caso no metálico, se puede estimar a partir de la interacción de la misma superficie con un líquido, calculando la diferencia de tensiones y sus diversos componentes. La novedad de nuestro tratamiento consiste en combinar la termodinámica clásica de interfases con la termodinámica molecular al aplicar los conceptos de potenciales intermoleculares y sus contribuciones a las expresiones de la tensión interfacial. El sólido en el bulto no presenta fuerzas medibles ya que está compuesto de los mismos átomos y la fuerza neta es cero; pero en la superficie se puede analizar una diferencia de tensiones. Estas tensiones se describen a partir de un  $\Delta G$  ya que la tensión interfacial describe la energía libre presente ocasionada por la interacción sólido-líquido.

De forma individual, esta energía se define como la tensión ( $\gamma$ ) igual al cambio de la energía libre de Gibbs ( $dG$ ) de la interfase, entre el área diferencial de la interfase considerada ( $dA$ ) a temperatura ( $T$ ), presión ( $P$ ) y composición ( $n$ ) constantes expresado por:

$$\gamma = \frac{\partial G}{\partial A (T,p,n)} \quad (1)$$

Ecuación de la generalización de la tensión interfacial<sup>14</sup>

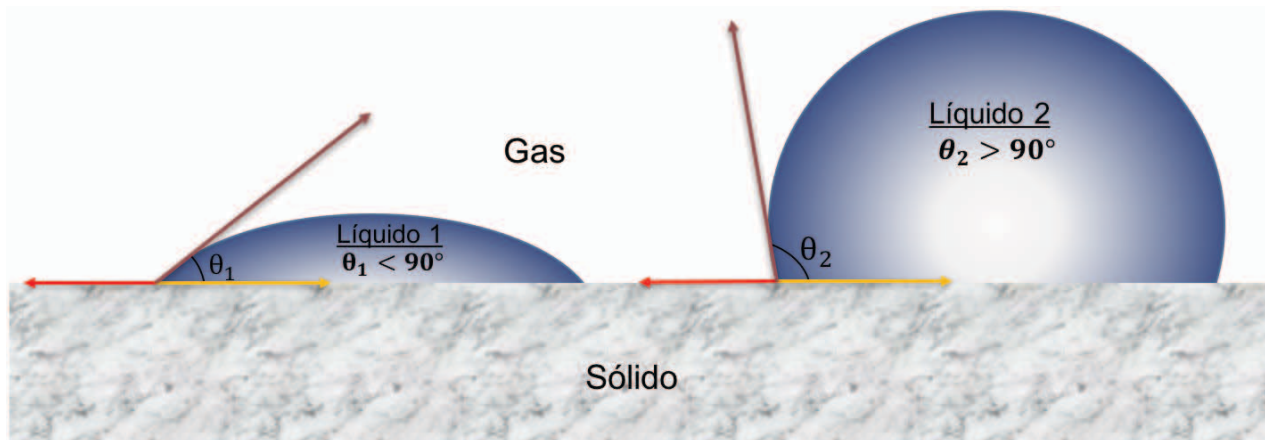
El símbolo ( $\gamma$ ) se le conoce como energía libre superficial o tensión interfacial y es aquel trabajo reversible necesario para extender la superficie o para llevar los átomos del bulto a la superficie expresado en  $\text{mN/m}$  o  $\text{mJ/m}^2$ . Lo que se estudiará es la interacción de las tensiones tanto en el sólido, como en el líquido y en la interfase.

Este balance energético explica por qué se forman gotas de líquido sobre la superficie de un sólido. Hay que tener en cuenta que, al mismo tiempo, la forma de la gota también depende de la energía de cohesión de las moléculas del líquido que compete con la energía de adhesión presente en la interacción del sólido con el





líquido. Cuando la energía de cohesión es mayor se forma la gota y el ángulo es mayor a cero, cuando la energía de adhesión es mayor se observa un esparcimiento o derrame. A este ángulo se le conoce como en ángulo de contacto y es aquél que se forma entre una gota líquida y la superficie del sólido en la que es depositada. Por convención se tiende a considerar una superficie como no mojable al tener un ángulo mayor a 90° y mojable siendo éste menor a 90°:



**Figura 3.** Esquema básico de dos ángulos de contacto en un medio gaseoso.

La energía libre de adhesión entre el sólido y el líquido se definió como  $\gamma_{sl} \cos \theta$  en la siguiente ecuación:

$$\gamma_{sl} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{lg} \quad (2)$$

Ecuación de Dupré<sup>17</sup>

Este balance energético está dado por la tensión interfacial entre el sólido y el líquido ( $\gamma_{sl}$ ) menos la tensión interfacial del sólido-gas ( $\gamma_s$ ) y la tensión interfacial del líquido-gas ( $\gamma_l$ ); lo que al mismo tiempo equivale al negativo del trabajo de adhesión ( $\gamma_{sl} \cos \theta$ ). A la ( $\gamma_s$ ) se le llama energía libre interfacial del sólido y es el término de interés en el presente caso. El análisis realizado, utilizando el ángulo de contacto, por parte de Thomas Young<sup>11</sup> en 1805 permitió llegar a la ecuación que describe a la energía libre interfacial del sólido mediante:

$$\gamma_s = \gamma_{lg} \cos \theta + \gamma_{sg} \quad (3)$$

Ecuación de Young<sup>11</sup>



Se le dice interfacial ya que es entre el sólido y el gas (medio) solo que  $g$  no se escribe. El símbolo  $\theta$  es el ángulo de contacto de la gota y es una propiedad que se puede medir mediante el uso de técnicas goniométricas de alta resolución, lo que se verá en el siguiente capítulo.

La ecuación (3) se sustituye en la ecuación (2) despejando y obteniendo:

$$(1 + \cos(\theta))\gamma_l = -\Delta G_{sl}^{adh} \quad (4)$$

Ecuación de Young-Dupré

Esta ecuación permite dar un enfoque en términos del ángulo de contacto relacionado a la energía libre de adhesión de la interacción sólido-líquido. La energía libre, en términos de fuerzas intermoleculares, es ocasionada por la interacción de fuerzas de mediano y largo alcance. Las interacciones de largo alcance se definirán como las de Lifshitz Van der Waals (dispersivas) y las fuerzas de mediano alcance o donadoras de electrones serán las fuerzas ácido-base de Lewis o los puentes de hidrógeno (polares).

La definición anterior permitirá establecer la siguiente relación aditiva, dada por Van Oss<sup>6</sup>:

$$-\Delta G_{sl}^{adh} = -\Delta G_{sl}^{LW} - \Delta G_{sl}^{ab} \quad (5)$$

Componentes de la energía libre de adhesión<sup>6</sup>

El término LW significa Lifshitz Van der Waals lo cual engloba aditivamente las fuerzas dipolo-dipolo (Keesom), dipolo-dipolo inducido (Debye) y dipolo instantáneo-dipolo inducido (London). El *término ab* significa la interacción polar entre un ácido de Brønsted (hidrógeno donador) y una base de Brønsted (aceptor de hidrógeno).<sup>6,18</sup> Ya que este tipo de interacciones no sólo se dan por puente de hidrógeno, se tiene que tomar en cuenta que el término polar se extiende a todos los fenómenos que donadores-aceptores de electrones, es decir, al carácter de los ácidos y bases de Lewis.<sup>6</sup> La diferencia entre Brønsted y Lewis es que en el caso del primero





se dona un protón y en el segundo un par de electrones, todos los ácidos de Brønsted son ácidos de Lewis por lo que se permite englobar ambas interacciones en un solo término.

Antes de evaluar los modelos, se debe mencionar a la propiedad establecida por Fowkes, de los componentes de la tensión interfacial:

$$\gamma_i^{total} = \sum_{n=0}^{\infty} \gamma_i^n \quad (6)$$

Propiedad aditiva de los componentes de la tensión interfacial<sup>9</sup>

### *Modelo de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)*

El primer modelo a evaluar será el establecido por Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), gracias a sus estudios con superficies de polímeros<sup>10,15</sup> basados en los avances de Frederick M. Fowkes<sup>9,16</sup> estableciendo una terminología para los distintos tipos de interacciones:

$$-\Delta G_{sl}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (7)$$

Factor no polar (dispersivo) de la energía libre<sup>10,15</sup>

$$-\Delta G_{sl}^{ab} = 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (8)$$

Factor polar de la energía libre<sup>10,15</sup>

Este modelo describe a las fuerzas dispersivas de tal forma que  $\gamma_s^d$  es la energía libre de dispersión del sólido,  $\gamma_l^d$  es la componente interfacial dispersiva del líquido; a las fuerzas polares como  $\gamma_s^p$  siendo la energía libre polar del sólido y  $\gamma_l^p$  el componente interfacial polar del líquido. Este modelo simplifica a las fuerzas polares, sin tomar en cuenta las cargas, lo que la hace útil para evaluar la energía libre interfacial, pero no de forma específica. Para entender el término de la raíz multiplicada por dos, se debe considerar a la ecuación de Dupré (2) sustituyendo el término ( $\gamma_{sl}$ ), de lo cual no se entrará a detalle.





Si se sustituyen las ecuaciones (4), (5), (7) y (8) se obtiene lo siguiente:

$$(1 + \cos(\theta))\gamma_l = 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}) \quad (9)$$

Relación de OWRK<sup>10</sup>

Esta relación permite calcular los componentes de la energía libre del sólido mediante su linealización utilizando como términos conocidos: la medición de ángulos de contacto y de tensión interfacial de varios líquidos, a los cuales llamaremos *fluidos de referencia*.

$$\frac{1 + \cos(\theta)}{2} * \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (10)$$

Linealización de la relación de OWRK

La linealización es de la forma:

$$y = mx + b \quad (11)$$

Ecuación de una recta

Los términos son:

$$y = \frac{1 + \cos(\theta)}{2} * \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} \quad (12)$$

Término dependiente de OWRK

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \quad (13)$$

Término independiente de OWRK





$$m = \sqrt{\gamma_s^p} \quad (14)$$

Pendiente de OWRK

$$b = \sqrt{\gamma_s^d} \quad (15)$$

Ordenada al origen de OWRK

Tanto el término dependiente como el término independiente se pueden encontrar mediante la experimentación. Al graficar la recta; la pendiente y la ordenada al origen (elevados al cuadrado) permitirán obtener el cálculo de energía interfacial del sólido según OWRK. Uno de los requisitos para que se considere una recta estudiada es partir de mínimo tres fluidos, es decir, evaluando tres experimentos de ángulos de contacto. Se debe contar antes con las tres caracterizaciones de tensión interfacial para cada fluido de referencia utilizado. Se recomienda cuando menos 3 fluidos con alta tensión interfacial para cada medición, pero si se cuenta con más, los resultados serán más favorables. Los fluidos recomendados se mostrarán en el siguiente capítulo.

Partiendo de la premisa de que las fuerzas tanto polares como de dispersión son aditivas<sup>9</sup>, la energía libre total del sólido y la tensión total del líquido estará dado por:

$$\gamma_s^d + \gamma_s^p = \gamma_s^{total} \quad (16)$$

Energía libre interfacial total del sólido<sup>36</sup>

$$\gamma_l^d + \gamma_l^p = \gamma_l \quad (17)$$

Tensión interfacial total del líquido<sup>36</sup>

Esta premisa permitirá dar estimaciones concretas y será de gran ayuda en el cálculo de la tensión interfacial de cada fluido de referencia.





Para el cálculo de las propiedades tanto polares como dispersivas de los fluidos de referencia con el modelo de OWRK<sup>10,15</sup> se necesita la experimentación adecuada y a su vez se necesita tratar con la siguiente ecuación:

$$\gamma_{1/2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}) \quad (18)$$

Tensión interfacial de dos fluidos<sup>10</sup>

En la ecuación (18) tanto 1 como 2 representan líquidos diferentes, pero 2 tiene que tener una naturaleza totalmente dispersiva, como es el caso de los hidrocarburos. A ambos se les debe calcular su tensión interfacial total con el aire y la tensión interfacial entre ellos. Dado que el fluido 2 es de naturaleza dispersiva (en este caso se utilizó n-decano) se puede concretar lo siguiente:

$$\gamma_2^p = 0 \quad (19)$$

Carácter polar de un fluido dispersivo<sup>9,35</sup>

$$\gamma_2 = \gamma_2^d \quad (20)$$

Tensión interfacial total de un fluido dispersivo<sup>9,35</sup>

Gracias a esto se puede simplificar la ecuación (18) de la forma:

$$\gamma_1^d = \frac{(\gamma_2 + \gamma_1 - \gamma_{1/2})^2}{4\gamma_2} \quad (21)$$

Carácter dispersivo del fluido de referencia 1<sup>9</sup>

Tanto ( $\gamma_1$ ) como ( $\gamma_2$ ) se pueden medir utilizando la placa de Wilhelmy y ( $\gamma_{1/2}$ ) se puede medir mediante el método de la gota pendiente. Al efectuar las mediciones se podrá deducir el carácter polar del fluido de referencia mediante (6):

$$\gamma_1^p = \gamma_1 - \gamma_1^d \quad (22)$$

Carácter polar del fluido de referencia<sup>9,36</sup>





Las metodologías experimentales de ángulo de contacto, placa de Wilhelmy y gota pendiente se discutirán en el siguiente capítulo.

*Modelo de Van Oss-Chaudhury-Good (OCG)*

El segundo modelo a evaluar será el modelo de Van Oss-Chaudhury-Good (OCG)<sup>19</sup> que extiende los términos polares, evaluando las cargas involucradas:

$$-\Delta G_{sl}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} \quad (23)$$

Factor no polar de la energía libre

$$-\Delta G_{sl}^{ab} = 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} \quad (24)$$

Factor ácido/base de la energía libre<sup>19</sup>

El parámetro del electrón donador se le designa a ( $\gamma^-$ ) así sea del sólido ( $\gamma_s^-$ ) o del líquido ( $\gamma_l^-$ ), conocidos como los componentes básicos. El parámetro del electrón aceptor se le designa ( $\gamma^+$ ), así sea del sólido ( $\gamma_s^+$ ) o del líquido ( $\gamma_l^+$ ), siendo estos los componentes ácidos. Los términos dispersivos son  $\gamma_s^{LW}$  y  $\gamma_l^{LW}$  para el sólido y el líquido respectivamente, en el caso del líquido:  $\gamma_l^{LW} = \gamma_l^d$  partiendo de OWRK.

Combinando las ecuaciones (3), (4), (23) y (24) se obtiene:

$$(1 + \cos(\theta))\gamma_l = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-}) \quad (25)$$

Relación de OCG<sup>6,18,19</sup>

Este método es el más complejo y requiere primeramente el cálculo de los términos dispersivos para después obtener los términos polares mediante la solución de dos ecuaciones con dos incógnitas. De forma experimental se deberán utilizar tres diferentes fluidos de referencia; de los cuales al menos dos deben ser polares. La estimación del carácter dispersivo debe ser la primera en efectuarse; donde la ecuación se reduce a:





$$[1 + \cos (\theta)] \gamma_l = 2 \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} \quad (26)$$

Relación de OCG dispersiva

Este experimento se puede realizar con un solo fluido dispersivo calculando su tensión interfacial total  $\gamma_l$  que es equivalente a  $\gamma_l^{LW}$  y midiendo el ángulo de contacto con el sólido. Finalmente se despeja  $\gamma_s^{LW}$  obteniendo el carácter dispersivo de la energía interfacial del sólido.

Se despeja de la siguiente forma:

$$\left[ \frac{(1 + \cos (\theta)) \gamma_l}{2 \sqrt{\gamma_l^{LW}}} \right]^2 = \gamma_s^{LW} \quad (27)$$

Despeje de OCG dispersiva

Una vez que se obtiene el valor dispersivo se necesita encontrar el valor de  $(\gamma_l^+)$  y de  $(\gamma_l^-)$ , los cuales están basados en el valor absoluto del factor polar del agua ( $H_2O$ ) donde:

$$\gamma_w^{AB} = 51 \text{ mJ/m}^2 \quad (28)$$

Valor del componente polar total del agua a 20°C <sup>9,18</sup>

Se propuso en principio que a 20°C los parámetros del agua son:

$$\gamma_w^+ = \gamma_w^- = 25.5 \text{ mJ/m}^2 \quad (29)$$

Parámetros ácido-base para el agua a 20°C <sup>9,18</sup>

A partir de esta base, diversos autores han logrado encontrar tanto  $(\gamma_l^+)$  como  $(\gamma_l^-)$  para diversos líquidos.<sup>18</sup> La base utilizada puede cambiar ya que ésta ha dado energías con valor negativo, los parámetros para el agua utilizados en el presente proyecto se mostrarán en los capítulos siguientes, partiendo de una escala de referencia para el agua totalmente diferente.<sup>32</sup>







Una vez que se obtienen los parámetros correspondientes a los dos fluidos polares y al fluido dispersivo, se deberá resolver un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, donde los valores restantes ( $\gamma_s^-$ ) y ( $\gamma_s^+$ ) son las incógnitas. Esto permitirá obtener el valor del componente AB de la energía libre interfacial del sólido:

$$\gamma_s^{AB} = 2 \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (30)$$

Componente ácido-base de la energía libre del sólido

Finalmente se obtiene la energía libre interfacial total del sólido, con la siguiente ecuación:

$$\gamma_s^{Total} = \gamma_s^{LW} + 2 \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} \quad (31)$$

Energía libre interfacial total del sólido<sup>6,18,19</sup>

La ecuación (31) describe la independencia entre las interacciones dispersivas y las ácido-base de Lewis.

Es importante recalcar que los valores obtenidos tanto para OWRK como para OCG en roca de yacimiento pueden alterarse. Esto se logra utilizando sustancias alteradoras de la energía interfacial o de la mojabilidad, en este caso se utilizaron los tensoactivos.

*Solución del modelo de OCG para componentes básicos y ácidos de un sólido*

$$(1 + \cos(\theta_1))\gamma_{l_1} = 2 \left( \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{l_1}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{l_1}^+} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{l_1}^-} \right) \quad (25.1)$$

Primera ecuación del sistema de ecuaciones con dos incógnitas

$$(1 + \cos(\theta_2))\gamma_{l_2} = 2 \left( \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{l_2}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{l_2}^+} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{l_2}^-} \right) \quad (25.2)$$

Segunda ecuación del sistema de ecuaciones con dos incógnitas

A cada fluido se le debe conocer su componente dispersivo, básico, ácido, la tensión interfacial total y el ángulo de contacto con el sólido problema. Al mismo tiempo ya





se debe contar con el dato de energía libre de dispersión del sólido  $\gamma_s^{LW}$  previamente calculado con un fluido puramente dispersivo, en este caso se utilizó el 1-Bromonaftaleno. La resolución del sistema de ecuaciones con dos incógnitas se resolvió en base a la manipulación de las ecuaciones (25.2) y (25.1), despejando primeramente  $\sqrt{\gamma_s^+}$  de (25.2) y sustituyendo en (25.1).

Se puede tomar otro acercamiento y resolver el sistema de forma directa en algún programa como Mathcad o Matlab, pero con este método se permite enseñar a los alumnos de sexto semestre, cursando la materia de Fenómenos de Superficie, la manera sencilla de despejar a mano y resolver este problema en Excel:

$$\sqrt{\gamma_s^+} = \frac{(1 + \cos(\theta_2))\gamma_{l_2} - \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_2}^{LW}} - \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{l_2}^+}}{\sqrt{\gamma_{l_2}^-}} \quad (25.3)$$

Despeje de (25.2) y resolución de  $\sqrt{\gamma_s^+}$

$$(1 + \cos(\theta_1))\gamma_{l_1} = 2 \left( \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_1}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{l_1}^+} + \frac{(1 + \cos(\theta_2))\gamma_{l_2} - \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_2}^{LW}} - \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{l_2}^+}}{\sqrt{\gamma_{l_2}^-}} \sqrt{\gamma_{l_1}^-} \right) \quad (25.4)$$

sustitución (25.3) en (25.1)

$$\frac{(1 + \cos(\theta_1))\gamma_{l_1}}{2} - \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_1}^{LW}} = + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{l_1}^+} + \frac{(1 + \cos(\theta_2))\gamma_{l_2} - \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_2}^{LW}} - \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{l_2}^+}}{\sqrt{\gamma_{l_2}^-}} \sqrt{\gamma_{l_1}^-} \quad (25.5)$$

despeje de (25.4)





$$\frac{(1+\cos(\theta_1))\gamma_{l_1}}{2} - \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_1}^{LW}} = + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_{l_1}^+} + \left[ \frac{(1+\cos(\theta_2))\gamma_{l_2}}{2} - \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_2}^{LW}} - \sqrt{\gamma_s^-\gamma_{l_2}^+} \right] \frac{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_2}^-}} \quad (25.6)$$

reacomodo de (25.5)

$$\frac{(1+\cos(\theta_1))\gamma_{l_1}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{2\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \frac{\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_1}^{LW}}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} = + \frac{\sqrt{\gamma_s^-\gamma_{l_1}^+}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} + \frac{(1+\cos(\theta_2))\gamma_{l_2}}{2} - \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_2}^{LW}} - \sqrt{\gamma_s^-\gamma_{l_2}^+}$$

multiplicación por  $\frac{\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}}$  (25.7)

$$\frac{(1+\cos(\theta_1))\gamma_{l_1}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{2\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \frac{\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_1}^{LW}}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \frac{(1+\cos(\theta_2))\gamma_{l_2}}{2} + \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_2}^{LW}} = + \frac{\sqrt{\gamma_s^-\gamma_{l_1}^+}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \sqrt{\gamma_s^-\gamma_{l_2}^+}$$

reacomodo de (25.7) (25.8)

$$\frac{(1+\cos(\theta_1))\gamma_{l_1}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{2\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \frac{\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_1}^{LW}}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \frac{(1+\cos(\theta_2))\gamma_{l_2}}{2} + \sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_{l_2}^{LW}} = \sqrt{\gamma_s^-} \left( \frac{\sqrt{\gamma_{l_1}^+}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \sqrt{\gamma_{l_2}^+} \right)$$

despeje de  $\sqrt{\gamma_s^-}$  (25.9)

$$\frac{(1+\cos(\theta_1))\gamma_{l_1}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{2\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \frac{(1+\cos(\theta_2))\gamma_{l_2}}{2} + \sqrt{\gamma_s^{LW}} \left( -\frac{\sqrt{\gamma_{l_1}^{LW}}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} + \sqrt{\gamma_{l_2}^{LW}} \right) = \sqrt{\gamma_s^-} \left( \frac{\sqrt{\gamma_{l_1}^+}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \sqrt{\gamma_{l_2}^+} \right)$$

despeje de  $\sqrt{\gamma_s^{LW}}$  (25.10)





$$\sqrt{\gamma_s^-} = \frac{\frac{(1 + \cos(\theta_1))\gamma_{l_1}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{2\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \frac{(1 + \cos(\theta_2))\gamma_{l_2}}{2} + \sqrt{\gamma_s^{LW}} \left( -\frac{\sqrt{\gamma_{l_1}^{LW}}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} + \sqrt{\gamma_{l_2}^{LW}} \right)}{\left( \frac{\sqrt{\gamma_{l_1}^+}\sqrt{\gamma_{l_2}^-}}{\sqrt{\gamma_{l_1}^-}} - \sqrt{\gamma_{l_2}^+} \right)}$$

resolución de  $\sqrt{\gamma_s^-}$  (25.11)

Elevando al cuadrado, tanto la ecuación (25.3) como la ecuación (25.11), se obtiene  $\gamma_s^+$  y  $\gamma_s^-$  respectivamente. La idea principal de este razonamiento termodinámico es modificar los valores: ácido  $\gamma_s^+$ , base  $\gamma_s^-$ , polar total  $\gamma_s^{AB}$  y el dispersivo  $\gamma_s^{LW}$  utilizando tensoactivos, obteniendo diversos valores numéricos, interpretables para predecir la interacción molecular que tendrá la roca dentro del yacimiento.

Se analizará qué tan polar es la roca mediante el porcentaje de polaridad:

$$\% \text{ Polaridad} = \frac{\gamma_s^{AB}}{\gamma_s^{total}} \times 100$$

Ecuación del % de polaridad de una superficie sólida (32)

El porcentaje de polaridad permitirá definir qué tan polar es la roca y a su vez qué tan alta es la disminución o aumento del carácter polar. El factor dispersivo se analizará por su diferencia numérica.





## IV PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las rocas de alta energía son un obstáculo para extraer de forma terciaria el gas y aceite de petróleo en los yacimientos de gas y condensado. Es por esto que se debe encontrar una solución que disminuya sus valores energéticos mediante el uso de sustancias modificadoras de la mojabilidad.

### IV. I OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto es medir la intensidad de las interacciones moleculares entre un sólido heterogéneo y distintos fluidos de referencia mediante los modelos de OWRK y OCG antes y después de ser sometido a un tratamiento con tensoactivo.

A su vez se tratarán los siguientes objetivos secundarios:

- Estudiar el cambio de energía de la roca, antes y después del añejamiento, para comprobar una modificación en la mojabilidad.
- Comparar ambos modelos numéricamente y concretar cuál es el más exacto o aproximado a la realidad.
- Elaborar una recomendación sobre qué tensoactivos utilizar en los yacimientos de gas y condensado.
- Proponer si existe la posible formación de una monocapa<sup>14</sup> de tensoactivo presente en la superficie de la roca después del añejamiento, lo cual causa la alteración de la mojabilidad.

### IV. II HIPÓTESIS

Los enfoques termodinámicos experimentales de OWRK y OCG son un buen acercamiento para definir el cambio de mojabilidad en la roca de yacimiento antes y después de ser sometida a un tratamiento con tensoactivo.





## V METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### *Plan experimental de preparación de muestras sólidas*



**Figura 4.** Plan experimental de preparación de muestras sólidas.

En la presente figura 4 se presenta el plan experimental que se siguió para preparar las muestras sólidas, con el objetivo de que fueran aptas para el experimento de ángulo de contacto.

### *Análisis composicional de la roca*

Las rocas utilizadas fueron dos núcleos provenientes de yacimientos mexicanos Muestra 175 (M175-I) y la Muestra 176 (M176-I) y muestras de roca de tipo estándar de calcita  $\text{CaCO}_3$  pura, Muestra 241 (M241-I) comprada en una tienda de minerales llamada MineraliA<sup>®</sup>. El estudio de los elementos y/o compuestos de cada roca, en %masa, a excepción del estándar, fueron evaluados mediante fluorescencia de rayos X. Al mismo tiempo, la heterogeneidad en la composición química de la roca de yacimiento y de la estándar se describe gracias al tipo de minerales obtenidos en la difracción de rayos X. Ambas pruebas fueron efectuadas por la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación) de la UNAM.





**Tabla 3.** Composición de las muestras M175-I y M176-I mediante fluorescencia de rayos X.

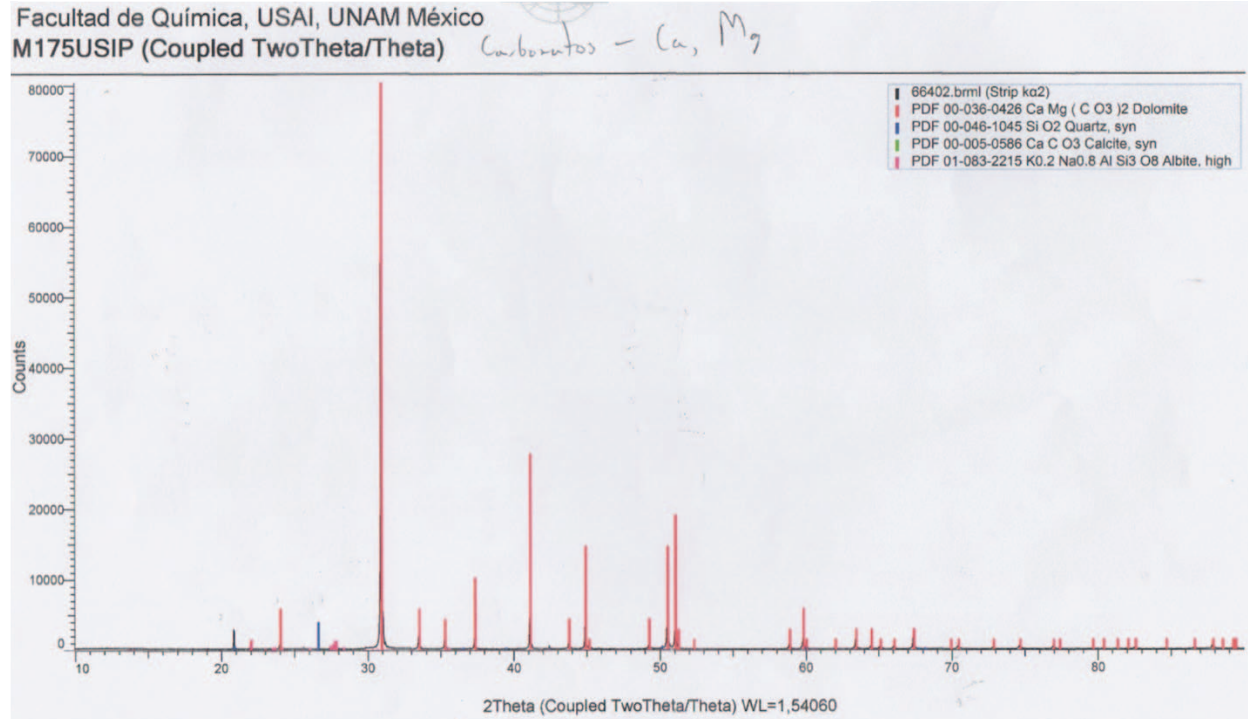
Muestra	%SiO <sub>2</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%MnO	%MgO	%CaO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
M175-I	0.818	0.024	0.295	0.049	0.009	1.116	2.900	0.116	0.003	0.018
M176-I	5.504	0.000	0.287	0.409	0.010	0.171	0.111	0.442	0.252	0.222

En este caso se eligió la muestra M175-I ya que el análisis de la tabla 3 comprueba que proviene de un yacimiento tanto con calcitas (CaO) como con dolomitas (MgO). La muestra M176-I se descartó ya que está compuesta principalmente por silicatos SiO<sub>2</sub> y posiblemente proviene de la alguna otra región de México o de Estados Unidos, siendo irrelevante para el yacimiento de gas y condensado carbonatado.

Se sabe que los yacimientos importantes de gas y condensado en México contienen principalmente calcita y dolomita y es por esto que solamente se tomó en cuenta el núcleo M175-I. Al mismo tiempo, en el caso de M175-I, se puede observar existencia de SiO<sub>2</sub> al 0.818%, TiO<sub>2</sub> al 0.024%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 0.295%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 0.049%, MnO al 0.009%, Na<sub>2</sub>O al 0.116%, K<sub>2</sub>O al 0.003% y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> al 0.018%. Esta mezcla de compuestos comprueba, mediante fluorescencia, la heterogeneidad química composicional de la roca ya que es una herramienta importante para saber con qué mineral se está tratando. Se recomendó hacer un análisis de la energía libre del mineral presente en mayor concentración y es por esto que se utilizó M241-I como roca estándar.

Se hizo un el análisis de difracción de rayos X para profundizar el estudio de la composición mineralógica de la roca:





**Figura 5.** Composición de la muestra M175-I mediante difracción de rayos X.

Se puede observar que la roca contiene una mezcla de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (dolomita) como  $\text{CaCO}_3$  (calcita),  $\text{SiO}_2$  (Cuarzo) y otros minerales con atenuación en la curva, los cuales son  $\text{KO}_2$  (dióxido de potasio) y  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (albita).

Al ser ambos  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  y  $\text{CaCO}_3$  levemente similares en estructura y al encontrarse en mayor cantidad en la fluorescencia, los datos obtenidos con la roca estándar propuesta de calcita o carbonato de calcio ayudarán a corroborar que la técnica de medición de la energía libre interfacial que se está utilizando sea la correcta. El valor de la energía libre de la calcita pura ha sido investigado anteriormente.<sup>20</sup> El valor de la energía obtenido por Zelenev et col.<sup>20</sup> para la calcita pura se estudiará como valor teórico en el cálculo de la energía libre. Es de suma importancia saber con qué tipo de mineral se cuenta, para lograr describir el porqué de las interacciones que están sucediendo en la superficie de la roca.

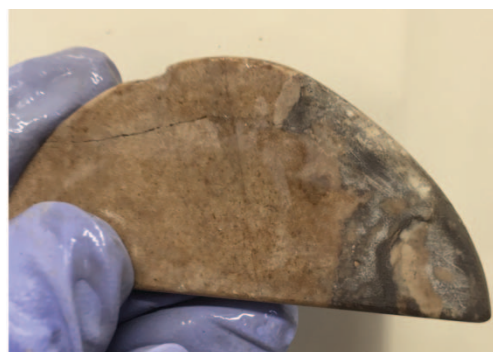




La roca contiene poros y es rugosa lo que la hace físicamente heterogénea:



**Figura 6.** Núcleo de yacimiento (M175-I) cortado en diversas placas (antes de pulir)

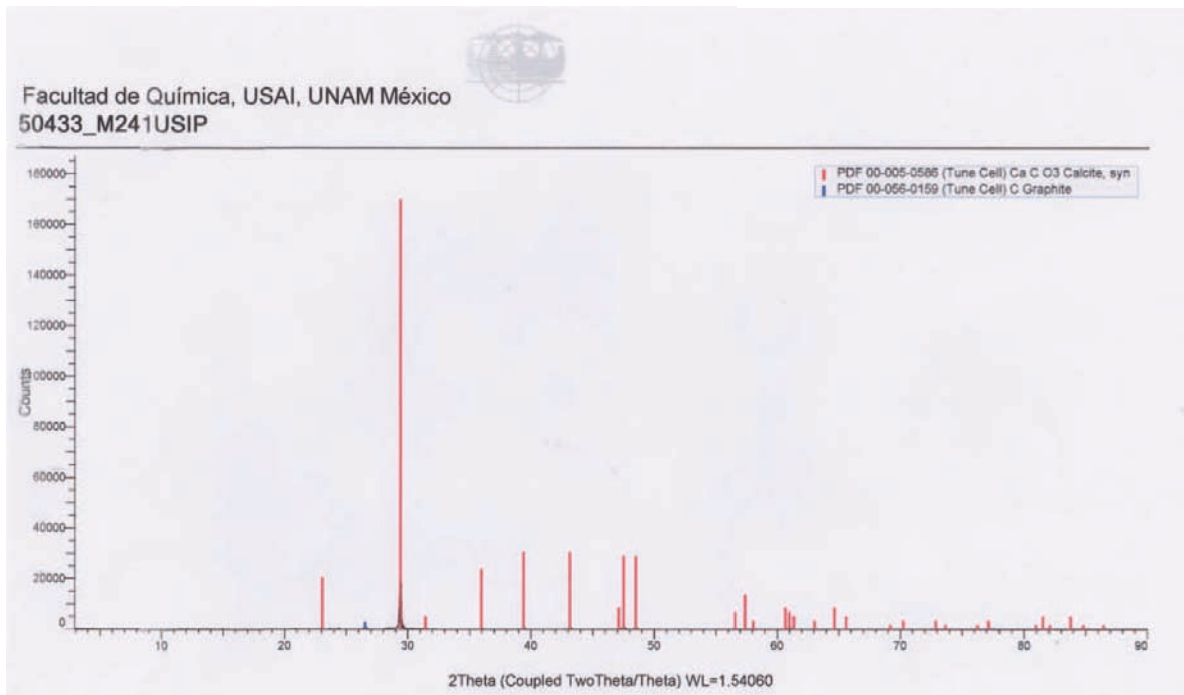


**Figura 7.** Núcleo de yacimiento (M175-I) después de pulir y lavar.

En la figura 6 se observa una roca porosa y con protuberancias en la superficie. Esta roca no había sido lavada y es por eso que se observa en una tonalidad más oscura que la figura 7, la cual ha sido lavada mediante una extracción Soxhlet (ver



apéndice). En la figura 7 se observa un núcleo más limpio y homogéneo, aunque no en su totalidad, por culpa de las tierras del pozo residual incrustada en la roca. Esa zona no fue utilizada para medir ángulos de contacto debido al cambio composicional drástico en la superficie de la roca, a su vez, se evitó depositar una gota en alguna grieta grande sobre la roca, evitando así la deformación del ángulo. En el caso de la calcita estándar, M241-I, se evaluó mediante difracción de rayos X:

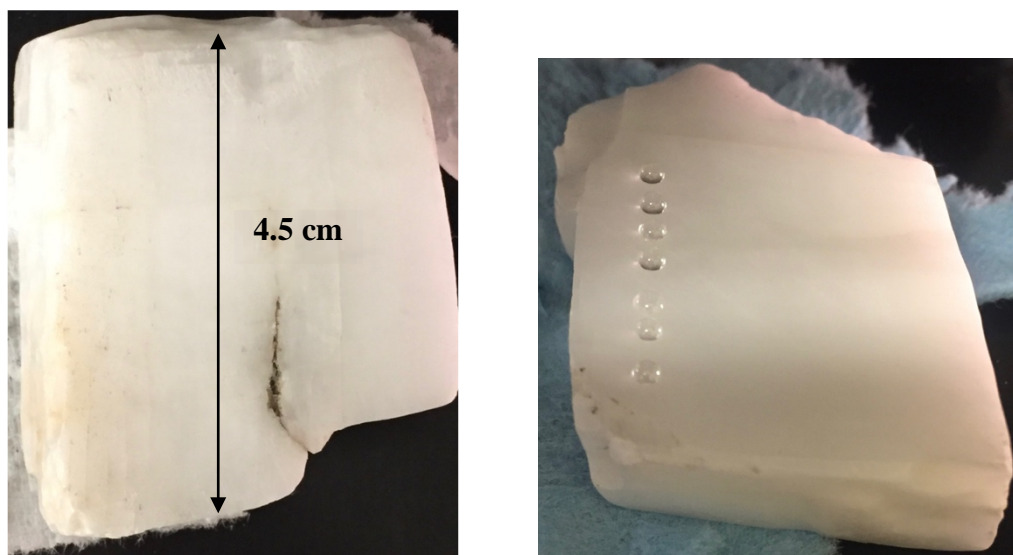


**Figura 8.** Composición de la muestra M241-I mediante difracción de rayos X.

Aquí se comprueba que la composición de la roca estándar es de Calcita o Carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  puro con trazas de Grafito (figura 8). Este mineral fue adquirido en una tienda de minerales en la Ciudad de México llamada MineraliA<sup>®</sup>. Todas las rocas fueron lavadas con tolueno, aminas y tolueno (verapéndice) para remover todas las impurezas. El lavado se efectuó para obtener una superficie limpia o sin impurezas.

Las trazas de grafito se observaron en muy pequeñas cantidades:





**Figura 9.** Calcita Estándar muestra M241-I

El tema de heterogeneidad, en este caso, evoca la discusión sobre la *histéresis (o deformación) del ángulo de contacto*. La histéresis o deformación del ángulo formado entre el líquido y el sólido es causado por la heterogeneidad cristalina composicional y por la rugosidad de la roca<sup>24</sup>. Ésta logra disminuir mediante un tratamiento de pulido en la superficie de la roca<sup>24</sup> donde la roca debe ser pulida a efecto espejo para que se pueda medir la energía interfacial mediante un ángulo de contacto, con la histéresis disminuida. La heterogeneidad no se puede modificar, lo que posiblemente no permitirá calcular la energía exacta de la roca de yacimiento, pero sí de la estándar ya que su composición es homogénea.

#### *Pulido de la roca*

Antes de evaluar el ángulo de contacto de la roca, se pulió la muestra para reducir la rugosidad de la superficie.<sup>20,30,31</sup> ya que esto permite obtener ángulos con baja histéresis. Se pulieron las muestras con una pulidora de la marca Struers utilizando abrasivo de diamante sintético y discos de esmerilado base diamante<sup>30,31</sup>, hasta llevarla a efecto espejo. La roca fue lavada tanto antes y después de ser pulida (ver apéndice) para quitar las impurezas remanentes en la superficie. El lavado se efectuó en un extractor de tipo Soxhlet utilizando tolueno, aminas y tolueno.<sup>12</sup> El detalle del



lavado se puede consultar en el apéndice de la presente tesis. Este lavado permite restaurar la mojabilidad gracias al flujo de líquido/vapor y la alta temperatura<sup>12</sup>. Una vez obtenida una superficie homogénea, lo más cercana a una superficie ideal, se le midió el ángulo de contacto con los fluidos de referencia. Todas las rocas fueron pulidas y recibieron el mismo tratamiento de lavado, antes del tratamiento con tensoactivo o añejamiento. Fueron secadas a 90°C y vacío (50 mbar) para eliminar los fluidos restantes. Si no se cuenta con el equipo de pulido, se puede pulir la roca a mano utilizando lijas de agua de grano siguiendo la secuencia de número de grano puliendo primero con 220 luego con 400, 600 y 2000.<sup>20</sup> La roca se almacenó en un secador (dessicator) al 21% de humedad relativa. Una vez que fueron lavadas, pulidas, re-lavadas y secadas; se consideraron como listas para el añejamiento.

#### *Tensoactivos elegidos para el añejamiento*

El % de activo es la cantidad de tensoactivo que hay en disolución y fue la base para preparar las disoluciones del añejamiento. Se prepararon 100g al 0.2% de activo en agua desionizada, con los cálculos ( $c_1m_1=c_2m_2$ ) y el cuidado experimental correspondientes. La única excepción fue la mezcla Q016-Q014 preparada con una relación 9:1 al 0.2% respectivamente.

Los tensoactivos elegidos pertenecen a la familia Capstone de Chemours y a la familia Dowfax de Dow:

**Tabla 4.** Tensoactivos elegidos para el añejamiento.

<b>DATOS DE LOS TENSOACTIVOS</b>			
<b>Familia</b>	<b>% H2O</b>	<b>% Activo</b>	<b>Código interno</b>
Capstone	75	25	Q685-I
Capstone	45	35	Q683-I
Capstone	75	25	Q682-I
Capstone	75	25	Q681-I
Dowfax	2	98	Q016-I
Dowfax	98	2	Q614-I





Todos los tensoactivos tienen un rendimiento alto y son soportados por una gran cantidad de datos según DuPont, cada tensoactivo se describirá a continuación.

**Tabla 5.** Preparación de las disoluciones de añejamiento.

Tensoactivo	Cálculos al 0.2 %		Experimental		Concentración Activo (%m)
	Alícuota (g)	Aforo (g)	Alícuota (g)	Aforo (g)	
Q685-I	0.8	100	0.812	100.031	0.203
Q683-I	0.36	100	0.368	100.010	0.202
Q682-I	0.8	100	0.840	100.039	0.210
Q681-I	0.8	100	0.810	100.000	0.203
Q685-I	0.8	100	0.809	100.006	0.202
Q683-I	0.36	100	0.367	100.0312	0.202
Q682-I	0.8	100	0.803	100.023	0.201
Q681-I	0.8	100	0.805	100.013	0.201
Q016-I	0.18	90	0.177	90.002	0.193
Q614-I	1	10	1.023	10.001	0.205

**Q685-I:** Tensoactivo soluble en agua, fluorado, que da bajas tensiones con carácter no iónico fuerte bajo todas las condiciones de pH, buena estabilidad, tensión baja en condiciones de salinidad, líquido color amarillo ámbar, gravedad específica 1.1 g/ml, 5 años de vida, no tiene punto de flash, baja espuma, biodegradable según las pruebas OECD301B o 67/548/EEC. Contiene 25% de sólido y 75% de agua. pH= 7

**Q683-I:** Tensoactivo soluble en agua, fluorado, aniónico con bajas tensiones y espuma mínima. Líquido amarillo ámbar con gravedad específica de 1.1 g/ml con 35% de sólido, 20% de alcohol isopropílico y 45% de agua. pH= 8

**Q682-I:** Tensoactivo no iónico con tensiones bajas en agua, tiene excelentes propiedades de mojado y esparcimiento en sólidos. Es VOC-free, APEO-free, no inflamable y compatible con aditivos y resinas iónicas. Líquido amarillo ámbar con gravedad específica d 1.1 g/ml con 25% de sólido y 75% agua. pH= 7

**Q681-I:** Tensoactivo soluble en agua, etoxilado y no iónico que modifica las energías interfaciales a bajas concentraciones. Es VOC-free, APEO-free, no





inflamable y compatible con aditivos y resinas iónicas. Es estable en condiciones ácidas, básicas y de salmuera. Es muy estable en diversas condiciones de pH y es un líquido amarillo ámbar con una gravedad específica de 1.1 y 25% de sólido en 75% agua. pH= 8

Los tensoactivos Dowfax de Dow son sales aniónicas de alquildifenóxido disulfonadas y ofrecen una excelente solubilidad y estabilidad en varios medios.

Tienen excelente rendimiento en agua regia y soluciones con alta concentración de sales. Estos químicos se eligieron al ser aniónicos; esto sin saber realmente qué cambio en la mojabilidad provocarían.

**Q614-I/Q016-I:** Contiene una mezcla de agua, ácido benzensulfónico con sal de disodio y decyl (sulfofenoxi)-, ácido benzelsulfónico con sal de disodio y oxybis(decil)- y ácido sulfúrico con sal de disodio. Es una mezcla de tensoactivos no fluorados amarillo incoloro con pH de 8 y soluble en agua.

Después de preparar las disoluciones de añejamiento se puso una muestra de roca preparada en cada envase, con tapa y se colocaron en una zona seca a temperatura ambiente. Se dejaron reposar las muestras durante mínimo 30 días<sup>2</sup> y se llegaron a añejar más tiempo ya que se empezaron a analizar conforme al calendario de disponibilidad en el laboratorio.

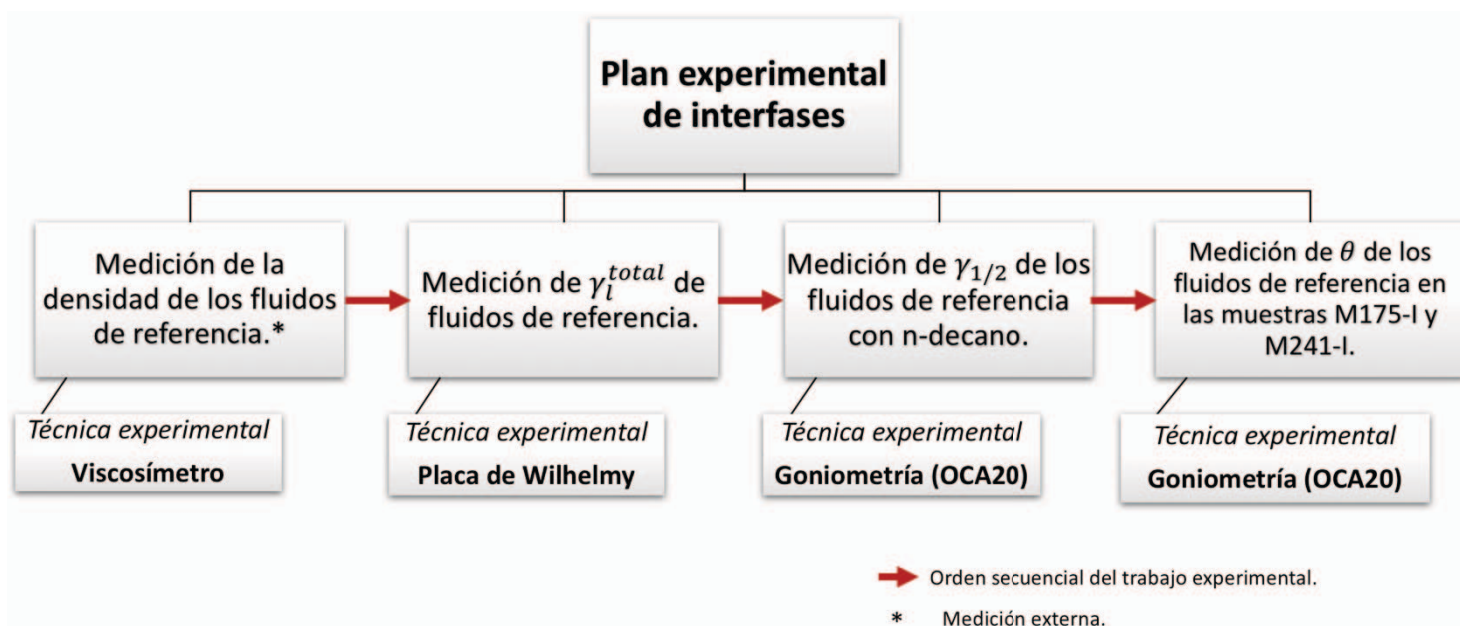
**Tabla 6.** Tiempo de añejamiento de las muestras.

Tensoactivo al 0.2%	Muestra	# de días de añejamiento
Q685-I	M241-I	68
Q683-I	M241-I	68
Q682-I	M241-I	47
Q681-I	M241-I	45
Q685-I	M175-I	37
Q683-I	M175-I	56
Q682-I	M175-I	39
Q681-I	M175-I	33
Q016-I/Q614-I	M175-I	46



La tabla 6 muestra el tiempo en el que se añejaron las muestras. Los cambios de mojabilidad se observaron en todas las muestras, por lo que se puede recomendar que se añejen por un mínimo de 30 días. Para añejar, la roca se debe sumergir totalmente en la disolución en un envase hermético de plástico o de vidrio, sin contacto directo con la luz solar.

### Plan experimental de interfases



**Figura 10.** Diagrama del plan experimental de interfases.

En la presente figura se muestra el procedimiento a seguir en cuanto a las mediciones de interfases. Este plan va de la mano con el plan experimental de preparación de muestras sólidas (figura 4) ya que para medir el ángulo de contacto se necesita preparar la muestra sólida. En el presente capítulo se analizará cada uno de los métodos empleados en el laboratorio, recalcando solamente aquellos que no se efectuaron como medición externa.

### Placa de Wilhelmy

El método de la placa plana<sup>14</sup> o de la placa de Wilhelmy se basa en una placa vertical delgada, suspendida de una micro balanza, que se sumerge/emerge parcialmente en un líquido. La placa es de iridio-platino, permitiendo así que el fluido la moje totalmente, se debe formar un ángulo de 0° con respecto a la placa. La fuerza que el fluido ejerce sobre la placa es medida en el equipo utilizando las leyes de Arquímedes<sup>14</sup> y por lo tanto el cálculo de la tensión interfacial se basa en la siguiente ecuación:

$$F = \frac{W}{\cos(\theta)} - \rho V \quad (33)$$

Ecuación de la placa de Wilhelmy

Siendo F la fuerza que se necesita para elevar la placa, es decir, la fuerza que ejerce el fluido, que se divide entre la porción sumergida de la placa multiplicado por el coseno del ángulo de contacto.

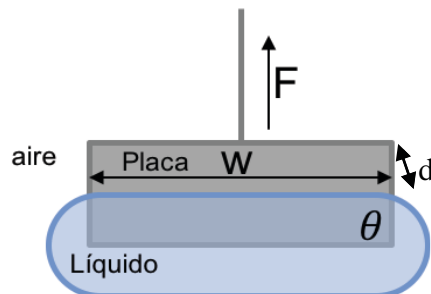


Figura 11. Esquema básico de la placa de Wilhelmy

Las unidades de la tensión medida son en newton/metro donde se puede hacer la conversión con (newton=joule/metro) para dar el resultado en J/m<sup>2</sup>. Normalmente la fuerza es muy pequeña y es por esto que se reporta en mN/m o mJ/m<sup>2</sup>. Esta técnica se puede utilizar tanto para medir ángulos de contacto como para medir tensiones interfaciales de diversas sustancias. En este caso se utilizó el DCAT 11 de Dataphysics (figura 12) de la UNAM y el software SCAT para medir la tensión interfacial total entre los fluidos de referencia y aire a 22°C:





**Tabla 7.** Tensión interfacial total medida y reportada con %error de los fluidos de referencia a 22°C.

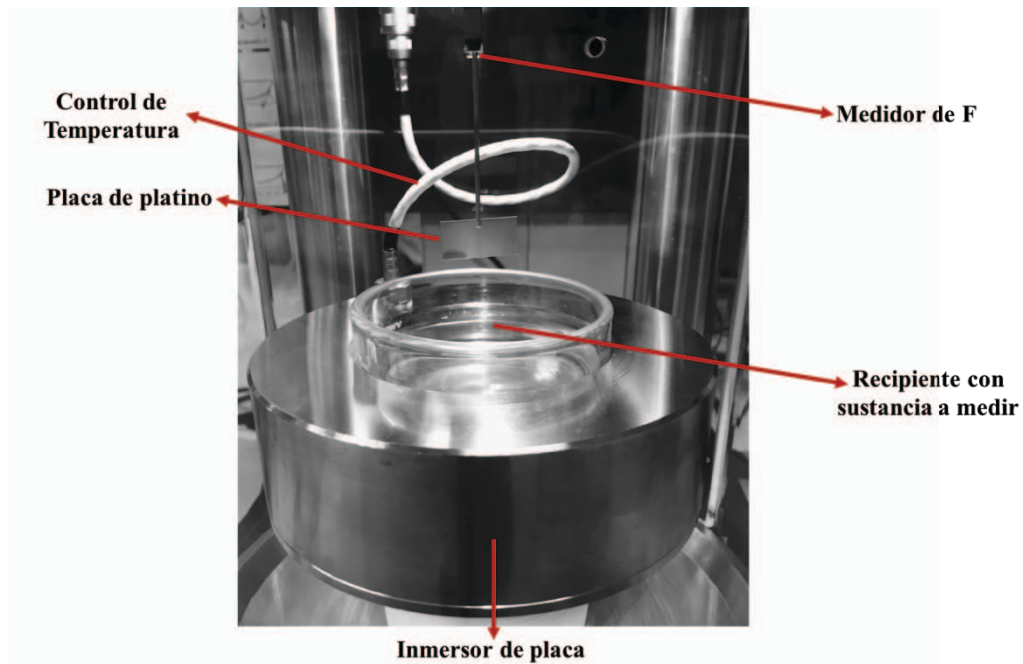
Fluido	Tensión reportada (mN/m)	Tensión medida (mN/m)	% Error
1. 2,2-Dimetilpropano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	12.5272	12.00	0.189
2. 2,2,4,4-Tetrametilpropano (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	19.5744	15.0	1.02
3. 2,2,3,3-Tetrametilbutano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	48.2412	41.0	1.45
4. 2,2,4,4-Tetrametilpentano (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	9.2791	9.5	1.97
5. 2,2,3,3-Tetrametilhexano (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	9.729	9.5	1.478
6. 2,2,3,3,4-Pentametilhexano (C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> )	15.5091	15.57	1.017
7. 2,2,3,3,4,4-Hexametilheptano (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> )	17.921	21.5	8.872
8. 2,2,3,3,4,4,5-Heptametiloctano (C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> )	11.12	11.1	1.5129
9. 2,2,3,3,4,4,5,5-Octametilnonano (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> )	.821.1	.889	1.242

\* HPLC- High Purity Liquid Chromatography (cromatografía de alta pureza)

Como se puede observar, la técnica de la placa de Wilhelmy obtuvo porcentajes de error muy bajos ya que se utilizaron sustancias puras correctamente almacenadas y manipuladas. Es importante recalcar la importancia de hacer esta medición de *tensión interfacial* total de los fluidos de referencia, antes de efectuar el cálculo de la energía libre por cualquier método, ya que esto permite obtener una mayor exactitud en los resultados. Al mismo tiempo, empleando cuatro cifras significativas, se obtuvieron los valores correspondientes de tensión a los fluidos utilizados en el laboratorio.

Con el control de temperatura se mantuvo una temperatura de 22°C, se sumergió y luego se emergió la placa en el recipiente, se requiere de un buen mojado obtenido gracias a la placa de iridio-platino, mediante el descenso y elevación de la base, utilizando el inmersor de placa. Se mide la fuerza de la tensión que se forma entre la placa y el fluido, la cual se necesita romper emergiendo la placa del fluido, hecho de forma automática con el software SCAT, el cual, a su vez, calcula el balance de fuerzas antes de que se arranque de la placa del fluido, arrojando así el valor de la tensión interfacial del mismo.





**Figura 12.** Foto esquemática del equipo DCAT 11 de Dataphysics de la UNAM.

### Gota Pendiente

El método de la gota pendiente permite medir la tensión interfacial de dos líquidos mediante la diferencia de sus densidades, la forma de la gota y la fuerza de gravedad; con una técnica de video (fig. 16) y el software SCA20 de Dataphysics.

La ecuación de la gota pendiente<sup>22</sup> permite calcular la tensión interfacial:

$$W_{b,i} = \frac{\theta_{00} \rho_2 \gamma_{12}^2}{\rho_1} \quad (34)$$

Ecuación de tensión interfacial en gota pendiente

$$W_{b,i} = \frac{\rho_2 \gamma_{12}^2}{\rho_1} \left( \frac{1}{\cos \theta} - 1 \right) \quad (35)$$

$$\rho_2 \gamma_{12}^2 = \frac{\rho_1 \rho_2 \Delta \rho \sin^2 \theta}{2 \cos \theta} \quad (36)$$

$$\gamma_{12} = \frac{\rho_1 \rho_2 \Delta \rho \sin^2 \theta}{2 \cos \theta} \quad (37)$$

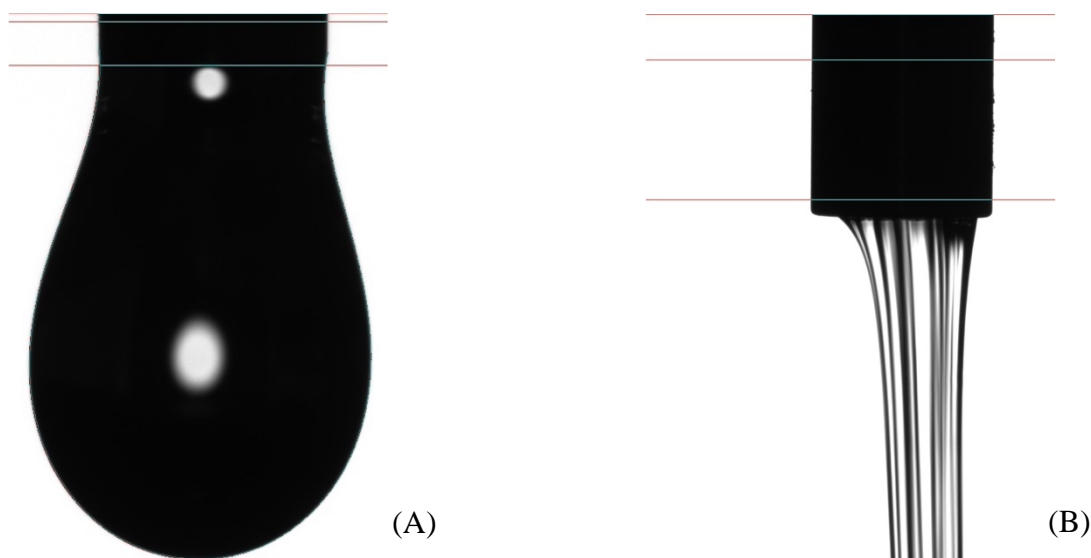
$$\gamma_{12} = \frac{\rho_1 \rho_2 \Delta \rho \sin^2 \theta}{2 \cos \theta} \quad (38)$$

El diámetro ecuatorial de la gota es corregido gracias a la lectura del perfil completo de la gota utilizando un goniómetro integrado en el software de la cámara de alta resolución del equipo OCA 20 de la marca Dataphysics. En el software solamente



se tiene que ingresar la densidad real del fluido, medida con un viscosímetro y acomodar las líneas de referencia de tal forma que las primeras dos queden en el capilar y la tercera en la base de la gota o donde aparece el menisco de la segunda gota. Se toma un video del momento de la caída de la gota, donde la tensión es la máxima o adecuada. Se deben evaluar un promedio de 3 gotas como mínimo.

En la figura 13 se observa el efecto entre dos fluidos donde en el caso A) se observa una gota con fuerzas de cohesión, donde la tensión interfacial es medible. En el caso (B) no se mostraron fuerzas de cohesión y por lo tanto no se formó una gota, esto sucedió con el 1-bromonaftaleno en n-decano ya que en ambos solamente se presentan fuerzas de Van der Waals y por lo tanto no tienen fuerzas de cohesión (polares) que contrarresten al medio para poder formar la gota.



**Figura 13.** A) Perfil de la gota pendiente sin rompimiento de la tensión interfacial.  
B) Perfil de gota pendiente con rompimiento de la tensión interfacial.

Se utilizó una jeringa marca Braun de 1 ml y un capilar metálico de la misma marca. El diámetro externo del capilar utilizado fue de 1.65 mm, diámetro interno de 1.36 mm y longitud de 18.1 mm. El capilar se colocó en posición vertical ya que todos los fluidos de referencia son más densos que el n-decano.





La densidad de los fluidos se midió de manera externa utilizando un viscosímetro SVM3000 de Anton Parr, con una celda que mide densidad mediante el principio del tubo oscilante en U. Se obtienen cuatro cifras significativas en la medición.

El método de la gota pendiente se tiene que emplear utilizando la técnica de video adecuada después de haber recibido capacitación. El experimento se repite mínimo tres veces con tres gotas distintas hasta obtener un promedio de los valores con una tolerancia de +/- 0.100 Se mantuvo una temperatura de 22°C utilizando un reflujo con fluido de enfriamiento en una unidad de control de temperatura TFC-100. Este método experimental permitió calcular el carácter tanto polar como dispersivo de los fluidos de referencia con las ecuaciones (17), (20) y (21) gracias a la tensión interfacial medida de cada fluido con n-decano:

**Tabla 8.** Densidad, tensión interfacial con n-decano, factor dispersivo y polar de los fluidos de referencia a 22°C.

Fluido	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$1_{LW}$ (mN/m)	$1_{\theta}^S$ (mN/m)	$1_{\theta}^+$ (mN/m)
Etanol	0.789	0.021	21.7	21.7
Acetona	0.791	0.021	21.7	21.7
Cloruro de metilo	1.215	0.021	21.7	21.7
Cloruro de metileno	1.207	0.021	21.7	21.7
Cloruro de benceno	1.107	0.021	21.7	21.7
Cloruro de tetraetil	1.263	0.021	21.7	21.7
Cloruro de tetraetil	1.263	0.021	21.7	21.7
Cloruro de tetraetil	1.263	0.021	21.7	21.7

**Tabla 9.** Factor dispersivo calculado con la ecuación (21), factor dispersivo reportado y porcentaje de error de los fluidos de referencia a 22°C.

Fluido	$1_{\theta}^S$ (mN/m)	$1_{\theta}^+$ (mN/m)	% Error
Etanol	21.7	21.7	0
Acetona	21.7	21.7	0
Cloruro de metilo	21.7	21.7	0
Cloruro de metileno	21.7	21.7	0
Cloruro de benceno	21.7	21.7	0
Cloruro de tetraetil	21.7	21.7	0
Cloruro de tetraetil	21.7	21.7	0
Cloruro de tetraetil	21.7	21.7	0





Los %error de la tabla 9 sobrepasan el 10% tanto para la etanolamina como para el agua desionizada y por esto se utilizó agua HPLC y se descartó la etanolamina, al ser inestable (presión de vapor baja). El factor polar de cada fluido se muestra en la tabla 8, partiendo de la ecuación (22), gracias a la aditividad de las fuerzas propuesta por F.M. Fowkes<sup>9,16</sup>.

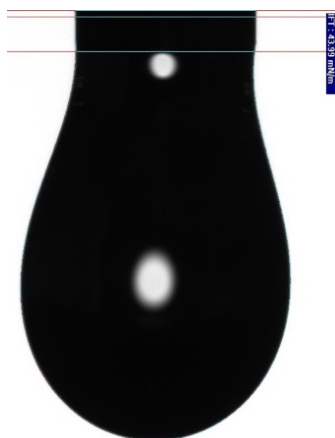
Con estos resultados se puede medir el ángulo de contacto y así calcular la energía libre interfacial de la roca utilizando las ecuaciones del marco teórico.

En el caso del diiodometano con un porcentaje de error de 14.19%, en el libro de *Interfacial Forces in Aqueous Media*<sup>18</sup> (pp. 215) se propone que el diiodometano no tiene componente polar (0 mN/m), por lo que se rompería la tensión con el n-decano, como es el caso del 1-bromonaftaleno (figura 13B). El experimento hecho en el laboratorio encontró que sí se forma una gota con una tensión interfacial de 8.5626 mN/m refutando al valor del libro. En la figura 14 se muestra la fotografía de la gota. Se recomienda hacer un experimento de gota giratoria para obtener un dato más exacto. En el caso de la literatura se toma el valor de dispersión como el valor total de la tensión interfacial del diiodometano. En el presente proyecto, al observar una gota formada en el n-decano, se tomó la tensión interfacial 8.5626 mN/m y se calculó el factor polar. Es por esto que en el caso del diiodometano se observa un porcentaje de error mayor al 10%. (tabla 9).

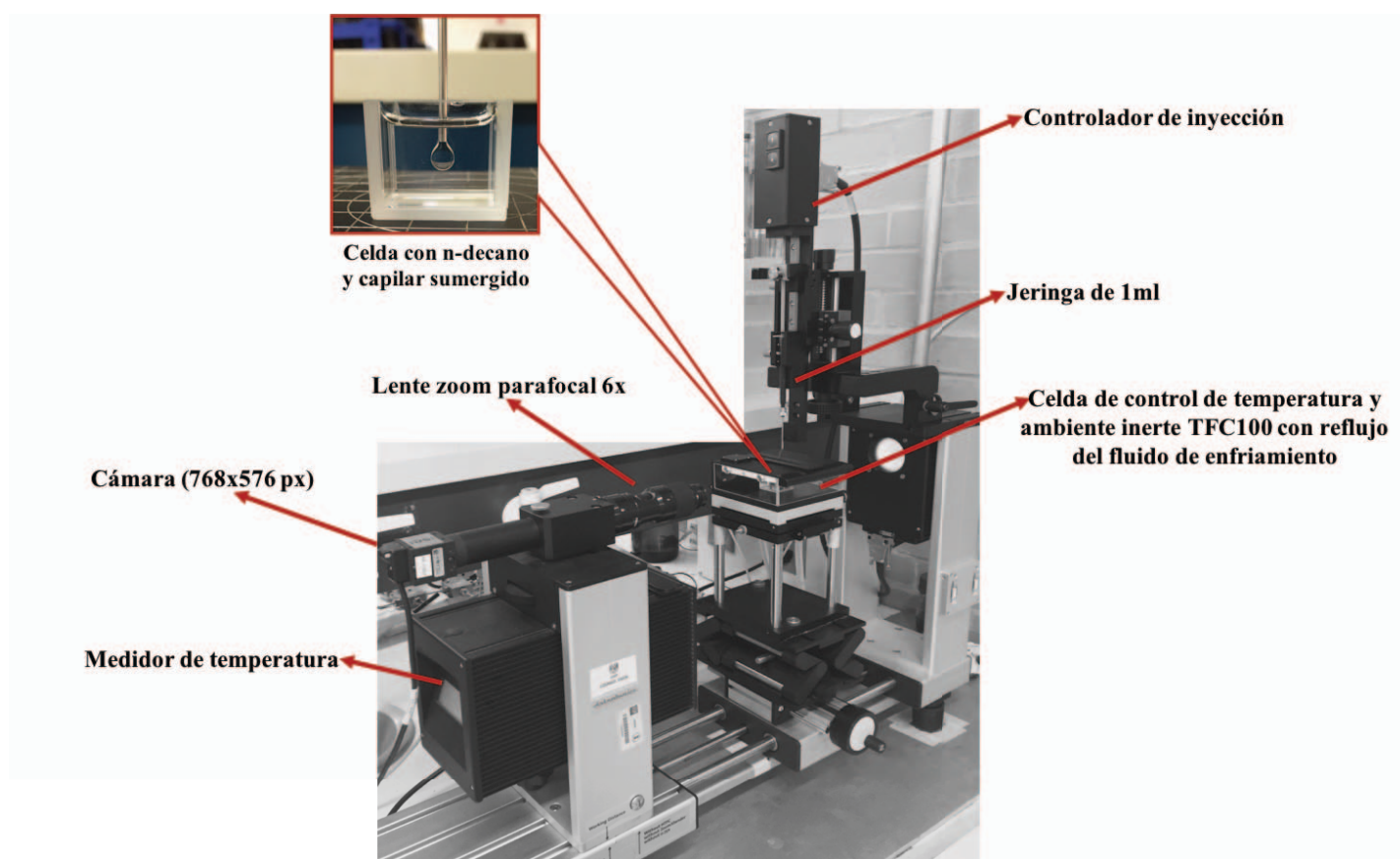


**Figura 14.** Existencia de tensión interfacial de Diiodometano en n-decano.





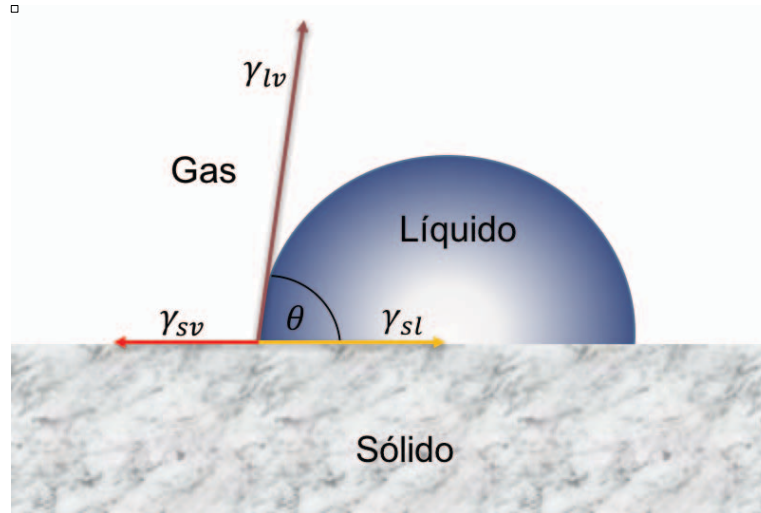
**Figura 15.** Foto de una gota después de la medición de la tensión interfacial en el equipo OCA20.



**Figura 16.** Foto esquemática del equipo OCA20 en modalidad de medición de la tensión interfacial.

### Ángulo de Contacto

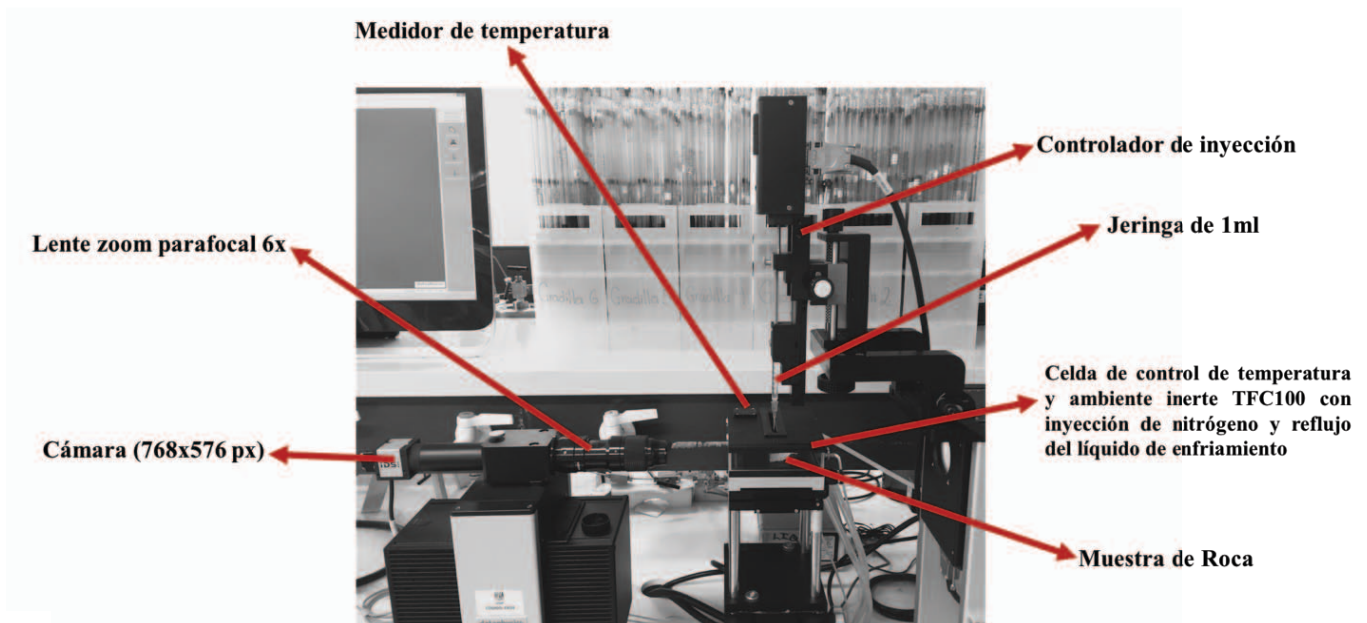
El ángulo contacto se define como el ángulo formado entre un líquido y un sólido inmersos en un medio, así sea gaseoso o líquido, a temperatura y presión constante. Se describe en el siguiente diagrama:



**Figura 17.** Esquema del ángulo de contacto de un líquido en una superficie sólida en medio gaseoso.

Como se puede observar en la figura 17, el ángulo es la competencia de las tensiones interfaciales  $\gamma_{lv}$ ,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  donde el equilibrio de las tres define el ángulo formado.

El ángulo se mide utilizando el siguiente equipo:



**Figura 18.** Foto esquemática del equipo OCA20 en modalidad de medición de ángulo de contacto.



Las mediciones se efectuaron a 22°C en el equipo OCA20 de Dataphysics (fig. 18) utilizando la celda TFC100 de control de temperatura de la misma marca. Se controló el ambiente mediante un flujo constante de N<sub>2</sub> para evitar la presencia de moléculas que interfirieran con el experimento. Se utilizó una jeringa marca Braun de 1ml y un capilar metálico con diámetro externo del capilar de 1.65 mm, diámetro interno de 1.36 mm y longitud de 18.1mm. Se debe depositar una gota en la superficie y esperar a que se estabilice por treinta segundos y empezar la medición del ángulo respecto al tiempo.

El método computacional para medir los ángulos debe ser de acuerdo a su tamaño, conforme a la siguiente tabla<sup>27</sup>:

**Tabla 10.** Métodos de medición del ángulo de contacto de acuerdo a su magnitud.<sup>27</sup>

Rangos de Medición	Método de medición del Ángulo
<30°	Circle-fitting
30°-100°	Ellipse-fitting
100°-150°	Tangent-Fitting
>150°	Young-Laplace

La tabla 10 permite establecer una evaluación del ángulo de contacto adecuada al tamaño de la gota y así disminuir el error lo más posible. Circle-fitting: ajusta la gota a la forma de un círculo, Ellipse-fitting: al de una elipse, Tangent-fitting: utiliza el contorno de una tangente y finalmente Young-Laplace: utiliza un algoritmo matemático de la ecuación de Young-Laplace. Al evaluar, en este caso, el ángulo estático, se puede utilizar Young-Laplace para cualquier rango o cualquiera de los métodos de la tabla respecto a sus rangos de medición.<sup>27</sup>

Se considerará una superficie mojable al ser menor a 90° de ángulo de contacto y una superficie no mojable al ser un ángulo mayor a los 90°.

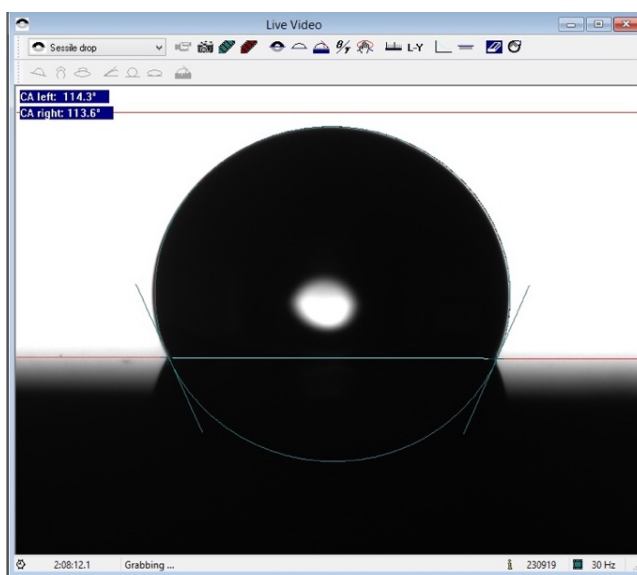
Cada ángulo fue obtenido utilizando 3-7 gotas de cada fluido hasta obtener un valor constante respecto al tiempo y después se calculó el promedio de la constante de



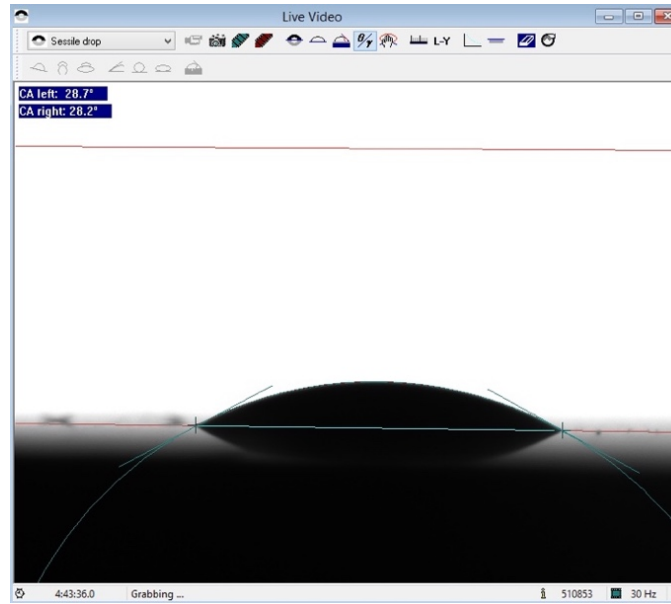


cada gota. La roca tiene que estar nivelada, esto se hizo utilizando toallas azules industriales Scott Shop para evitar la expulsión de impurezas al ambiente y un nivel. Se deben remover todas las impurezas de la superficie de la roca para que no entren en contacto con la gota, esto se hace con el flujo de  $N_2$  gaseoso. Las rocas añejadas se secaron con aire, antes del experimento, para eliminar los fluidos restantes de la superficie.

La medición se efectúa inyectando una gota sobre la superficie de la roca y en el video computacional del programa SCA20 de Dataphysics se coloca la línea base en el comienzo la interfase, es decir, en el reflejo de la gota. La línea superior se debe colocar en el espacio entre el capilar y la gota para que el programa registre el tamaño de la gota. Se mide tanto el ángulo izquierdo como el derecho, calculando el promedio entre ambos, tomando este valor como el ángulo total. Al ser ángulos similares o iguales con una diferencia máxima de  $5^\circ$  se consideró que la gota se encuentra en estado termodinámico estable. Si se observa una gran diferencia quiere decir que la gota está sobre una zona rugosa o ha interactuado con la gota aledaña, si esto pasa, se debe depositar una nueva gota sobre una superficie homogénea.



**Figura 19.** Fotografía de un ángulo  $>90^\circ$  medido con el OCA20 en modalidad de medición de Tangent Fitting.



**Figura 20.** Fotografía de un ángulo  $<90^\circ$  medido con el OCA20 en modalidad de medición de Circle fitting.





## VI RESULTADOS Y ANÁLISIS

### *Resultados de ángulo de contacto*

Los resultados de las mediciones ángulo de contacto a 22°C y 0.77atm, con rocas distintas en cada experimento, provenientes del mismo núcleo para M175-I y del mismo origen para M241-I, fueron:

**Tabla 11.** Ángulos de contacto de M241-I (Sin Tratamiento).

<b>Fluido</b>	<b>CA (°)</b>	<b>Cos (CA)</b>
Glicerol	65.395	0.41636014
Etilenglicol	48.913	0.65720425
Dietilenglicol	45.20	0.704671362
2-Aminoetanol	11.17	0.981061793
Diiodometano	28.475	0.879025229
1-Bromonaftaleno	27.0918	0.890277992
Agua	0	1

En este caso (tabla 11) se descartó 2-Aminoetanol ya que es muy inestable ( $P_{vap}=0.2$  mmhg), forma un pequeño vapor y no se puede tomar como dato confiable. En el caso del agua, se observó un ángulo hasta que la gota se adsorbió completamente en la superficie.

**Tabla 12.** Ángulos de contacto de M175-I (Sin Tratamiento).

<b>Fluido</b>	<b>CA (°)</b>	<b>Cos (CA)</b>
Glicerol	97.59	-0.13208339
Etilenglicol	74.55	0.26639735
Dietilenglicol	67.46	0.383274594
Diiodometano	63.18	0.451378209
1-Bromonaftaleno	41.4032	0.750074134
Agua	0	1

En el caso del agua en la tabla 12, se observó un ángulo menor a 90° hasta que la gota se adsorbió lentamente llegando a formar un ángulo de 0° con la superficie.





**Tabla 13.** Ángulos de contacto de M241-I con tensoactivo Q681-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 22/08/16 al 5/10/16, 45 días.

<del>XXXXXXXXXX</del>	<del>Q681(I)</del>	<del>Q681(QA)</del>
X XXXXXXXXX	87.91	1.94787724
XXXXXXXXXXXXXXX	81.92	1.5.044458
XXXXXXXXXXXXXXX	89.14	1.978995018

En este caso no se tomaron las mediciones con el resto de los fluidos ya que no se obtuvieron ángulos mayores a 90° y no se contó con una superficie lo suficientemente grande para cubrir con todas las gotas.

**Tabla 14.** Ángulos de contacto de M241-I con tensoactivo Q682-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 22/08/16 al 7/10/16, 47 días.

<del>XXXXXXXXXX</del>	<del>Q682(I)</del>	<del>Q682(QA)</del>
X XXXXXXXXX	01.4c.9	h c 51.0410.
XXXXXXXXXXXXXXX	01.8c.70	h c 11.87914
X XXXXXXXXXX	01.7c.1	h 8.72.254
. h XXXXXXXXXX	. 7c.14	1.591.477.4
X XXXXXXXXXX	000c.49	h 847.41.01
XXXXXXXXXXXXXXX	75c.44	h d.021.291.452
XXXXXX	1	10

En el caso del agua, se observó un ángulo mayor a 100° hasta que la gota se adsorbió completamente en la superficie. El 2-aminoetanol se evaporó rápidamente y no dio valores constantes de ángulo por lo que se debe descartar el dato.

**Tabla 15.** Ángulos de contacto de M241-I con tensoactivo Q683-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 22/08/16 al 28/10/16, 68 días.

<del>XXXXXXXXXX</del>	<del>Q683(I)</del>	<del>Q683(QA)</del>
X XXXXXXXXX	. 8c.14	1.709885.8
XXXXXXXXXXXXXXX	. 5c.29	1.595.8821
XXXXXXXXXXXXXXX	7c.9	1.752411272

El 1-Bromonaftaleno dio un valor muy pequeño, por lo que no se considera un gran cambio en la mojabilidad.





**Tabla 16.** Ángulos de contacto de M241-I con tensoactivo Q685-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 22/08/16 al 28/10/16, 68 días.

<i>Fluido</i>	<i>CA (°)</i>	<i>Cos (CA)</i>
Glicerol	140.84	-0.77538554
Etilenglicol	139.69	-0.76255543
Dietilenglicol	140.04	-0.766493007
Diiodometano	136.82	-0.729207535
1-Bromonaftaleno	139.11	-0.755967731
n-decano	69.65	0.347753982
Agua	91.1	-0.019197442

En la tabla 16 se observan valores prometedores, es decir, un cambio favorable en la mojabilidad de la superficie.

**Tabla 17.** Ángulos de contacto de M175-I con tensoactivo Q681-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 11/10/16 al 11/11/16, 33 días.

<i>Fluido</i>	<i>CA (°)</i>	<i>Cos (CA)</i>
Glicerol	9.47	0.98637189
Etilenglicol	25.16	0.90512408
Dietilenglicol	34.15	0.82757077
Diiodometano	73.90	0.277314653
1-Bromonaftaleno	43.24	0.728490546
n-decano	16.86	0.957016299
Agua	0	1

En este caso no se observan ángulos significativos mayores a 90°.

**Tabla 18.** Ángulos de contacto de M175-I con tensoactivo Q682-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 11/10/16 al 18/11/16, 39 días.

<i>Fluido</i>	<i>CA (°)</i>	<i>Cos (CA)</i>
Glicerol	80.74	0.16091483
Etilenglicol	75.12	0.24835177
Dietilenglicol	83.57	0.111989253
Diiodometano	106.15	-0.27815298
1-Bromonaftaleno	95.30	-0.09237058
n-decano	75.14	0.256458073
Agua	0	1





En este caso (tabla 18) los ángulos difieren con la muestra M241-I, lo que significa que la heterogeneidad de la roca influye en los resultados de ángulo de contacto.

**Tabla 19.** Ángulos de contacto de M175-I con tensoactivo Q683-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 20/09/16 al 11/11/16, 56 días.

<i>Fluido</i>	<i>CA (°)</i>	<i>Cos (CA)</i>
Glicerol	41.63	0.74745036
Etilenglicol	26.99	0.89108575
Dietilenglicol	21.03	0.933392658
Diiodometano	66.86	0.392979177
1-Bromonaftaleno	12.65	0.975726024
n-decano	0	1
Agua	0	1

En este caso no se observan ángulos mayores a 90° por lo que no hubo un cambio de mojabilidad significativo.

**Tabla 20.** Ángulos de contacto de M175-I con tensoactivo Q685-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 11/10/16 al 16/11/16, 37 días.

<i>Fluido</i>	<i>CA (°)</i>	<i>Cos (CA)</i>
Glicerol	103.82	-0.23887243
Etilenglicol	111.2	-0.36162457
Dietilenglicol	104.41	-0.24885893
Diiodometano	116.14	-0.44056600
1-Bromonaftaleno	106.11	-0.27748233
n-decano	74.35	-0.35363810
Agua	110.71	0.26976023

Este tensoactivo (Q685-I) muestra valores favorables de ángulo de contacto, mayores a 90° (tabla 20), a excepción del n-decano, se evaluará la energía libre para sacar las conclusiones correspondientes.





**Tabla 21.** Ángulos de contacto de M175-I con mezcla de tensoactivos Q016-I y Q614-I con relación 9:1 respectivamente al 0.2% en salmuera de 100 kppm de NaCl, añejado del 20/09/2016 al 04/11/16, 46 días.

<i>Fluido</i>	<i>CA (°)</i>	<i>Cos (CA)</i>
Glicerol	11.67	0.97932886
Etilenglicol	10.42	0.98350840
Dietilenglicol	8.22	0.989726384
Diiodometano	68.60	0.364958033
1-Bromonaftaleno	39.91	0.767053186
Agua	0	1
n-decano	0	1

En este caso (tabla 21), al ser mezcla de tensoactivos no fluorados, se obtuvieron valores muy pequeños de ángulo de contacto.

Es importante almacenar los fluidos de referencia en frascos con cierre hermético para conservar el valor de  $\theta$  y  $\gamma_l$ , desechando el fluido restante en la jeringa después de usar en cualquier experimento. Esto se debe hacer, ya que, las impurezas pueden ocasionar un cambio en la tensión interfacial del fluido. Tratar de evitar el desperdicio de químicos mediante el llenado correcto de la jeringa con la cantidad a utilizar en ese momento.





### *Análisis de los ángulos obtenidos*

Es importante recalcar que el análisis numérico de los ángulos es útil pero no definitivo en la descripción del cambio en la mojabilidad de la roca. Lo que se analizará es el resumen de lo obtenido mediante una tabla que contiene los valores de ángulo promediados y generaliza la experimentación del presente proyecto. Es importante recalcar que el promedio es entre mínimo 3 gotas estabilizadas con un margen de error de  $\pm 3$  grados. Al mismo tiempo, en el caso del agua, no se logra estabilizar la gota en la superficie sino hasta el tensoactivo Q685-I. Esto se debe al valor energético de la superficie, que se analizará en el siguiente capítulo. También hay que comentar que antes de pulir se hicieron intentos de ángulo de contacto los cuales no fueron gotas homogéneas por la heterogeneidad de la superficie. Es por esto que se decidió hacer el tratamiento de pulido de la superficie de la roca.

Los ángulos resumidos se muestran en la página a continuación:







**Tabla 22.** Resultados de ángulos de contacto de todos los experimentos.

ID Fluido	Fluido	M241 S/A CA(°)	M241 Q681 CA(°)	M241 Q682 CA(°)	M241 Q683 CA(°)	M241 Q685 CA(°)	M175 S/A CA(°)	M175 Q681 CA(°)	M175 Q682 CA(°)	M175 Q683 CA(°)	M175 Q685 CA(°)	M175 Q016/14 CA(°)
Q190-I	Glicerol	65.40	39.70	106.27	23.46	140.84	97.59	9.47	80.74	41.63	103.82	11.67
Q444-I	Etilenglicol	48.91	34.75	103.91	28.70	139.69	74.55	25.16	75.62	26.99	111.20	10.42
Q076-I	Dietilenglicol	45.20	N/A	109.24	N/A	140.04	67.46	34.15	83.57	21.03	104.41	8.22
Q733-I	Diiodometano	28.48	N/A	111.67	N/A	136.82	63.17	73.90	106.15	66.86	116.14	68.595
Q734-I	1-Bromonaftaleno	27.09	37.46	98.66	9.72	139.11	41.40	43.24	95.30	12.65	106.11	39.91
Q257-I	Agua	0	0	0	0	91.1	0	0	0	0	110.71	0
Q015-I	n-decano	N/A	N/A	N/A	N/A	69.65	5.97	16.86	75.14	0	74.35	0

Tanto Q681, Q683 como la mezcla Q016/14 no dieron resultados de ángulos mayores a 90° de ninguno de los fluidos, es por esto que se puede decir que la mojabilidad no se alteró de la manera esperada. En el caso de Q682 dio resultados favorables para M241, pero no para M175. Q682-I, en general, no fue capaz de retener el agua y es por esto que se puso un ángulo de 0, aunque partió de un ángulo mayor a 100° pero al pasar el tiempo (30 min) llegó a un ángulo menor a 5°. En el caso de Q685-I, se lograron valores mayores a los 90° para todos los fluidos a excepción del n-decano (74°) que comparado con el estándar (5. 97°) si se logra disminuir la preferencia de la roca hacia el aceite.

-Si se quiere elaborar un análisis más detallado de cómo el agua se adsorbe en la roca lentamente al estar añejada con Q682-I, se deberá estudiar mediante la gráfica de una sola gota y su adsorción respecto al tiempo.

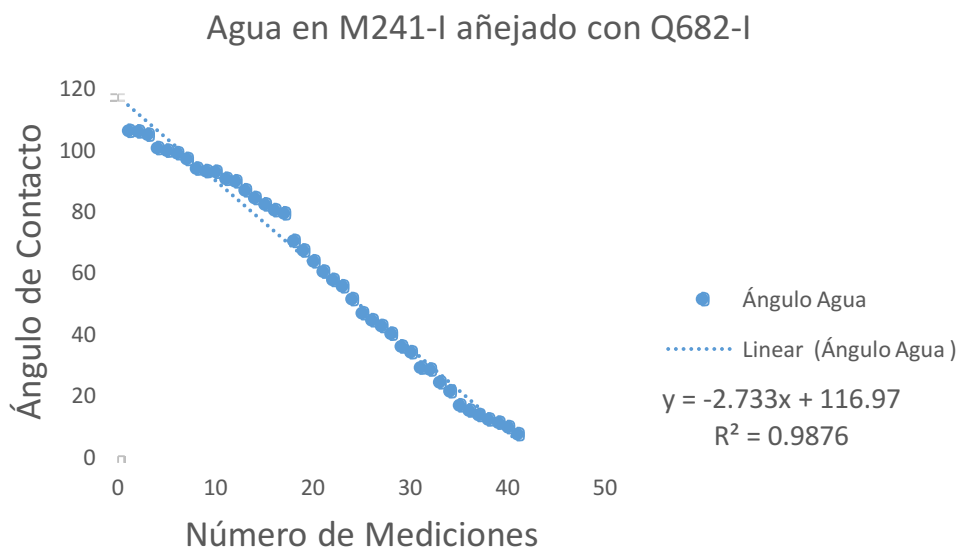
-Para el caso de M241-I, se cuenta con las fotografías de los ángulos obtenidos con el añejamiento de Q685-I. Esto permitirá observar los resultados obtenidos de forma más detallada y permitirá obtener algunas conclusiones.





La gráfica siguiente explica el comportamiento de M241-I añejado con Q681-I en un lapso de media hora:

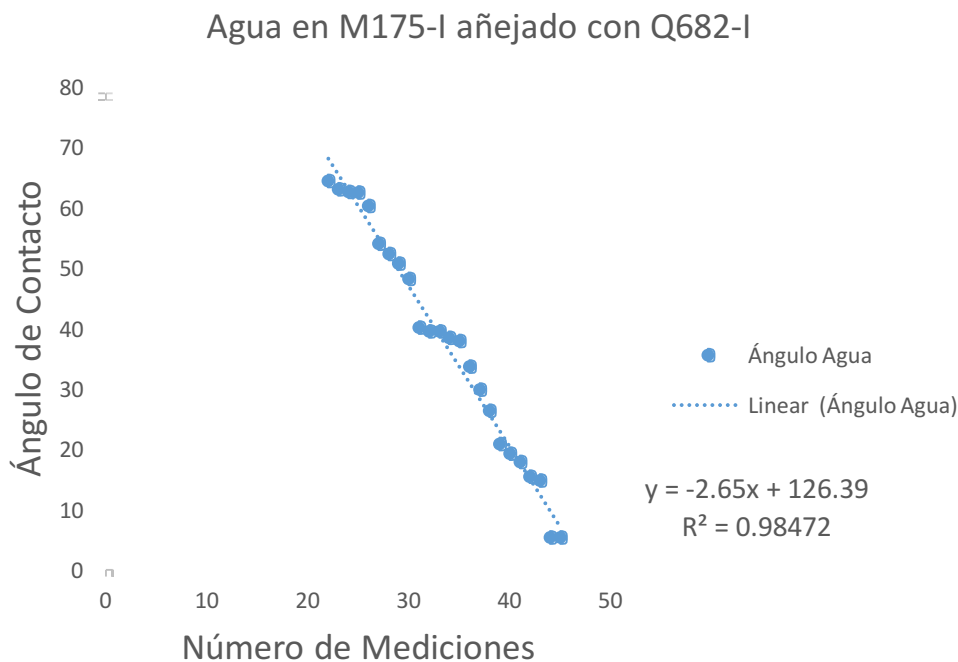
□



**Figura 21.** Ángulos medidos respecto a una gota de agua con M241-I en Q682-I.

La gráfica siguiente explica el comportamiento de M175-I añejado con Q681-I en un lapso de media hora partiendo del ángulo de 60°.

□

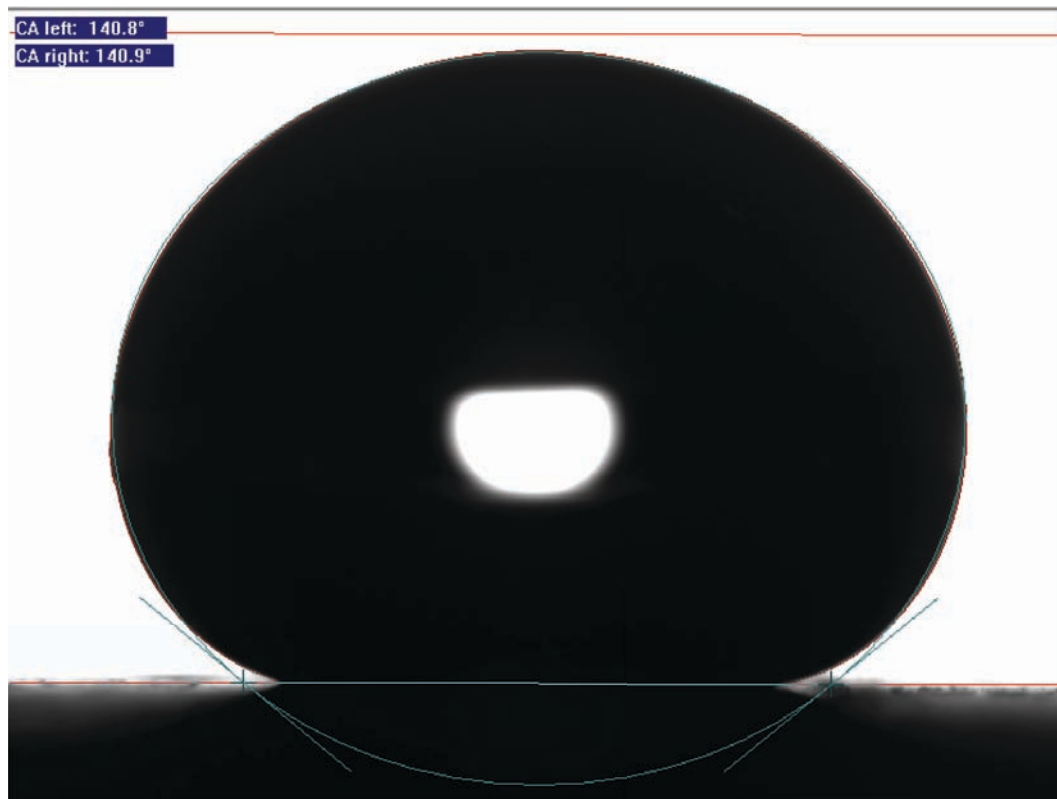


**Figura 22.** Ángulos medidos respecto a una gota de agua con M175-I en Q682-I.

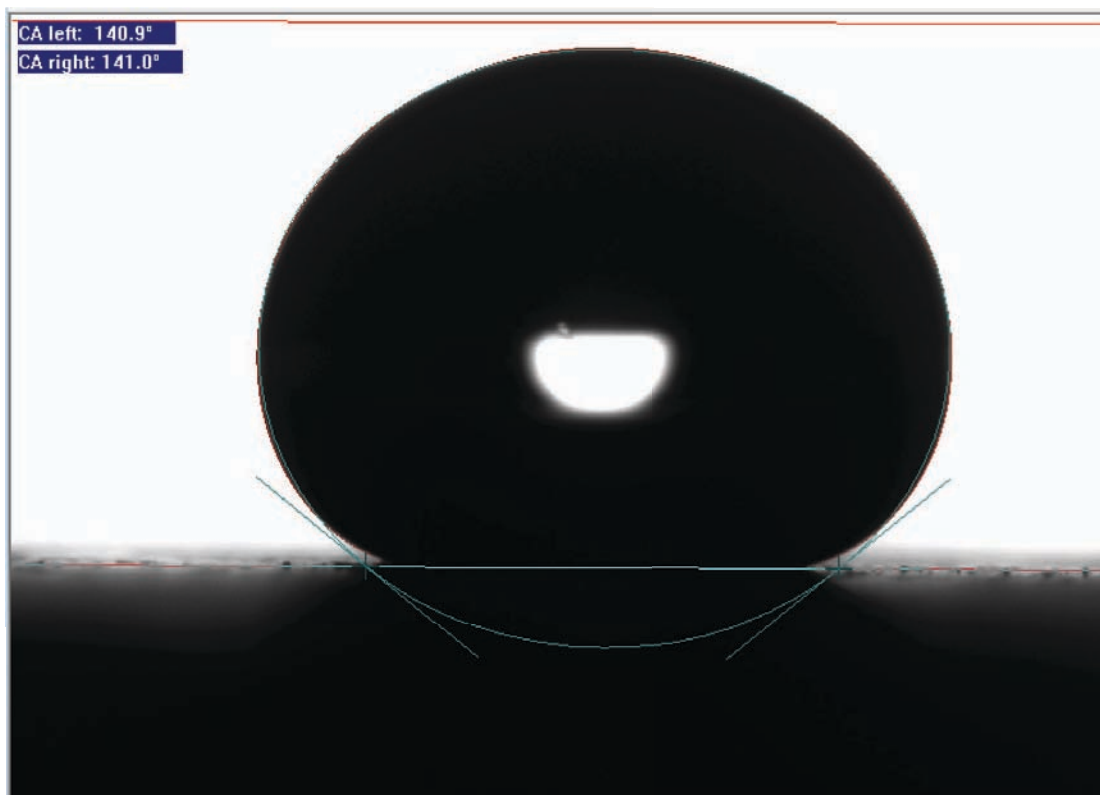


El ángulo del que se partió experimentalmente en el caso de M175-I en Q682-I fue de  $121^\circ$  pero se decidió tomar la tendencia a partir de  $60^\circ$ . Como se puede apreciar en ambas gráficas (fig. 21,22) la disminución del ángulo del agua respecto al tiempo es de manera lineal, esto permite decir que la adsorción en la roca por parte del agua es lineal. En el caso del tensoactivo Q685-I, se rompe esta tendencia mediante la formación de un ángulo estático. Es importante mencionar, si se quiere profundizar en el tema, establecer la hipótesis proponiendo que los tensoactivos provocan una zona de muy baja energía en la superficie por lo que no permiten que el agua se adsorba. Este tema se discutirá más a fondo, en el análisis de los valores de la energía libre interfacial.

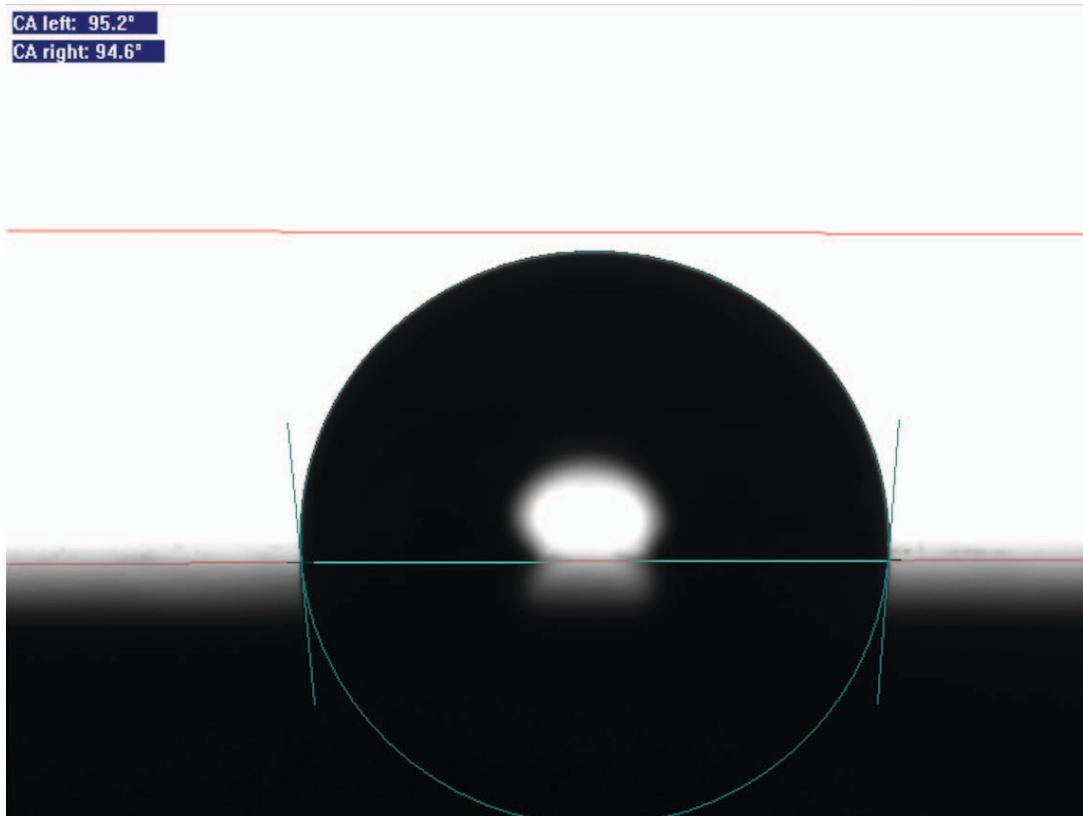
Algunos de los ángulos serán presentados, de forma fotográfica, para el experimento de M241-I añejado en Q685-I:



**Figura 23.** Glicerol (Q190-I) en M241-I añejado con Q685-I.



**Figura 24.** Dietilenglicol (Q076-I) en M241-I añejado con Q685-I.



**Figura 25.** Agua (Q257-I) en M241-I añejado con Q685-I.

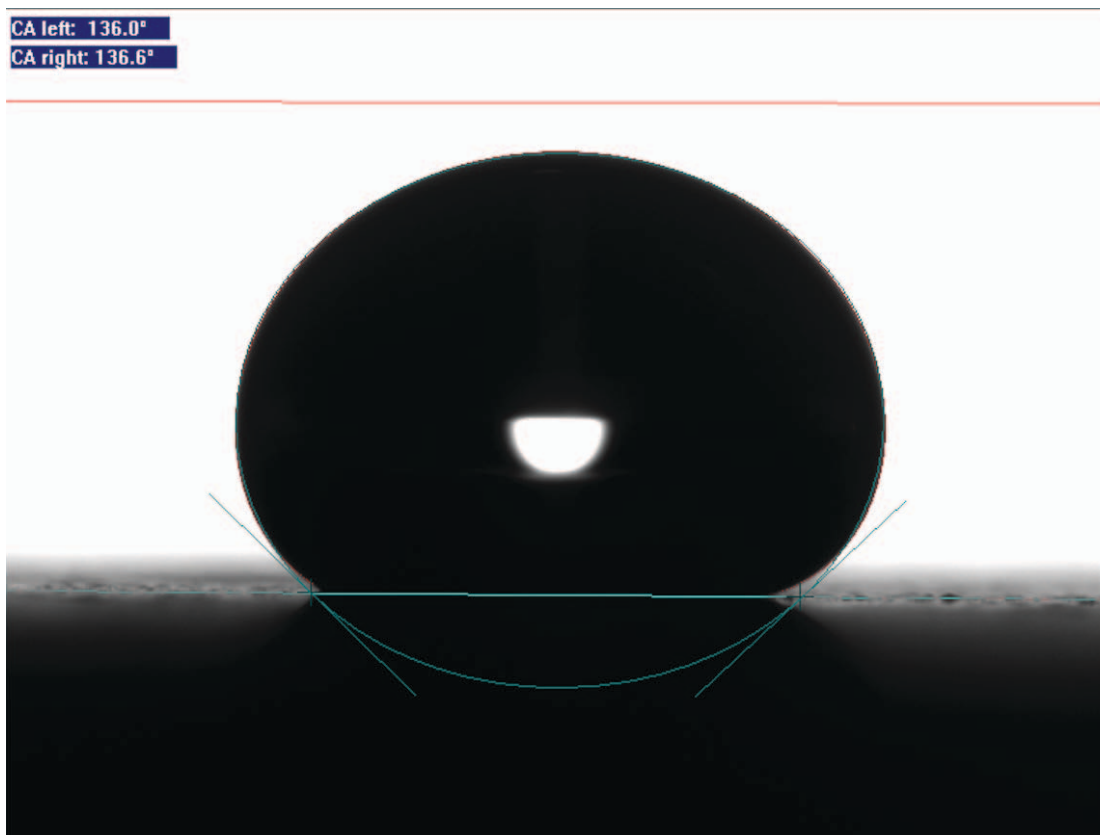


Figura 26. Diiodometano (Q733-I) en M241-I añejado con Q685-I.

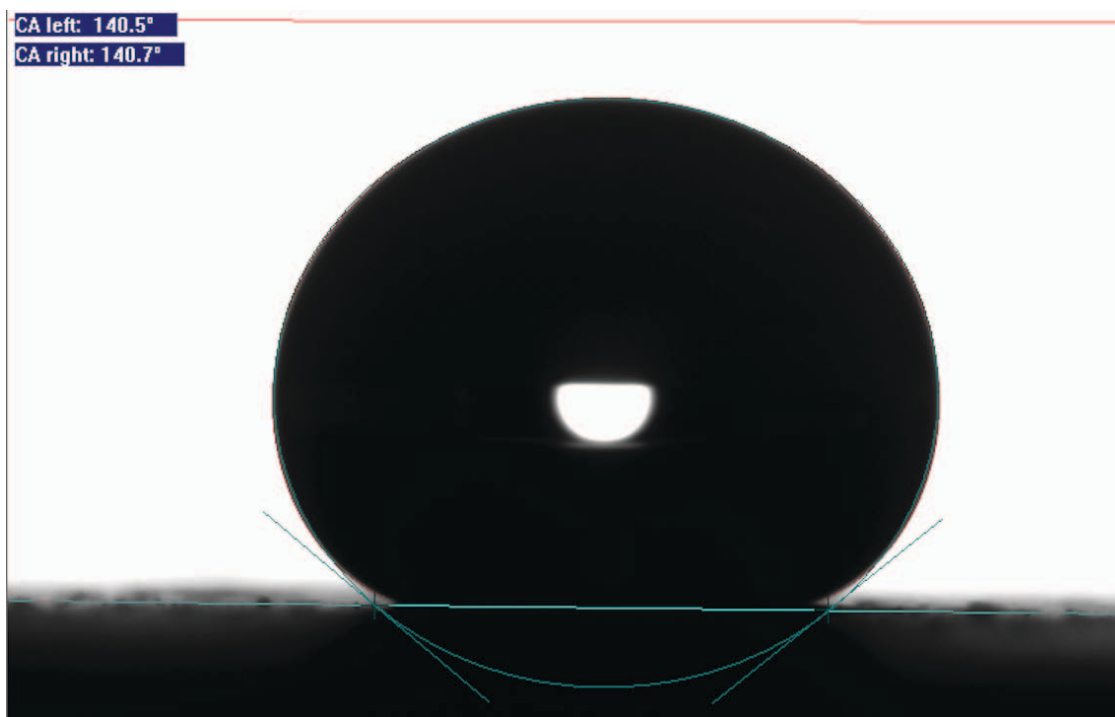


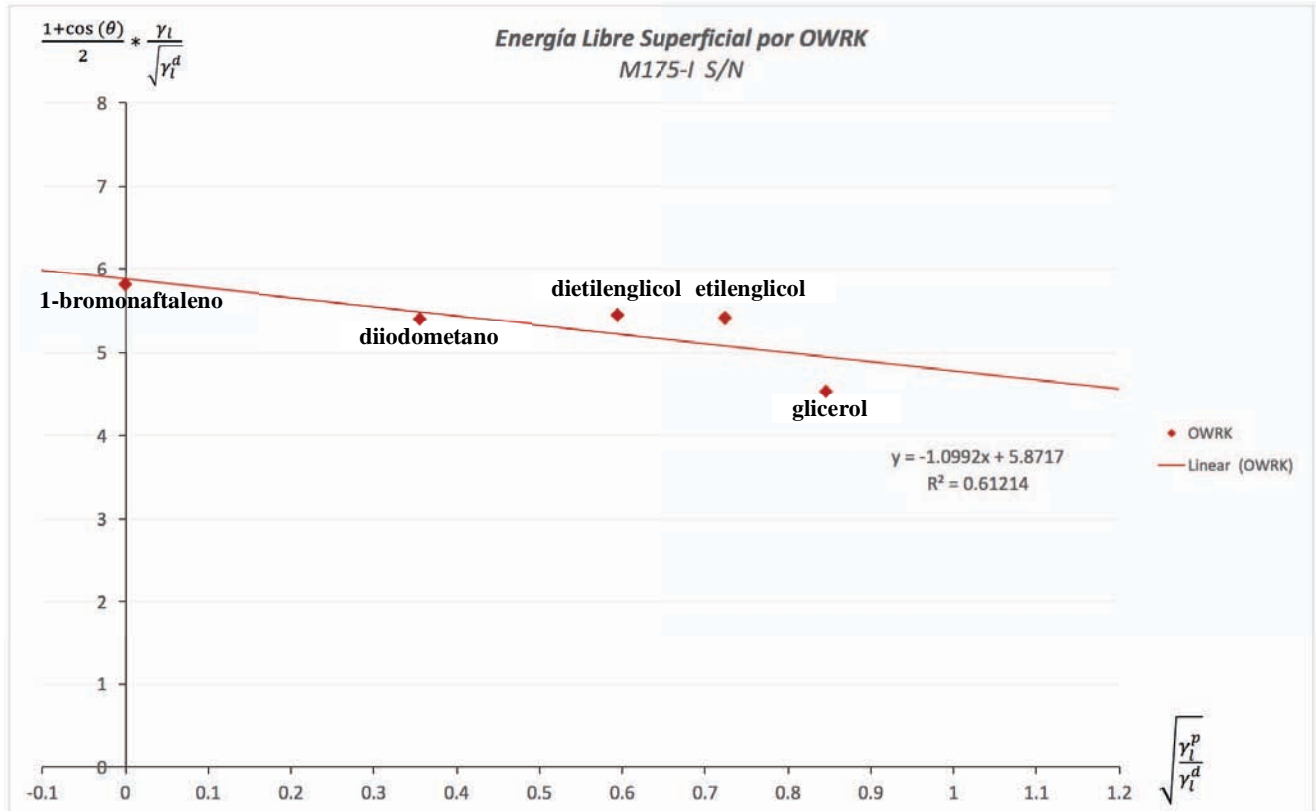
Figura 27. 1-Bromonaftaleno (Q733-I) en M241-I añejado con Q685-I.



En el caso de la figura 25, se observa como el agua si moja la superficie, pero con un ángulo mayor a 90°. En el resto de las figuras se observa como la superficie repela a todos los fluidos, con ángulos mayores a 130°. Este tipo de comportamiento se tiene que analizar de forma cuantitativa y no de forma fotográfica ya que se tomaron diversas mediciones con fotografías de tres diversas gotas, estables, de cada fluido de referencia y se calculó un promedio. Aun así, esta sección sirve para observar cómo fueron elaboradas las mediciones y entender los diversos efectos de mojabilidad que se pueden presentar en una superficie de manera visual.

*Energía libre de la roca por el método OWRK (Owens-Wendt-Rabel-Kaelble)*

Se expondrá a continuación el grupo de gráficas del modelo OWRK linealizado para los experimentos de ángulo de contacto con su cálculo de energía correspondiente y el cálculo de la energía libre. Los puntos representan a los fluidos de referencia con su ángulo correspondiente a la teoría de OWRK:



**Figura 28.** Gráfica de OWRK para M175-I sin añejamiento (S/N).

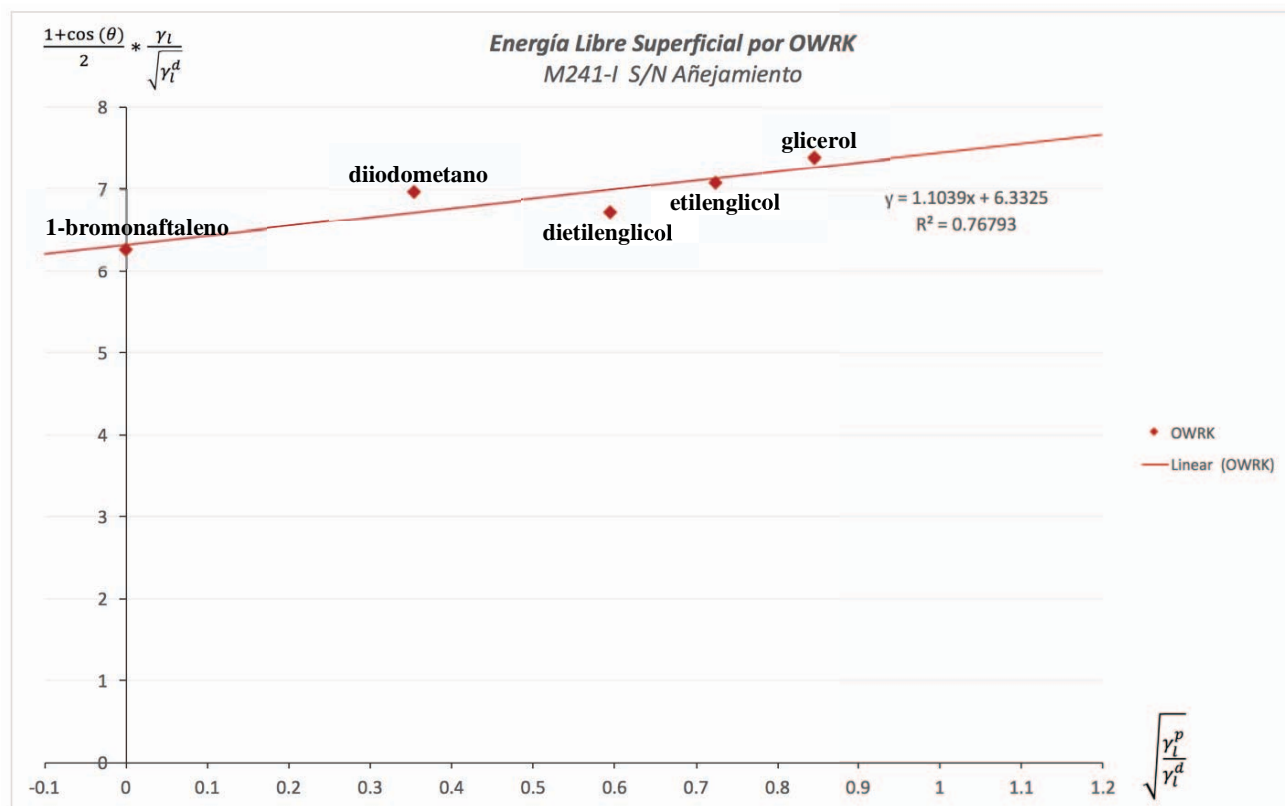




**Tabla 23.** Cálculo de la energía libre por OWRK de M175-I sin añejamiento.

M175-I	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
Sin Añejamiento (S/N)	34.4769	1.2082	35.6851

La roca de yacimiento según OWRK es de alta energía ya que su valor dispersivo es considerable, a su vez, se deberá analizar por qué el valor polar es alto si es numéricamente pequeño, de 1.2 mN/m.



**Figura 29.** Gráfica de OWRK para M241-I sin añejamiento.

**Tabla 24.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M241-I sin añejamiento, valor teórico<sup>20</sup> y porcentaje de error.

M241-I	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
Sin Añejamiento (S/N)	40.1322	1.0795	41.2117
Teórico	41.5	8.6	50
%Error	3.2958	87.4474	17.5765





El valor teórico está dado por el experimento de Zelenev et col.<sup>20</sup> donde se efectuó el cálculo de la energía libre utilizando como fluidos de referencia al diiodometano, etilenglicol, formamida, 1-bromonaftaleno y agua. Se puede observar que no hay gran diferencia en el valor  $\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}$  pero si en  $\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}$ . Esto da un porcentaje de error, de la energía total, de casi 18%. La calcita en el caso de Zelenev et col.<sup>20</sup> fue conseguida en una tienda local y la utilizada en el experimento fue obtenida de la tienda MineraliA<sup>®</sup>. Es probable que el cambio se haya visto reflejado por la traza de grafito encontrada en la muestra M241-I, pero aun así se puede estudiar esta misma antes y después de ser añejada. Es importante destacar que el valor polar ( $\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}$ ) de la muestra M241-I sin añejamiento (tabla 24) se asemeja al de la muestra M175-I sin añejamiento (tabla 23) por lo que son casi polarmente idénticas en su superficie.

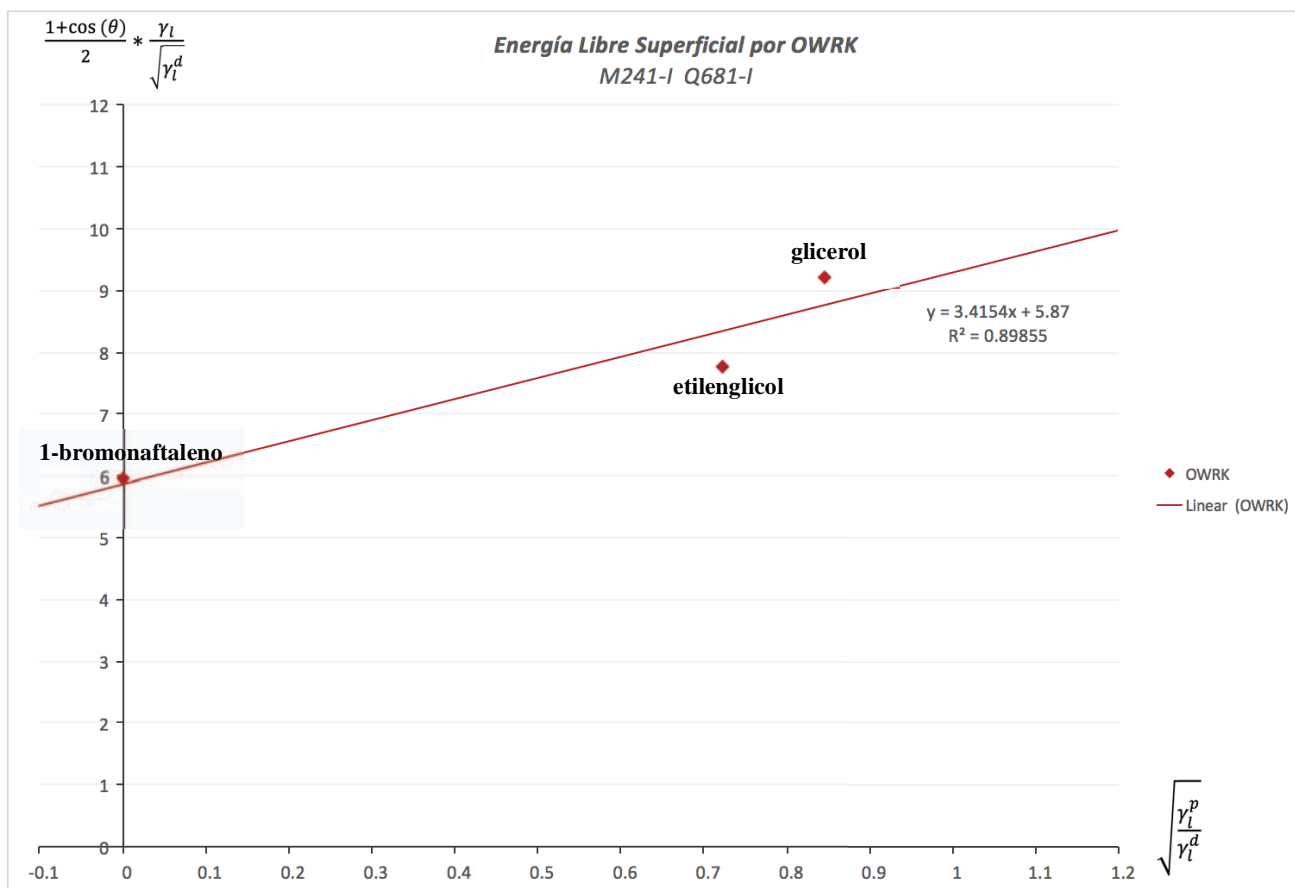


Figura 30. Gráfica de OWRK para M241-I añejada con Q681-I.



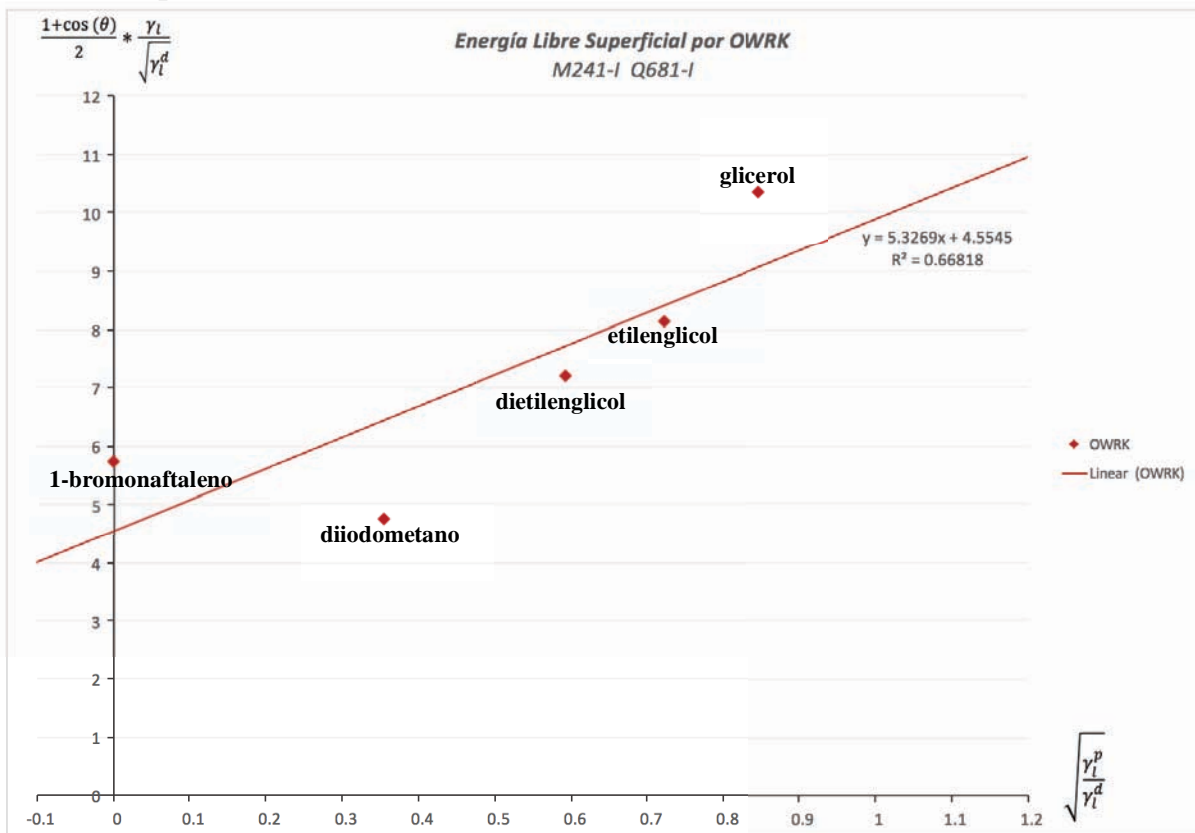




**Tabla 25.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M241-I añejada con Q681-I y valores de M241-I S/N.

M241-I	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
<b>Q681-I</b>	34.4569	11.6650	46.1219
<b>S/N</b>	40.1322	1.0795	41.2117

En este caso el factor dispersivo  $\frac{\gamma_l^d}{\gamma_l^d}$  fue disminuido por el tensoactivo, pero el factor polar  $\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}$  aumentó considerablemente. Es por esto que los ángulos de contacto del glicerol y del etilenglicol son menores y el ángulo del bromonaftaleno (tabla 22) es mayor que M241-I S/A. Es probable que este tensoactivo tenga sitios polares y es por esto que aumentó el factor polar, al mismo tiempo, esto provoca que se haga menos oleofílico. Disminuyó la hidrofobicidad de la roca y aumentó la oleofobicidad, al mismo tiempo, este tensoactivo se debe descartar ya que se requiere disminuir ambos factores. Es probable que los resultados no sean los mismos para M175-I, lo que se verá a continuación:



**Figura 31.** Gráfica de OWRK para M175-I añejada con Q681-I.

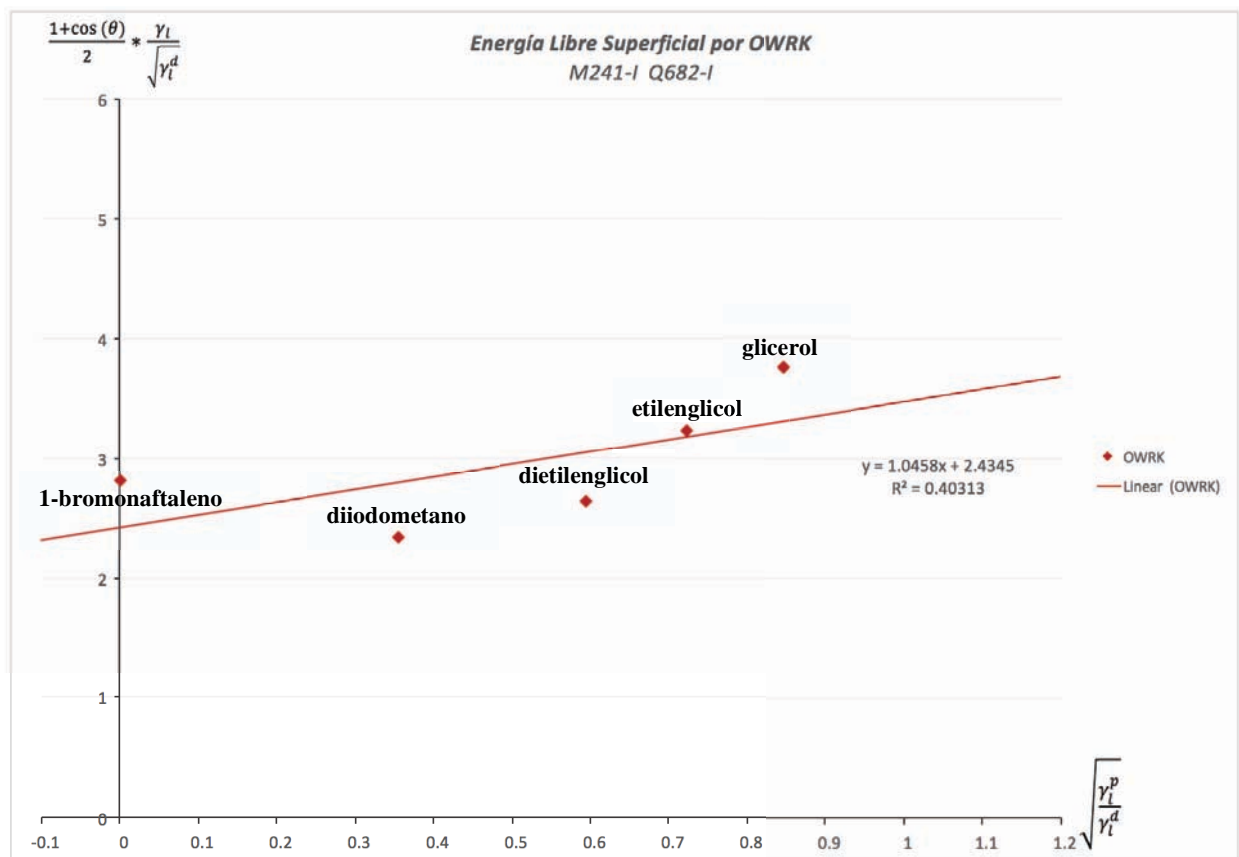




M175-I	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
Q681-I	20.7435	28.3759	49.1193
S/N	34.4769	1.2082	35.6851

**Tabla 26.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M175-I añejada con Q681-I y valores de M175-I S/N.

En este caso el factor polar  $\frac{\gamma_s^p}{\gamma_s^d}$  aumentó considerablemente y el factor dispersivo  $\frac{\gamma_s^d}{\gamma_s^p}$  disminuyó. Se puede extrapolar el resultado de la calcita estándar a la roca de yacimiento cualitativamente pero no cuantitativamente, ya que los puntos en el caso de la figura 30, son menos que la figura 31 debido a que no se contó con la superficie disponible en el experimento y porque el tensoactivo se descartó. Aun así, los resultados son aceptables, ya que se utilizaron los mismos dos fluidos parcialmente polares y el dispersivo (tabla 25). Aun así, los valores de ángulo y de la energía libre hacen que se descarte el tensoactivo ya que debe ser no mojable tanto al agua como al aceite.



**Figura 32.** Gráfica de OWRK para M241-I añejada con Q682-I.

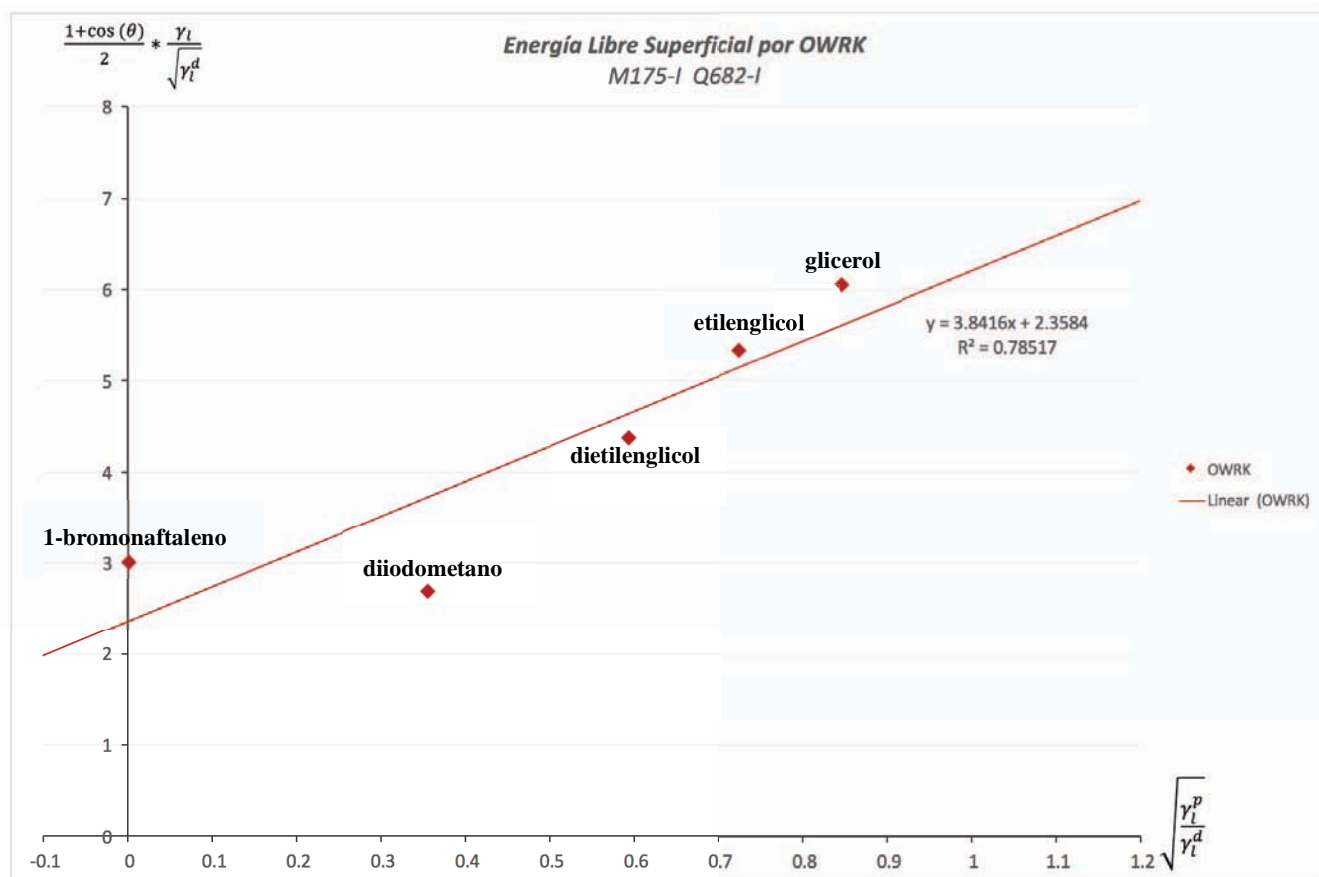




M241-I	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
Q682-I	5.9268	1.0937	7.0205
S/N	40.1322	1.0795	41.2117

**Tabla 27.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M241-I añejada con Q682-I y valores de M241-I S/N.

En este caso se observa una gran disminución en el factor dispersivo  $\frac{\gamma_s^d}{\gamma_s^p}$  pero un aumento en el polar  $\frac{\gamma_s^p}{\gamma_s^d}$ . Esto es posible ya que los fluidos de referencia no son únicamente polares, sino que tienen un factor dispersivo (tabla 8). El comportamiento de la roca respecto al agua no fue el adecuado, pero puede ser prometedor si se mezcla con otro tensoactivo.



**Figura 33.** Gráfica de OWRK para M175-I añejada con Q682-I.

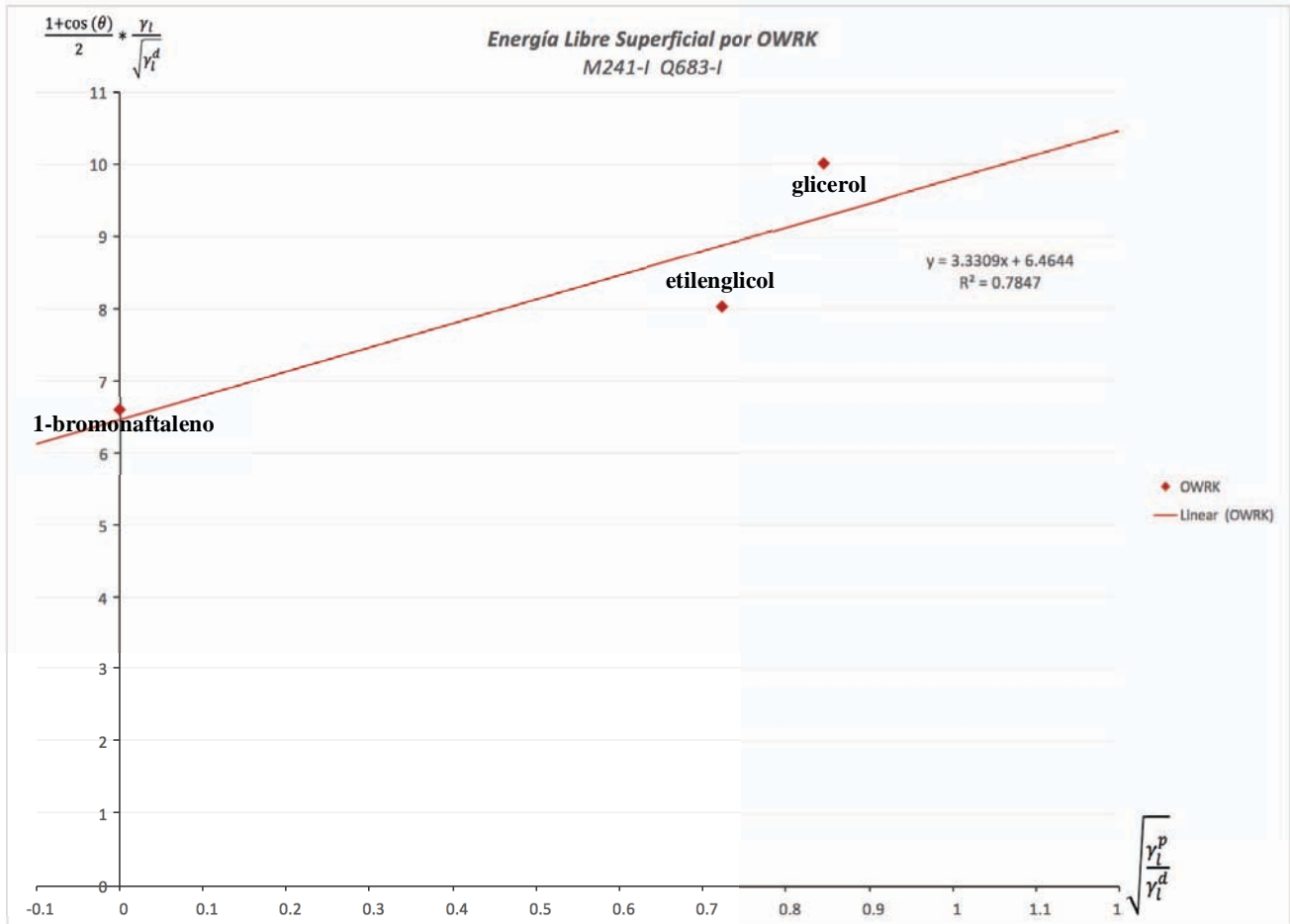




**Tabla 28.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M175-I añejada con Q682-I y valores de M175-I S/N.

M175-I	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
<b>Q682-I</b>	5.5621	14.7579	20.3199
<b>S/N</b>	34.4769	1.2082	35.6851

En este caso el factor polar  $\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}$  aumentó considerablemente, aunque el dispersivo  $\frac{\gamma_i^d}{\gamma_i^p}$  disminuyó. A partir de aquí se puede deducir que la roca de yacimiento (M175-I) difiere en el aspecto polar, pero se parece mucho en el aspecto dispersivo si se compara con la calcita estándar (M241-I) añejada con el mismo tensoactivo. Este tensoactivo (Q682-I) se descarta como probable para utilizar en el yacimiento de gas y condensado, pero no se descarta para mezclarse con algún otro y posiblemente obtener valores favorables.



**Figura 34.** Gráfica de OWRK para M241-I añejada con Q683-I.

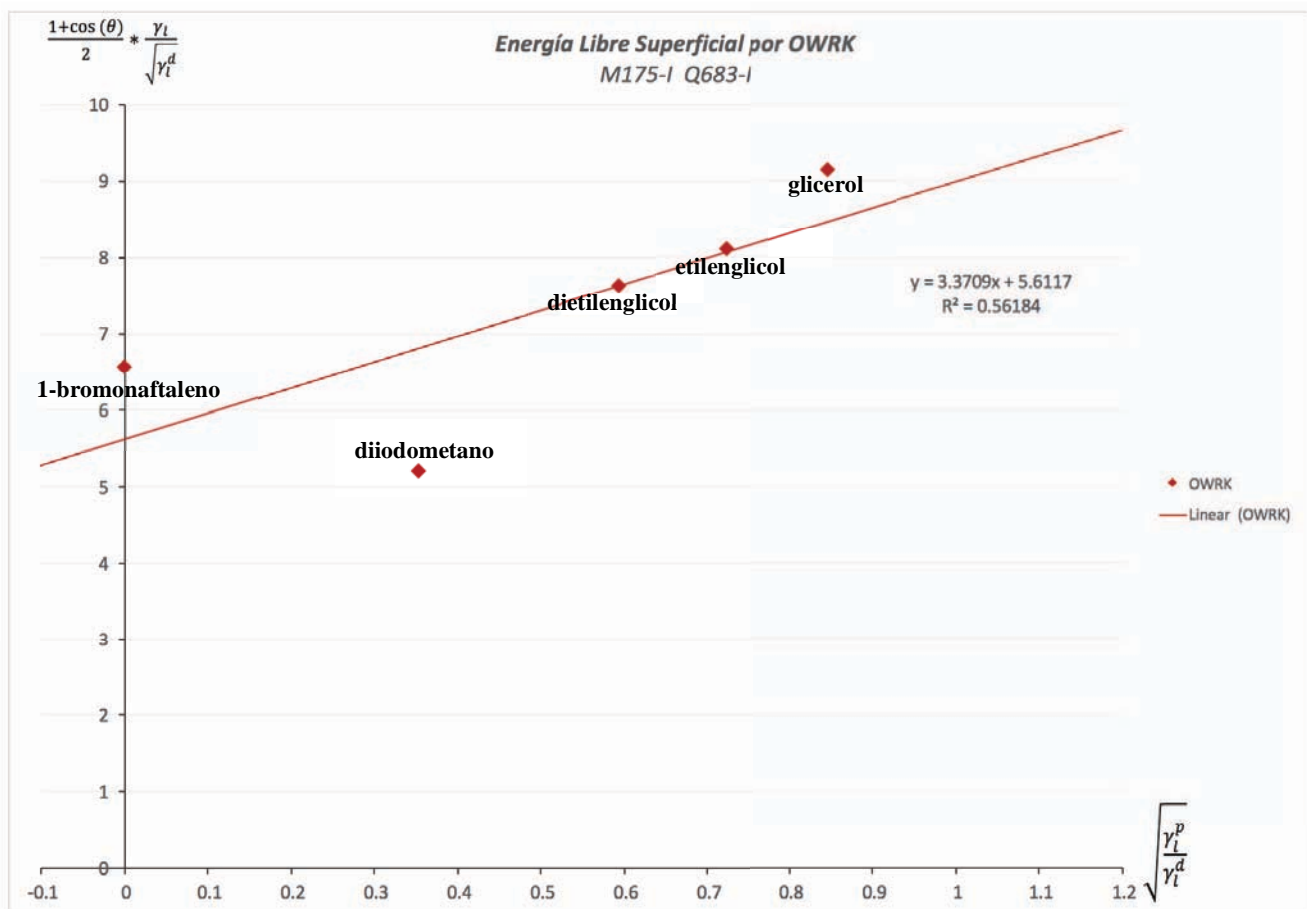




**Tabla 29.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M241-I añejada con Q683-I y valores de M241-I S/N.

M241-I	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
Q683-I	41.7885	11.0949	52.8834
S/N	40.1322	1.0795	41.2117

Aquí la roca se vuelve más oleofílica (afín al aceite) y más hidrofílica por lo que tanto el valor dispersivo  $\gamma_s^d$  como el polar  $\gamma_s^p$  aumentan. Este tensoactivo debe ser descartado en su totalidad debido a que no provoca el cambio de mojabilidad adecuado para el yacimiento de gas y condensado. Se deben comparar estos resultados con la roca de yacimiento para finalmente sacar conclusiones.



**Figura 35.** Gráfica de OWRK para M175-I añejada con Q683-I.

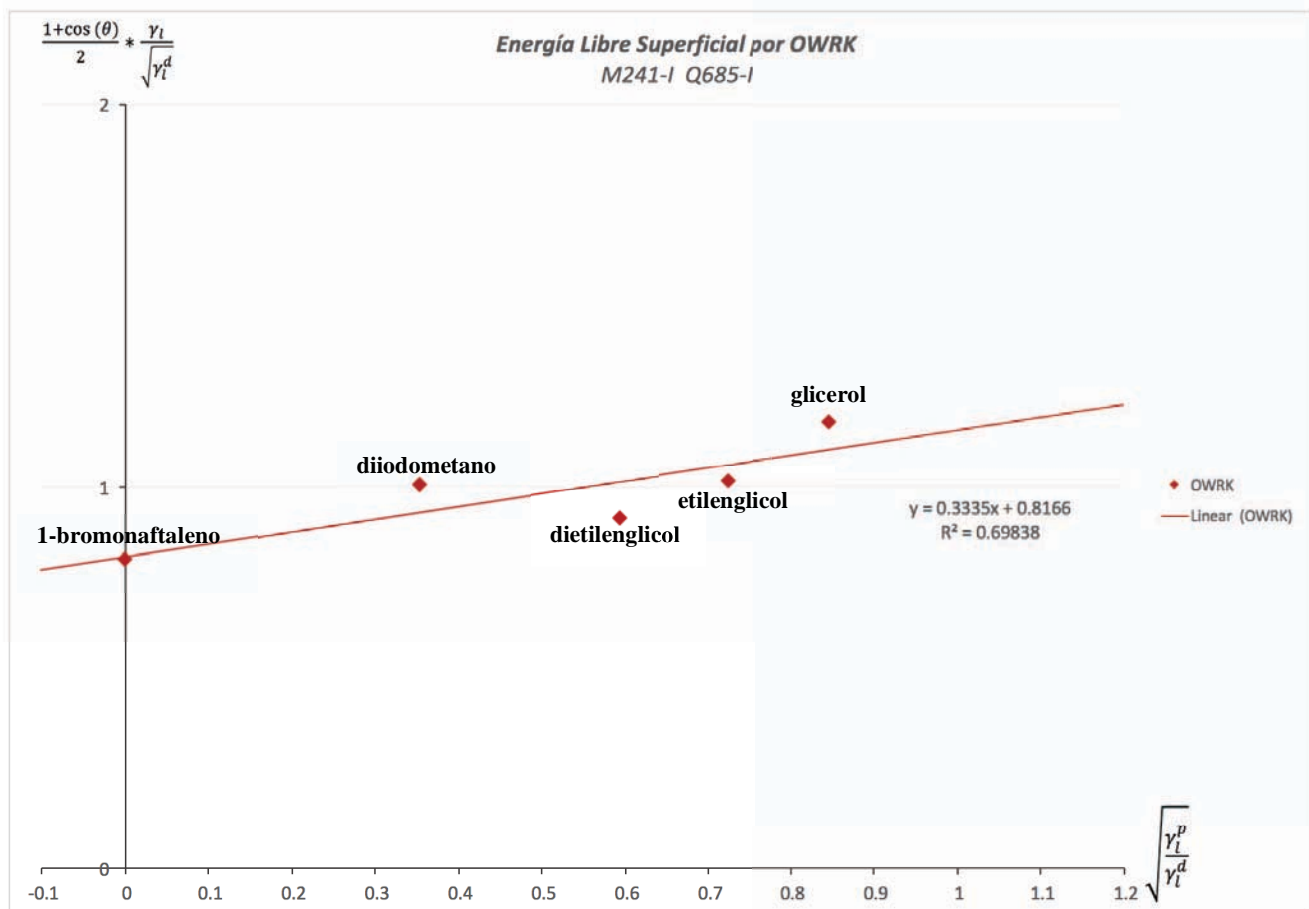




**Tabla 30.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M175-I añejada con Q683-I y valores de M175-I S/N.

M175-I	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
Q683-I	31.4912	11.3630	42.8541
S/N	34.4769	1.2082	35.6851

En este caso disminuye el factor dispersivo  $\frac{\gamma_s^d}{\gamma_s^{total}}$  y aumenta el factor polar  $\frac{\gamma_s^p}{\gamma_s^{total}}$ . Esto ayuda a comprobar que no es necesario desperdiciar un núcleo de yacimiento en la prueba, sino que se puede utilizar calcita estándar de antemano y si los resultados de la energía son favorables, como no sucede en este caso, se puede descartar el uso de un núcleo proveniente del yacimiento.



**Figura 36.** Gráfica de OWRK para M241-I añejada con Q685-I.

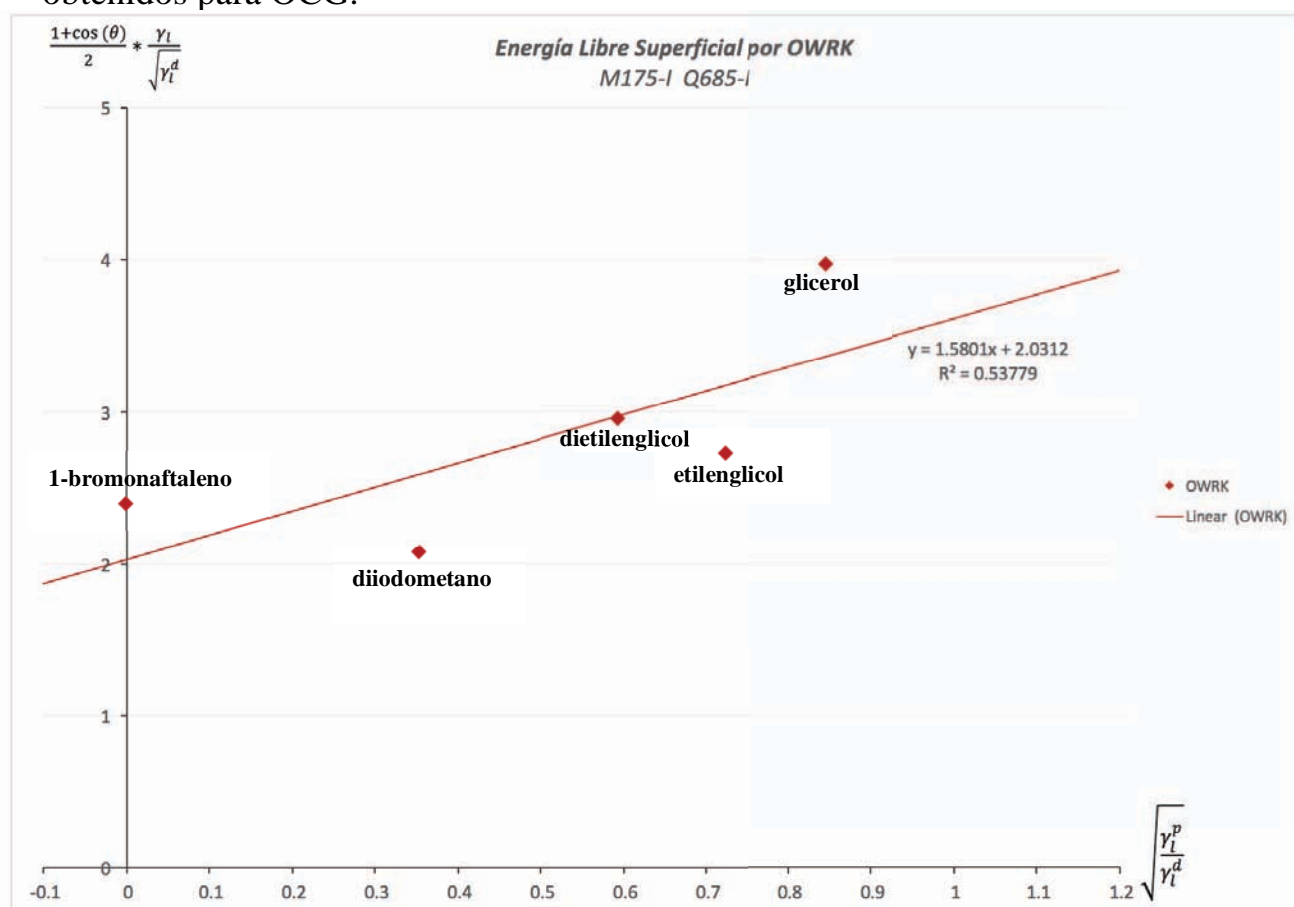




**Tabla 31.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M241-I añejada con Q685-I y valores de M241-I S/N.

M241-I	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
Q685-I	0.6668	0.1112	0.7781
S/N	40.1322	1.0795	41.2117

Este es el tensoactivo más prometedor, donde se disminuye el factor dispersivo y el factor polar en varios órdenes de magnitud. En el caso del valor dispersivo, éste disminuye dos órdenes y en el caso polar, éste disminuye un orden. Al mismo tiempo provoca ángulos estáticos con el agua, por lo que es una zona de muy baja energía polar (0.11 mN/m) lo que provoca que el agua no se adsorba completamente en la roca. Se tiene que comparar este dato con M175-I a continuación y con los valores obtenidos para OCG.



**Figura 37.** Gráfica de OWRK para M175-I añejada con Q685-I.

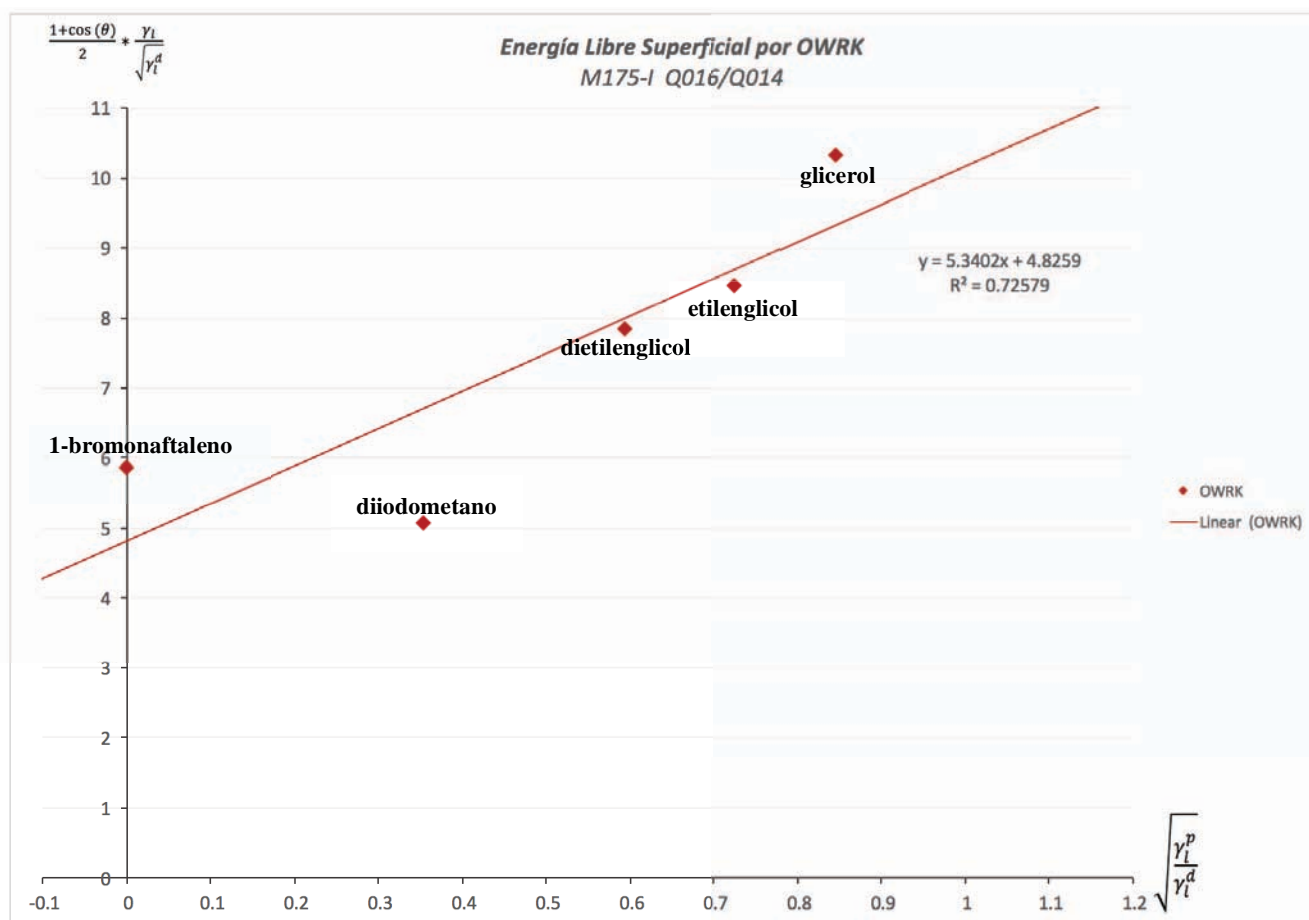




**Tabla 32.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M175-I añejada con Q685-I y valores de M175-I S/N.

M175-I	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
Q685-I	4.1258	2.4967	6.6225
S/N	34.4769	1.2082	35.6851

En este caso el valor dispersivo disminuye en un orden de magnitud y el polar aumenta solamente en 1 mN/m. Aun así, se vieron ángulos estáticos con el agua por lo que se deberá de analizar el problema desde otro punto de vista, desde el aspecto de Van Oss-Chaudhury-Good. Esto es, ya que, posiblemente, al no considerar los factores ácido-base de la polaridad, puede existir una discrepancia en el modelo en cuanto a su cercanía a la realidad.



**Figura 38.** Gráfica de OWRK para M175-I añejada con Q016-I/Q014-I.







**Tabla 33.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M175-I añejada con Q016-I/Q014-I y valores de M175-I S/N.

<i>M175-I</i>	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{total}$ (mN/m)
<b>Q016-Q014</b>	23.2893	28.5177	51.8070
<b>S/N</b>	34.4769	1.2082	35.6851

En este caso no se obtuvieron valores aceptables de cambio de mojabilidad por lo que se debe descartar la mezcla. En este caso el valor dispersivo disminuyó, pero el valor polar aumentó considerablemente, de hecho, es el valor polar más alto de todas las muestras. Esta mezcla concluyó bien las pruebas de fases y es por esto que se utilizó, lamentablemente los resultados no son los adecuados para el yacimiento de gas y condensado.





*Energía libre de la roca por OCG (Van Oss-Chaudhury-Good)*

En este caso, los valores propuestos por el modelo de OCG son resultado de la solución de un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas. Este sistema de ecuaciones fue correctamente resuelto ya que utilizando los datos de De Castro Lobato<sup>33</sup> de ángulos de contacto y fluidos de referencia, se calculó numéricamente la energía libre dispersiva de la magnesita:

**Tabla 34.** Cálculo y comparación<sup>33</sup> del valor dispersivo de la magnesita mediante OCG y su porcentaje de error.

Fluido	$\gamma_l$ (mN/m)	$\gamma_l^{LW}$ (mN/m)	CA (°)	Cos CA	$\gamma_s^{LW}$ (mN/m)	$\gamma_s^{LW}$ De Castro (mN/m)	%error
Diiodometano	50.8	50.8	45	0.7071	37.0105	37.01	0.0014

Se puede observar que el cálculo es exacto ya que el porcentaje de error es casi de 0, comprobando los cálculos fueron llevados a cabo correctamente para el valor de Lifshitz-Van der Waals.

El cálculo del factor ácido base de Lewis se muestra a continuación:

**Tabla 35.** Cálculo y comparación<sup>33</sup> de las componentes ácido-base de la magnesita mediante OCG y su porcentaje de error.

Fluido	$\gamma_l$ (mN/m)	$\gamma_l^{LW}$ (mN/m)	CA (°)	Cos CA	$\gamma_s^+$ (mN/m)	$\gamma_s^+$ De Castro (mN/m)	%error
Agua	72.8	21.8	60	0.5000	1.1200	1.12	0.0016
Formamida	58	39	41	0.7547	$\gamma_s^-$ (mN/m)	$\gamma_s^-$ De Castro (mN/m)	%error
					17.05	17.04	0.0595

La solución final de las dos ecuaciones con dos incógnitas presentada en el presente trabajo (25.1-25.2) es correcta ya que coincide con las componentes ácido base calculadas por De Castro<sup>33</sup>. El porcentaje de error es bastante aceptable debido a que el trabajo de De Castro<sup>33</sup> solamente se expresan los primeros dos decimales y es por esto que se arroja el porcentaje de error distinto a 0.000.





A partir de esto se pueden calcular con confianza los valores de la energía de OCG para las muestras M175-I y M241-I antes y después del añejamiento. Los valores fueron calculados utilizando los componentes ácido-base correspondientes y el ángulo de contacto obtenido con los fluidos de referencia: 1-bromonaftaleno, glicerina y etilenglicol.

Los valores para  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+}$  y  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OH}^-}$  de los fluidos de referencia se obtuvieron de la tabla 36 calculada según Della Volpe et col<sup>32</sup> que contiene los componentes ácido-base de los fluidos. Estos valores se basan conforme al agua donde  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} = 26.25$  mN/m,  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+} = 48.5$  mN/m y  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OH}^-} = 11.2$  mN/m utilizando como cálculo la teoría de Van Oss-Chaudhury-Good. En este caso Della Volpe et col<sup>32</sup> escoge un rango de  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+}/\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OH}^-}$  de 4.35 siendo el punto medio del intervalo 3.2-5.5 considerado como aceptable. Esto para reducir el error en el cálculo de la energía libre y obtener valores OCG de energía únicamente positivos. A su vez, se sabe que el carácter ácido da un mayor aporte en la interacción interfacial conforme a la intuición química.<sup>32</sup>

Los valores utilizados fueron los siguientes:

**Tabla 36.** Valores de  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+}$  y  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OH}^-}$  utilizados para el cálculo de la energía libre de un sólido.

ID	Fluido	$\gamma_i^{\text{total}}$	$\gamma_i^{\text{LW}}$	$\gamma_i^+$	$\gamma_i^-$
Q190-I	Glicerol	63.5645	37.0514	27.8	7.33
Q444-I	Etilenglicol	47.8966	31.4334	0.966	51.6

Se puede observar en la tabla 36 que se utilizó tanto un fluido ácido (glicerol) como un fluido básico (etilenglicol) para el cálculo AB de la energía libre.





Se cuenta con todos los datos para el cálculo de la energía libre, los resultados fueron los siguientes:

**Tabla 37.** Cálculo de la energía libre por OCG para M241-I sin añejamiento.

Factores de OCG	M241 S/N (mN/m)
$\gamma_s^{LW}$	39.3300
$\gamma_s^+$	0.2372
$\gamma_s^-$	1.0962
$\gamma_s^{AB}$	1.0198
$\gamma_s^{Total}$	40.3498

**Tabla 38.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I sin añejamiento.

Factores de OCG	M175 S/N (mN/m)
$\gamma_s^{LW}$	33.7100
$\gamma_s^+$	0.0136
$\gamma_s^-$	1.9920
$\gamma_s^{AB}$	0.3287
$\gamma_s^{Total}$	34.0387

Como se puede observar, el valor de  $\gamma_s^{LW}$  para M241-I S/A es muy similar al valor para M175-I S/A. En el caso de los valores ácido-base, la muestra M241-I S/A tiene distintos valores que la M175-I, lo que provoca valores diferentes de  $\gamma_s^{AB}$ , aun así, ambas tienen un carácter ácido-base importante por lo que provocan que el agua se adhiera y adsorba fuertemente a la roca.

Se deben comparar ahora los nuevos valores provocados por el añejamiento de la roca en tensoactivo:





**Tabla 39.** Cálculo de la energía libre por OCG para M241-I añejada con Q681-I y valores de M241-I S/N.

Factores de OCG	M241 S/N (mN/m)	M241 Q681 (mN/m)
$\gamma_s^{LW}$	39.3300	35.4100
$\gamma_s^+$	0.2372	0.9566
$\gamma_s^-$	1.0962	10.8483
$\gamma_s^{AB}$	1.0198	6.4428
$\gamma_s^{Total}$	40.3498	41.8528

En este caso disminuye el valor de  $\gamma_s^{LW}$  y el valor de  $\gamma_s^+$  aumenta considerablemente. Esto sucede ya que el tensoactivo generó más zonas ácido-base y provocó que la roca fuera más hidrofílica. Este tensoactivo se debe descartar, ahora desde el punto de vista de OCG, ya que para el yacimiento en cuestión se necesita disminuir ambos factores.

**Tabla 40.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I añejada con Q681-I y valores de M175-I S/N.

Factores de OCG	M175 S/N (mN/m)	M175 Q681 (mN/m)
$\gamma_s^{LW}$	33.7100	32.8800
$\gamma_s^+$	0.0136	1.5061
$\gamma_s^-$	1.9920	22.3121
$\gamma_s^{AB}$	0.3287	11.5938
$\gamma_s^{Total}$	34.0387	44.4738

Sucede lo mismo con M175-I que con M241-I solo que el incremento en el factor polar es todavía mayor en este caso. Es por esto que definitivamente este tensoactivo no es el ideal para el yacimiento estudiado.





**Tabla 41.** Cálculo de la energía libre por OCG para M241-I añejada con Q682-I y valores de M241-I S/N.

<b>Factores de OCG</b>	<b>M241 S/N (mN/m)</b>	<b>M241 Q682 (mN/m)</b>
$\gamma_s^{LW}$	39.3300	7.9400
$\gamma_s^+$	0.2372	0.0394
$\gamma_s^-$	1.0962	0.9684
$\gamma_s^{AB}$	1.0198	0.3907
$\gamma_s^{Total}$	40.3498	8.3307

Q682-I si logra modificar la mojabilidad de la forma adecuada logrando un decremento tanto en  $\gamma_s^{LW}$ , como en  $\gamma_s^{Total}$  por lo que se debe tomar en cuenta primeramente para compararse con la M175-I y después dar a entender cómo se considerará para las siguientes pruebas de extracción terciaria.

**Tabla 42.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I añejada con Q682-I y valores de M175-I S/N.

<b>Factores de OCG</b>	<b>M175 S/N (mN/m)</b>	<b>M175 Q682 (mN/m)</b>
$\gamma_s^{LW}$	33.7100	9.0700
$\gamma_s^+$	0.0136	2.0449
$\gamma_s^-$	1.9920	7.7657
$\gamma_s^{AB}$	0.3287	7.9699
$\gamma_s^{Total}$	34.0387	17.0399

Aquí se observa un decremento en  $\gamma_s^{LW}$  pero un incremento en  $\gamma_s^{Total}$  por lo que este tensoactivo se descarta para el yacimiento, pero no se debe descartar para ser un componente en la mezcla entre tensoactivos. El comportamiento de las mezclas no ha sido estudiado profundamente y no se pueden descartar diversas posibilidades y el tensoactivo Q682-I es una de ellas por su excelente decremento en  $\gamma_s^{LW}$ .





**Tabla 43.** Cálculo de la energía libre por OCG para M241-I añejada con Q683-I y valores de M241-I S/N.

Factores de OCG	M241 S/N (mN/m)	M241 Q683 (mN/m)
$\gamma_s^{LW}$	39.3300	43.3900
$\gamma_s^+$	0.2372	0.3840
$\gamma_s^-$	1.0962	13.2108
$\gamma_s^{AB}$	1.0198	4.5045
$\gamma_s^{Total}$	40.3498	47.8945

El tensoactivo Q683-I no disminuye ni el factor  $\gamma_s^{LW}$  como el  $\gamma_s^{LW}$ , sino que los incrementa. Este tensoactivo actúa de manera completamente opuesta a lo que se estaba buscando y es por esto que se debe descartar completamente. Se hizo el análisis con M175-I para comprobar que realmente actuara de la misma forma.

**Tabla 44.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I añejada con Q683-I y valores de M175-I S/N.

Factores de OCG	M175 S/N (mN/m)	M175 Q683 (mN/m)
$\gamma_s^{LW}$	33.7100	42.9600
$\gamma_s^+$	0.0136	0.7094
$\gamma_s^-$	1.9920	6.4216
$\gamma_s^{AB}$	0.3287	4.2687
$\gamma_s^{Total}$	34.0387	47.2287

En efecto, el tensoactivo Q683-I incrementa tanto el factor polar como dispersivo de la roca, permitiendo aprender que se puede extrapolar el efecto sin la necesidad de desperdiciar un núcleo de yacimiento.





**Tabla 45.** Cálculo de la energía libre por OCG para M241-I añejada con Q685-I y valores de M241-I S/N.

<b>Factores de OCG</b>	<b>M241 S/N (mN/m)</b>	<b>M241 Q685 (mN/m)</b>
$\gamma_s^{LW}$	39.3300	0.6554
$\gamma_s^+$	0.2372	0.0117
$\gamma_s^-$	1.0962	0.1300
$\gamma_s^{AB}$	1.0198	0.0780
$\gamma_s^{Total}$	40.3498	0.7334

Este tensoactivo arroja valores prometedores tanto para  $\theta_{22}^{22}$  como  $\theta_{22}^{22}$ , donde disminuyen considerablemente ambos factores. Este tensoactivo es el perfecto ejemplo de una roca hidrofílica y oleofóbica, solo que se debe de estudiar más a fondo con el núcleo y los valores que se obtienen. Este tensoactivo es el que se esperaba obtener en los experimentos para un yacimiento de gas y condensado. Y de aquí se deben desarrollar pruebas de imbibición espontánea y comportamiento de fases para ver si se utilizará de forma pura o de forma en mezcla.

**Tabla 46.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I añejada con Q685-I y valores de M175-I S/N.

<b>Factores de OCG</b>	<b>M175 S/N (mN/m)</b>	<b>M175 Q685 (mN/m)</b>
$\gamma_s^{LW}$	33.7100	5.7500
$\gamma_s^+$	0.0136	6.91E-05
$\gamma_s^-$	1.9920	3.2956
$\gamma_s^{AB}$	0.3287	0.0302
$\gamma_s^{Total}$	34.0387	5.7802

En efecto, el tensoactivo Q685-I, desde el punto de vista de OCG disminuye considerablemente el factor  $\theta_{22}^{22}$  y a su vez el factor  $\theta_{22}^{22}$  aunque se haya obtenido un ángulo de 74° para el n-decano (tabla 22), este tensoactivo puede ser prometedor en







el caso del yacimiento de gas y condensado donde el metano es el componente que se encuentra en mayor composición (tabla 1). A su vez, este es el valor más bajo que se ha obtenido tanto para  $\gamma_2^{LW}$  y  $\gamma_2^{AB}$  en cuestiones de una roca de yacimiento estudiado desde el punto de vista de Oss-Chaudhury-Good.

**Tabla 47.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I añejada con Q016-I-Q014-I y valores de M175-I S/N.

Factores de OCG	M175 S/N (mN/m)	M175 Q016/14
$\gamma_s^{LW}$	33.7100	34.3700
$\gamma_s^+$	0.0136	2.0483
$\gamma_s^-$	1.9920	19.6077
$\gamma_s^{AB}$	0.3287	12.6747
$\gamma_s^{Total}$	34.0387	47.0447

Esta mezcla debe ser descartada ya que incrementa tanto el factor  $\gamma_2^{LW}$  como el factor de  $\gamma_2^{AB}$ , lamentablemente los tensoactivos de DOW, en este caso, no funcionaron para la aplicación deseada.





**Tabla 48.** Resumen de los cálculos de energía libre superficial.

Factores de la energía libre	Modelo molecular	M241 S/N (mN/m)	M241 Q681 (mN/m)	M241 Q682 (mN/m)	M241 Q683 (mN/m)	M241 Q685 (mN/m)	M175 S/N (mN/m)	M175 Q681 (mN/m)	M175 Q682 (mN/m)	M175 Q683 (mN/m)	M175 Q685 (mN/m)	M175 Q016/14 (mN/m)
$\gamma_s^+$	OCG	0.2372	0.9566	0.0394	0.3840	0.0117	0.0136	1.5061	2.0449	0.7094	6.9101E-05	2.0483
$\gamma_s^-$	OCG	1.0962	10.8483	0.9684	13.2108	0.1300	1.9920	22.3121	7.7657	6.4216	3.2956	19.6077
$\gamma_s^{AB}$	OCG	1.0198	6.4428	0.3907	4.5045	0.0780	0.3287	11.5938	7.9699	4.2687	0.0302	12.6747
$\gamma_s^{LW}$	OCG	39.3300	35.4100	7.9400	43.3900	0.6554	33.7100	32.8800	9.0700	42.9600	5.7500	34.3700
$\gamma_s^{Total}$	OCG	40.3498	41.8528	8.3307	47.8945	0.7334	34.0387	44.4738	17.0399	47.2287	5.7802	47.0447
$\gamma_s^p$	OWRK	1.07952	11.6650	1.0937	11.0949	0.1112	1.2082	28.3759	14.7579	11.3630	2.4967	28.5177
$\gamma_s^d$	OWRK	40.13223	34.4569	5.9268	41.7885	0.6668	34.4769	20.7435	5.5621	31.4912	4.1258	23.2893
$\gamma_s^{total}$	OWRK	41.21175	46.1219	7.0205	52.8834	0.7781	35.6851	49.1193	20.3199	42.8541	6.6225	51.8070





*Comparación de los métodos OWRK-OCG*

En el presente se compararán los modelos termodinámicos de OWRK (Owens-Wendt-Rabel-Kaelble) y de OCG (Van Oss-Chaudhury-Good) únicamente para los tensoactivos que arrojaron valores prometedores (Q682-I y Q685-I) y para la roca sin añejamiento. El análisis es de forma cuantitativa, observando las diferencias numéricas entre ellos y tratando de entender un por qué desde el punto de vista de la química.

El porcentaje en el que difieren ambos valores en este caso es:

$$\left( \frac{|\gamma_s^d - \gamma_s^{LW}|}{|\gamma_s^d + \gamma_s^{LW}|} \right) \times 100 - \left( \frac{|\gamma_s^d - \gamma_s^{LW}|}{|\gamma_s^d + \gamma_s^{LW}|} \right) \times 100 \quad (35)$$

$$\left( \frac{|\gamma_s^p - \gamma_s^{AB}|}{|\gamma_s^p + \gamma_s^{AB}|} \right) \times 100 - \left( \frac{|\gamma_s^p - \gamma_s^{AB}|}{|\gamma_s^p + \gamma_s^{AB}|} \right) \times 100 \quad (36)$$

La comparación entre ambos modelos se puede apreciar en la siguiente tabla:

**Tabla 49.** Comparación cualitativa entre los valores obtenidos por OCG y OWRK.

	<b>OWRK</b>	<b>OCG</b>	<b>Diferencia</b>	<b>OWRK</b>	<b>OCG</b>	<b>Diferencia</b>
	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^{LW}$ (mN/m)	$\frac{ \gamma_s^d - \gamma_s^{LW} }{ \gamma_s^d + \gamma_s^{LW} } \times 100$	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{AB}$ (mN/m)	$\frac{ \gamma_s^p - \gamma_s^{AB} }{ \gamma_s^p + \gamma_s^{AB} } \times 100$
<b>M241-I S/N</b>	40.1322	39.3300	1%	1.0795	1.0198	3%
<b>M175-I S/N</b>	34.4769	33.7100	1%	1.2082	0.3287	57%
<b>M241-I/Q682-I</b>	5.9268	7.9400	15%	1.0937	0.3907	47%
<b>M175-I/Q682-I</b>	5.5621	9.0700	24%	14.7579	7.9699	30%
<b>M241-I/Q685-I</b>	0.6668	0.6554	1%	0.1112	0.0780	18%
<b>M175-I/Q685-I</b>	4.1258	5.7500	16%	2.4967	0.0302	98%

Como se puede observar, los valores de  $\gamma_s^d$  y de  $\gamma_s^a$  son muy cercanos entre ellos, lo que quiere decir que ambos modelos son muy parecidos en el factor dispersivo. En el caso del factor polar, existen muchas diferencias en el caso de M175-I en general y de M241-I añejado con Q682-I. En el caso de M241-I añejado con Q682-





I, la diferencia del 47% en el factor polar y del 15% en el factor dispersivo, debería ser menor y esto se debe probablemente a errores experimentales.

El modelo de OCG se aproxima más a la realidad (por sus valores ácido-base) y requiere solamente de tres fluidos de referencia en el experimento mientras que en el caso de OWRK en M175-I se utilizaron cinco fluidos de referencia donde, al ser una roca heterogénea, tiende más al error ya que se utilizan dos superficies en el experimento y la superficie que se encuentra en contacto con el equipo probablemente sufrió un pequeño cambio en la mojabilidad. Es por esto que en el caso de M175-I/Q685-I también los valores difirieron en 98%.

En el caso de M241-I, tanto para el modelo de OCG y el modelo de OWRK, los valores tanto de los factores dispersivos como los polares son los más cercanos, a excepción del ya discutido Q682-I. Esto nos lleva a explicar que M175-I, al ser una roca heterogénea, se vuelve más difícil de calcular su energía de manera exacta para lograr que ambos modelos coincidan. Esto debido a que la roca, al ser heterogénea y al utilizar más fluidos de referencia, hace que los modelos discrepen. En este caso, el modelo de OCG, al considerar los factores ácido-base y debido a lo observado con los ángulos de contacto, se tomará como el modelo más exacto. Este modelo se aproxima mucho más a la realidad que el modelo de OWRK. Aunque, para superficies homogéneas y si solamente se requiere calcular el factor dispersivo, es correcto utilizar ambos modelos ya que ambos coincidieron en este caso. Es importante mencionar que en el caso de OWRK se necesitan de tres a cinco fluidos para calcular el factor dispersivo y en el caso de OCG, se necesita solamente uno, el 1-bromonaftaleno.

Según Della Volpe et col<sup>32</sup> el valor de  $\gamma_s^-$  no tiene ningún significado, pero este se puede comparar con el valor de  $\gamma_s^p$  de la siguiente manera:

$$\% \text{ diferencia (básico)} = \frac{|\gamma_s^p - \gamma_s^-|}{|\gamma_s^p| + |\gamma_s^-|} \times 100 \quad (37)$$





Se consideró  $\gamma_w^f$  ya que es el valor que, según la teoría, es el que interactúa en su mayor parte y el que tiende a formar puentes de hidrógeno con el agua. Aun así, el valor básico es importante.

Se considerará la siguiente tabla:

**Tabla 50.** Comparación cualitativa entre los valores polares obtenidos por OCG y OWRK.

	<b>OWRK</b>	<b>OCG</b>	<b>Diferencia</b>	<b>OCG</b>	<b>Diferencia</b>	<b>OCG</b>
	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^{AB}$ (mN/m)	$\frac{ \gamma_s^p - \gamma_s^{AB} }{ \gamma_s^p  +  \gamma_s^{AB} } \times 100$	$\gamma_s^-$	$\frac{ \gamma_s^p - \gamma_s^- }{ \gamma_s^p  +  \gamma_s^- } \times 100$	$\gamma_s^+$
<b>M241-I S/N</b>	1.0795	1.0198	3%	1.0962	0.77%	0.2372
<b>M175-I S/N</b>	1.2082	0.3287	57%	1.9920	24.49%	0.0136
<b>M241-I/Q682-I</b>	1.0937	0.3907	47%	0.9684	6.07%	0.0394
<b>M175-I/Q682-I</b>	14.7579	7.9699	30%	7.7657324	31.04%	2.0448637
<b>M241-I/Q685-I</b>	0.1112	0.0780	18%	0.1299511	7.77%	0.0117094
<b>M175-I/Q685-I</b>	2.4967	0.0302	98%	3.2956333	13.79%	6.91E-05

Se puede observar que el valor de  $\gamma_w^f$  se asemeja más a los valores obtenidos por OWRK, por lo que en esta teoría no se toma en cuenta el valor básico  $\gamma_w^f$  del agua que provoca un gran cambio en el valor final obtenido para  $\gamma_w^n$ .

Una vez visto que el modelo de OCG es más exacto, se tiene que estudiar la tabla con el porcentaje de polaridad de la roca (ec.32.1):

$$\gamma_w^n = \frac{\gamma_s^+ \gamma_s^-}{\gamma_s^+ + \gamma_s^-} \quad \text{Ec. 32.1}$$

Ecuación modificada del porcentaje de polaridad de la roca.





**Tabla 51.** Porcentaje de polaridad según OCG de los resultados obtenidos.

	<b>% Polaridad</b>
<b>M241-I S/N</b>	2.53%
<b>M241-I/Q681-I</b>	15.97%
<b>M241-I/Q682-I</b>	0.97%
<b>M241-I/Q683-I</b>	11.16%
<b>M241-I/Q685-I</b>	0.19%
<b>M175-I S/N</b>	0.97%
<b>M175-I/Q681-I</b>	34.06%
<b>M175-I/Q682-I</b>	23.41%
<b>M175-I/Q683-I</b>	12.54%
<b>M175-I/Q685-I</b>	0.09%
<b>M175-I/Q016/14-I</b>	37.24%

Estas son comparaciones de cada roca añejada con el total polar de la roca estándar y permite descartar directamente los tensoactivos que no funcionaron. Para el caso de M241-I, el porcentaje de polaridad debe ser menor a 2.53% y en el caso de M175-I debe ser menor a 0.97%. El único tensoactivo que obtuvo valores adecuados fue el Q685-I con el 0.19% para M241-I y de 0.09% para M275-I. Esto no quiere decir que el resto del porcentaje es dispersivo, ya que el valor total  $\gamma^s$  de cada roca difiere y depende del tensoactivo utilizado. Aunque el valor de  $\gamma^n$  parezca insignificante comparado con  $\gamma^a$ , éste tiene un gran efecto sobre la mojabilidad de la roca y ambos valores se deben de estudiar de manera separada. A su vez es importante establecer que el valor de  $\gamma^n = 0.032$  de M175-I/Q685-I es el menor valor obtenido en el presente proyecto y es el único que logró que el agua no se adsorbiera. Esto quiere decir que, aunque el valor sea pequeño, tiene un gran impacto sobre la mojabilidad de la roca y el comportamiento del agua sobre la misma. Para el caso del valor dispersivo, el menor valor fue de  $\gamma^a = 5.75$  para M175-I/Q685-I y de  $\gamma^a = 0.6554$  mN/m para M241-I/Q685-I.





## VII CONCLUSIONES, SOLUCIONES Y RECOMENDACIONES

### *Conclusiones*

El presente trabajo representa el importante papel que juegan los fenómenos de superficie o la fisicoquímica de las interfases en la recuperación mejorada de petróleo. Este trabajo es un ejemplo de lo que se debe de evaluar como parte de un grupo de investigación dedicado a la EOR. Es importante destacar que el proceso experimental requiere tiempo y esfuerzo y un equipo de trabajo capacitado. Este proyecto es la base para aquellos que quieran empezar a calcular los cambios de mojabilidad no solamente con la medición de ángulo de contacto, si no también obteniendo los valores de la energía libre interfacial del sólido que están estudiando. Lo que se abarca en este proyecto es solamente el comienzo de lo que podría llegar a ser un tema importante en la ciencia de las interfases. Hoy en día se ven estas teorías aplicadas a todo tipo de superficies y su crecimiento es exponencial. En cuanto a la extracción terciaria, se deben de usar estas pruebas como referencia para saber si un tensoactivo va a funcionar o no dentro del yacimiento, pero no de forma definitiva. Se requiere de diversas pruebas externas a esta ya que el tensoactivo se puede comportar de forma distinta a diversas presiones, temperaturas, pH, etc. Es por esto que el presente proyecto es muy profundizable y se puede extender al diseño de muchos experimentos similares.

Se requiere de una inversión fuerte para obtener este tipo de resultados ya que se necesitan equipos y personal de última generación; esto es posible gracias a los recursos que tiene la Universidad Nacional Autónoma de México, la Facultad de Química en particular. Se puede concluir que este proyecto de tesis se debe de usar como base para el cálculo de la energía libre interfacial de sólidos heterogéneos. Gracias a esto se pueden y deben proponer experimentos para conocer las diversas





capacidades que tienen los tensoactivos, no solamente sobre la roca de petróleo, sino en cualquier sólido en general, así sea homogéneo o heterogéneo.

Finalmente, se debe tener en cuenta que el presente proyecto es la base para la elaboración de diversos proyectos no solo de extracción mejorada sino de temas que involucren adhesión y cohesión. La industria de los adhesivos y las pinturas es igual de importante en el país y también se puede estudiar desde este punto de vista. El avance aquí presentado demuestra la capacidad que se tiene para estudiar un proceso fisicoquímico de forma tanto cualitativa como cuantitativa y la capacidad que tiene la ciencia de las interfases de ser aplicable, especialmente para la extracción mejorada de petróleo.

### *Soluciones*

Se logró medir la intensidad de las interacciones moleculares entre la roca y distintos fluidos de referencia mediante el ángulo de contacto y a su vez se estimó la energía interfacial de la roca mediante la termodinámica de superficies para diversos sólidos heterogéneos. La energía libre interfacial de la roca se logró calcular mediante la teoría de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) y la teoría de Van Oss-Chaudhury-Good (OCG). A su vez se evaluó el cambio de la energía antes y después del tratamiento con tensoactivo obteniendo resultados de energía libre interfacial diversos. Se compararon los dos métodos y se concluyó que el método de OCG es el más exacto y el más aproximado a la realidad.

Se disminuyó el factor dispersivo de un núcleo de yacimiento a  $\gamma_s^{LW} = 5.75$  mN/m partiendo de un núcleo de  $\gamma_s^{LW} = 33.71$  mN/m y el factor polar a  $\gamma_s^{AB} = 0.0302$  mN/m partiendo de un núcleo de  $\gamma_s^{AB} = 0.3286$  mN/m mediante un añejamiento de treinta y siete días en tensoactivo fluorado (Q685-I) al 0.2% m/m en agua. Esto fue calculado







mediante la teoría de Van Oss-Chaudhury-Good<sup>19</sup> utilizando ángulos de contacto de los fluidos: 1-bromonaftaleno, glicerol y etilenglicol, como fluidos de referencia.

Se definió que el tensoactivo Q685-I es apto para utilizarse en las pruebas de recuperación terciaria correspondientes a un yacimiento de gas y condensado y el tensoactivo Q682-I se puede utilizar en mezclas o para yacimientos de aceite pesado.

La hipótesis inicial fue: “Los enfoques termodinámicos experimentales de OWRK y OCG son un buen acercamiento para definir el cambio de mojabilidad en la roca de yacimiento antes y después de ser sometida a un tratamiento con tensoactivo.” Ahora se sabe que el enfoque termodinámico experimental de OCG es más exacto que OWRK para sólidos heterogéneos, ya que logra definir de forma más cercana a la realidad y con menos errores experimentales, el cambio de mojabilidad en la roca de yacimiento antes y después de tratamiento con tensoactivo.

Si no se conoce la composición del tensoactivo no se permite valorar el tipo de moléculas que interactúan o no en la interfase. Este razonamiento evoca, a su vez, evaluar la posibilidad de la existencia de una monocapa<sup>14</sup> de tensoactivo en la superficie de la roca que no permita la adhesión de fluidos externos en la interfase provocando el cambio de mojabilidad. Esta monocapa<sup>14</sup> se debe estudiar de forma concreta con otros experimentos y es posiblemente la responsable del cambio en el valor de los ángulos de contacto.

En cuanto al problema, éste se solucionó mediante la obtención de roca de baja energía.





### *Recomendaciones*

- Al probar nuevos tensoactivos (o mezclas) en la medición de la energía libre, usar un estándar con una composición mínima del 50.711% (tabla 3) de la composición total del núcleo para obtener resultados similares y extrapolables al núcleo del yacimiento. En este caso se utilizó M241-I (estándar de  $\text{CaCO}_3$ ) y se comprobó que se puede extrapolar a M175-I (núcleo) ya que éste estaba compuesto del %50.711CaO obtenido por fluorescencia de rayos X.
- Repetir el experimento aquí propuesto y calcular la energía libre interfacial mediante OCG, utilizando Q685-I y M241-I, pero a condiciones de yacimiento;  $66.7^\circ\text{C}$  y  $370.6 \text{ Kg/cm}^2$ . Si se consiguen resultados favorables, utilizar la muestra M175-I para detallar los resultados.
- El tensoactivo Q685-I fue el que obtuvo mejor resultados de cambio de mojabilidad para yacimiento de gas y condensado. Se propone utilizar el mismo en *pruebas de compatibilidad* y de *imbibición espontánea* a condiciones de un yacimiento de gas y condensado. Este tensoactivo es biodegradable.
- Utilizar diversas mezclas de tensoactivo o nuevos tensoactivos para calcular la energía libre interfacial del sólido mediante el modelo de OCG. Tratar de obtener valores de  $\gamma_s^{AB}$  menores a  $0.03 \text{ mN/m}$  y de  $\gamma_s^{LW}$  menores a  $0.65 \text{ mN/m}$  a  $22^\circ\text{C}$  y  $0.77 \text{ atm}$ .
- Encontrar la composición de la molécula del tensoactivo Q685-I mediante convenios de confidencialidad y convenios de colaboración con el sector privado, especialmente con Chemours Mexicana S.A. de C. V., para poder asociar los efectos con la estructura molecular y proponer y diseñar nuevas moléculas que consigan valores de  $\gamma_s^{AB}$  y  $\gamma_s^{LW}$  ideales para cada yacimiento en todo el sector de Oil and Gas en México.





- El tensoactivo Q682-I logró reducir la mojabilidad hacia el aceite, pero no hacia el agua, éste se puede utilizar en mezclas de tensoactivo para reducir la mojabilidad hacia el aceite y/o aplicarse para otro tipo de yacimiento que no requiera reducir la mojabilidad hacia el agua, como es el caso de los yacimientos de aceite mediano-pesado.





## VIII BIBLIOGRAFÍA

1. International Energy Agency (2013). *Oil, Gas and Coal Technologies for the Energy Markets of the Future*. Resources to Reserves, 26-29.

<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Resources2013.pdf>

2. Karandish, G.R., Rahimpour, M.R., Sharifzadeh, S. Dadkah, A.A. (2015). *Wettability alteration in gas-condensate carbonate reservoir using anionic fluorinated treatment*, Chemical Engineering Research and Design, 93, 554-564.

3. Fan L., Harris B.W., A. Jamaluddin, Kamath J., et col. (2006). *Understanding Gas-Condensate Reservoirs*, Schlumberger, 1-14.

[https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/ors05/win05/02\\_understanding\\_gas\\_condensate.pdf](https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors05/win05/02_understanding_gas_condensate.pdf)

4. Berg J.C. (1993). *Wettability*, New York, NY: Marcel Dekker Inc. pp. 2-14.

5. Castelijns J.H.P., Hagoort J. (1984). *Recovery of Retrograde Condensate from Naturally Fractured Gas-Condensate Reservoirs*, Society of Petroleum Engineers Journal, 24 (06), 707-717.

6. C.J. Van Oss (1988), *Interfacial Lifshitz-Van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems*, Chemical Reviews, 88, 927-941.

7. Abdallah W., Buckley J.S. (2007). *Fundamentals of Wettability*, Oilfield Review, Schlumberger, 44-61.

[https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/ors07/sum07/p44\\_61.pdf](https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors07/sum07/p44_61.pdf)





8. Whitson C.H., Brulé M.R., (2000). *Phase Behavior*, Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers Inc., pp. 10-11.
9. Fowkes F.M., (1964), *Attractive Forces at Interfaces*, Industrial and Engineering Chemistry, 56 (12), 40-52.
10. Owens D.K., Wendt R.C. (1969), *Estimation of the Surface Free Energy of Polymers*, Journal of Applied Polymer Science, 13, 1741-1747.
11. Young T., (1805), *An Essay on the Cohesion of Fluids*, Philosophical Transactions, London: Royal Society, 95, 65-87.
12. Tiab D., Donaldson E.C., (2004), *Petrophysics*, Burlington, MA: Elsevier, pp. 377, 397-398
13. Israelachvili J.N., (2011), *Intermolecular and Surface Forces*, San Diego CA: Elsevier, pp. 1-9.
14. Lyklema J., (2000), *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, San Diego CA: Academic Press, Vol. 3., 1.1-3.247
15. Kaelble D.H., (2008), *Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids*, The Journal of Adhesion, 2 (2), pp. 66-81.
16. Fowkes F.M., (1972), *Donor-Acceptor Interactions at Interfaces*, The Journal of Adhesion, 4 (2), pp. 155-159.





17. Packham D.E. (1996), *Work of adhesion: Contact Angles and Contact Mechanics*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 16 (2), pp. 121-128.
18. C.J. Van Oss (2006), *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Boca Raton FL: Taylor and Francis Group, pp. 1-18, 96, 147-149.
19. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J., (1987), *Monopolar Surfaces*, Advances in Colloid and Interface Science, 28, pp. 35-64.
20. Mittal K.L., (2013), *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Hoboken NJ: John Wiley and Sons, 1, pp. 626-644.
21. Rankl M., Laib S., Seeger S., (2003), *Surface tension properties of surface-coatings for application in biodiagnostics determined by contact angle measurements*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 30, pp. 177-186.
22. Adamson W. A., Gast P.A. (1997), *Physical Chemistry of Surfaces*, Los Angeles CA: John Wiley and Sons, pp. 1-32.
23. Padday J.F., (1969), *The Measurement of Surface Tension*, Surface and Colloid Science, 1, pp. 39.
24. Yuan Y., Lee R., (2013), in *Surface Science Techniques, Chapter 1: Contact Angle and Wetting Properties*, Berlin GER: Springer, pp. 3-12.
25. Moreno L. L. R., Cruz R. A., Vera A. E., Treviño G. F., (2005), *Descubrimientos recientes de aceite ligero, gas y condensado en la Sonda de Campeche*, Colegio de Ingenieros Petroleros de México, pp. 1, Consultado el 25 de septiembre del 2016:





<http://www.cedip.edu.mx/graficacion/petroleros/Administraci%C3%83%C2%B3n%20de%20Pemex%20Exploracion/Exploracion/10%20Descubrimientos%20recientes%20de%20aciete%20ligero%20en%20la%20RMSO.pdf>

26. K. Cornelis, (1977), *Manual of Mineral Science*, USA: John Wiley and Sons, pp. 404-408.

27. DataPhysics Instruments GmbH, *Determination of contact angles by different methods of dropshape analysis*, Application note 12, consultado el 31 de octubre del 2016:

[http://www.dataphysics.de/fileadmin/user\\_upload/pdf/applicationnotes/12\\_Determination\\_of\\_contact\\_angles\\_by\\_different\\_methods\\_of\\_dropshape\\_analysis.pdf](http://www.dataphysics.de/fileadmin/user_upload/pdf/applicationnotes/12_Determination_of_contact_angles_by_different_methods_of_dropshape_analysis.pdf)

28. Kissa E., (1994), *Fluorinated Surfactants and Repellents*, New York NY: Marcel Dekker. Inc, pp. 1-21.

29. Durán A., Maldonado M., González O., Durán C., Romero M., Barragán F., López S., (2016), *Experimental-Theoretical Approach to de Adsorption Mechanisms for Anionic, Cationic and Zwitterionic Surfactants at the Calcite-Water Interface*, *Langmuir*, 32 (11), pp. 2608-2616.

30. H.J. Busscher, A.W.J. van Pelt, H.P. de Jong, J. Arends, (1983), *Spreading Pressure on Surface Free Energy Determinations by Means of Contact Angle Measurements*, *Journal of Colloid Interface Science*, 95 (1), pp. 23-27.

31. E.I Vargha-Butler, M. Kashi, H.A. Hamza, A.W. Neumann, (2007), *Direct Contact Angle Measurements on Polished Sections of Coal*, *Coal Preparation*, 3 (2), pp. 53-75.





32. C. Della Volpe, S. Siboni, (2000), *Acid-base Surface Free Energies of Solids and the Definition of Scales in the Good-Van Oss- Chaudhury Theory*, Journal of Adhesion Science and Technology, 14 (2), pp. 232-272.

33. E.M.L. Castro, (2004), *Determination of Surface Free energies and Aspect Ratio of Talc*, Thesis submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, pp. 38-119.

34. P.L. Althoff, (1977), *Structural Refinements of Dolomite and a Magnesian Calcite and Implications for Dolomite Formation in the Marine Environment*, American Mineralogist, 62, pp. 772-783.

35. F.M. Fowkes, (1963), *Additivity of Intermolecular Forces at Interfaces, Determination of the Contribution to Surface and Interfacial Tensions of Dispersion Forces in Various Liquids*, Journal of Physical Chemistry, 67 (12), pp. 2538-2541.

36. F.M. Fowkes, (1962), *Determination of Interfacial Tensions, Contact Angles, and Dispersion Forces in Surfaces by Assuming Additivity of Intermolecular Interactions in Surfaces*, Journal of Physical Chemistry, 66 (22), pp. 382.







## IX GLOSARIO DE TÉRMINOS

*Yacimiento maduro*- Es aquel yacimiento que ha pasado tanto por la extracción primaria como la secundaria y ya no produce el petróleo en cantidades rentables. Estos son los yacimientos que se valoran para utilizar técnicas de extracción mejorada de petróleo.

*Tren de pruebas de compatibilidad*- Serie de pruebas de comportamiento de fases utilizado en los laboratorios de extracción terciaria para saber si un tensoactivo soporta las condiciones del yacimiento de salinidad, temperatura y presión.

*Punto de rocío*- Punto situado a la derecha del punto crítico en el diagrama de fases que especifica un cambio de gas a líquido mediante condensación al efectuarse un cambio tanto de presión como de temperatura.

*Punto de burbuja*- Punto situado a la izquierda del punto crítico en el diagrama de fases que especifica un cambio de líquido a gas mediante evaporación al efectuarse un cambio tanto de presión como de temperatura.

*Histéresis del ángulo de contacto*- La histéresis del ángulo se define como<sup>24</sup>:

$$H = \theta_a - \theta_r$$

$\theta_a$ - Ángulo de avance (advancing contact angle) definido como el ángulo formado a partir de la inmersión de una aguja en una gota.

$\theta_r$ - Ángulo de retroceso (receding contact angle) definido como el ángulo formado a partir de la emersión de una aguja en una gota.

En el momento en el que ambos ángulos son idénticos, la histéresis toma el valor de 0 y se trata de una superficie ideal/homogénea. Los factores que alteran la histéresis





son tanto la topografía de la superficie (rugosidad) como su composición. En superficies heterogéneas se intenta lograr la idealidad mediante el pulido de la superficie a efecto espejo para eliminar el factor de la rugosidad y así tratar con un ángulo de contacto estático ( $\theta$ ) o de avance  $\theta_a$ .

*Tensoactivo*- Sustancia química capaz de alterar tanto la tensión interfacial de líquidos como la energía libre interfacial de sólidos gracias a la interacción de diversas fuerzas intermoleculares de adhesión y cohesión y la adsorción e la interfase.<sup>14,28</sup> Se dividen en catiónicos, aniónico, no iónicos y anfotéricos dependiendo de la composición de la cola y la cabeza de la molécula.

*Mojabilidad*- Estudia la preferencia o la selectividad en el esparcimiento de dos o más fluidos sobre una superficie sólida.<sup>4</sup> Es el balance de fuerzas interfaciales en un sistema sólido-líquido-gas.<sup>7</sup> Se mide a partir de diversas técnicas como Ángulo de Contacto, Cromatografía Inversa, Método de Amott y el Índice de Mojabilidad del US Bureau of Mines.<sup>7</sup>

*Tensión interfacial*- Es la energía libre de cohesión de las moléculas de un fluido en una interfase inerte dado por la ecuación:  $\gamma_i = -\frac{1}{2} \Delta G_{ii}^{coh}$  representada como  $\gamma_i$  en (mili Newton/metro) o (mili Joule/metro<sup>2</sup>).<sup>6</sup>

*Energía libre interfacial* - Es la energía libre de adhesión del sólido estudiado en la ecuación  $-\Delta G_{sl}^{adh} = \gamma_{sl} - \gamma_s - \gamma_l$  representado como  $\gamma_s$  en (mN/m) o (mJ/m<sup>2</sup>).<sup>10</sup>

*Condensado retrógrado*- Es una mezcla de fluidos con comportamiento de fases distinto a los fluidos puros. El fluido retrógrado se condensa al arribar al punto de rocío mediante la disminución de la presión, pero al continuar aquel decremento





tiende a re-evaporarse formando así una región retrógrada en el diagrama de fases de la mezcla.<sup>3</sup>

*Fluidos de referencia*- Son aquellas sustancias líquidas que se utilizan comúnmente en las determinaciones de la energía interfacial de sólidos mediante ángulo de contacto. Esto es debido a que tienen una alta tensión interfacial lo que ocasiona que tiendan a formar ángulos de contacto mayores a  $20^\circ$  ya que cuentan con fuerzas tanto polares como dispersivas permitiendo obtener resultados aceptables. Los fluidos de referencia recomendados en la literatura elegidos son Etilenglicol, Dietilenglicol, Glicerol, Diiodometano, Formamida, 1-Bromonaftaleno, Monoetanolamina y Agua.<sup>18,20</sup>

*Añejamiento en tensoactivo para estudios de cambios en mojabilidad*- Es el tiempo que se deposita un núcleo de petróleo o cualquier sólido heterogéneo en una solución de tensoactivo-agua o tensoactivo-líquido a una cierta concentración de tensoactivo disuelto completamente para que éste interactúe con el sólido y provoque cambios en su mojabilidad.

*Calcita*- Mineral carbonatado compuesto por calcita  $\text{CaCO}_3$ , magnetita  $\text{MgCO}_3$ , siderita  $\text{FeCO}_3$ , rodocrosita  $\text{MnCO}_3$  o smithsonita  $\text{ZnCO}_3$ , puede ser incoloro, blanco, gris verde o amarillo y se encuentra en forma rombohedral.<sup>26</sup>

*Dolomita*- Mineral compuesto de carbonato de calcio-magnesio  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , de manganeso  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  de hierro  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$  con forma rombohedral de color blanco, gris, amarillo, dorado y rosa. La estructura llega a ser parecida a la calcita, pero las capas de Ca y Mg, Fe o Mn son las que ocasionan la diferencia estructural.<sup>26</sup>





*Carga formal de la calcita*- Es aquella carga que se encuentra en mayor concentración en la superficie de la calcita, según Althoff et col<sup>29,34</sup> la carga es positiva ya que el ión  $\text{Ca}^{2+}$  es el que predomina en la superficie del cristal.

*Enlaces ácido-base (Lewis AB), puentes de hidrógeno*- Es la atracción electrostática entre dos grupos polares. Estos grupos pueden ser ácidos o bases de Brønsted, de Lewis y puentes de hidrógenos. Estos grupos, conocidos por sus fuerzas polares son resultado de la donación de electrones (acetona, cloroformo) y/o de un hidrógeno (agua, formamida). Estos enlaces son de menor fuerza que un enlace covalente o iónico, pero de mayor fuerza que una interacción Lifshitz Van der Waals.<sup>18</sup>

*Interfase*- En este caso es aquella superficie entre el sólido y el líquido donde interactúan las fuerzas correspondientes a la energía libre interfacial o tensiones interfaciales.

*Fuerzas Lifshitz-Van der Waals (London, Keesom y Debye)*- Es la atracción electrostática entre dos grupos no polares o de dispersión. Las fuerzas de Keesom son dipolo-dipolo, Debye son dipolo-dipolo inducido y las de London son dipolo instantáneo-dipolo inducido. Keesom y Debye se encuentran en moléculas que tienen dipolos permanentes y las de London se encuentran presentes en todas las moléculas.<sup>18</sup> Estas interacciones, aunque sean las más pequeñas, no se pueden ignorar y son de gran importancia en el presente proyecto ya que prevalecen en las moléculas de hidrocarburo, es decir, en sistemas macroscópicos condensados.

*Imbibición espontánea*- Es una prueba de desplazamiento donde se mide el flujo de imbibición de aceite y de agua en un núcleo de yacimiento con tensoactivo. Considera los siguientes parámetros: viscosidades del fluido, las condiciones a la frontera del núcleo, porosidad, permeabilidad y tensión interfacial.





## X LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

### *Tablas*

**Tabla 1.** Composición de un yacimiento de gas y condensado.

**Tabla 2.** Clasificación de los tensoactivos fluorados.<sup>28</sup>

**Tabla 3.** Composición de las muestras M175-I y M176-I mediante fluorescencia de rayos X.

**Tabla 4.** Tensoactivos elegidos para el añejamiento.

**Tabla 5.** Preparación de las disoluciones de añejamiento.

**Tabla 6.** Tiempo de añejamiento de las muestras.

**Tabla 7.** Tensión interfacial total medida y reportada con %error de los fluidos de referencia a 22°C.

**Tabla 8.** Densidad, tensión interfacial, factor dispersivo y polar de los fluidos de referencia a 22°C.

**Tabla 9.** Factor dispersivo calculado con la ecuación (21), factor dispersivo reportado y porcentaje de error de los fluidos de referencia a 22°C.

**Tabla 10.** Métodos de medición del ángulo de contacto de acuerdo a su magnitud.<sup>27</sup>

**Tabla 11.** Ángulos de contacto de M241-I (Sin Tratamiento).

**Tabla 12.** Ángulos de contacto de M175-I (Sin Tratamiento).

**Tabla 13.** Ángulos de contacto de M241-I con tensoactivo Q681-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 22/08/16 al 5/10/16, 45 días.

**Tabla 14.** Ángulos de contacto de M241-I con tensoactivo Q682-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 22/08/16 al 7/10/16, 47 días.

**Tabla 15.** Ángulos de contacto de M241-I con tensoactivo Q683-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 22/08/16 al 28/10/16, 68 días.

**Tabla 16.** Ángulos de contacto de M241-I con tensoactivo Q685-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 22/08/16 al 28/10/16, 68 días.





**Tabla 17.** Ángulos de contacto de M175-I con tensoactivo Q681-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 11/10/16 al 11/11/16, 33 días.

**Tabla 18.** Ángulos de contacto de M175-I con tensoactivo Q682-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 11/10/16 al 18/11/16, 39 días.

**Tabla 19.** Ángulos de contacto de M175-I con tensoactivo Q683-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 20/09/16 al 11/11/16, 56 días.

**Tabla 20.** Ángulos de contacto de M175-I con tensoactivo Q685-I al 0.2% en agua desionizada, añejado del 11/10/16 al 16/11/16, 37 días.

**Tabla 21.** Ángulos de contacto de M175-I con mezcla de tensoactivos Q016-I y Q614-I con relación 9:1 respectivamente al 0.2% en salmuera de 100 kppm de NaCl, añejado del 20/09/2016 al 04/11/16, 46 días.

**Tabla 22.** Resultados de ángulos de contacto de todos los experimentos.

**Tabla 23.** Cálculo de la energía libre por OWRK de M175-I sin añejamiento.

**Tabla 24.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M241-I sin añejamiento, valor teórico<sup>20</sup> y porcentaje de error.

**Tabla 25.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M241-I añejada con Q681-I y valores de M241-I S/N.

**Tabla 26.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M175-I añejada con Q681-I y valores de M175-I S/N.

**Tabla 27.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M241-I añejada con Q682-I y valores de M241-I S/N.

**Tabla 28.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M175-I añejada con Q682-I y valores de M175-I S/N.

**Tabla 29.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M241-I añejada con Q683-I y valores de M241-I S/N.

**Tabla 30.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M175-I añejada con Q683-I y valores de M175-I S/N.





**Tabla 31.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M241-I añejada con Q685-I y valores de M241-I S/N.

**Tabla 32.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M175-I añejada con Q685-I y valores de M175-I S/N.

**Tabla 33.** Cálculo de la energía libre por OWRK para M175-I añejada con Q016-I/Q014-I y valores de M175-I S/N.

**Tabla 34.** Cálculo y comparación<sup>33</sup> del valor dispersivo de la magnesita mediante OCG y su porcentaje de error.

**Tabla 35.** Cálculo y comparación<sup>33</sup> de las componentes ácido-base de la magnesita mediante OCG y su porcentaje de error.

**Tabla 36.** Valores de  $\gamma_i^{LW}$ ,  $\gamma_i^+$  y  $\gamma_i^-$  utilizados para el cálculo de la energía libre de un sólido.

**Tabla 37.** Cálculo de la energía libre por OCG para M241-I sin añejamiento.

**Tabla 38.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I sin añejamiento.

**Tabla 39.** Cálculo de la energía libre por OCG para M241-I añejada con Q681-I y valores de M241-I S/N.

**Tabla 40.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I añejada con Q681-I y valores de M175-I S/N.

**Tabla 41.** Cálculo de la energía libre por OCG para M241-I añejada con Q682-I y valores de M241-I S/N.

**Tabla 42.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I añejada con Q682-I y valores de M175-I S/N.

**Tabla 43.** Cálculo de la energía libre por OCG para M241-I añejada con Q683-I y valores de M241-I S/N.

**Tabla 44.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I añejada con Q683-I y valores de M175-I S/N.





**Tabla 45.** Cálculo de la energía libre por OCG para M241-I añejada con Q685-I y valores de M241-I S/N.

**Tabla 46.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I añejada con Q685-I y valores de M175-I S/N.

**Tabla 47.** Cálculo de la energía libre por OCG para M175-I añejada con Q016-I-Q014-I y valores de M175-I S/N.

**Tabla 48.** Resumen de los cálculos de energía libre superficial.

**Tabla 49.** Comparación cualitativa entre los valores obtenidos por OCG y OWRK.

**Tabla 50.** Comparación cualitativa entre los valores polares obtenidos por OCG y OWRK.

**Tabla 51.** Porcentaje de polaridad según OCG de los resultados obtenidos.







## *Figuras*

- Figura 1.** Diagrama de fases de un yacimiento de Gas y Condensado.<sup>8</sup>
- Figura 2.** Representación esquemática de un tensoactivo.
- Figura 3.** Esquema básico de dos ángulos de contacto en un medio gaseoso.
- Figura 4.** Plan experimental de preparación de muestras sólidas.
- Figura 5.** Composición de la muestra M175-I mediante difracción de rayos X.
- Figura 6.** Núcleo de yacimiento cortado en diversas placas (antes de pulir).
- Figura 7.** Núcleo de yacimiento después de pulir y lavar.
- Figura 8.** Composición de la muestra M241-I mediante difracción de rayos X.
- Figura 9.** Calcita Estándar muestra M241-I.
- Figura 10.** Diagrama del plan experimental de interfases.
- Figura 11.** Esquema básico de la placa de Wilhelmy.
- Figura 12.** Foto esquemática del DCAT 11 de Dataphysics de la UNAM.
- Figura 13. A)** Perfil de la gota pendiente sin rompimiento de la tensión interfacial.
- Figura 13. B)** Perfil de gota pendiente con rompimiento de la tensión interfacial.
- Figura 14.** Existencia de tensión interfacial de Diiodometano en n-decano.
- Figura 15.** Foto de una gota después de la medición de la tensión interfacial en el equipo OCA20.
- Figura 16.** Foto esquemática del equipo OCA20 en modalidad de medición de la tensión interfacial.
- Figura 17.** Esquema del ángulo de contacto de un líquido en una superficie sólida en medio gaseoso.
- Figura 18.** Foto esquemática del equipo OCA20 en modalidad de medición de ángulo de contacto.
- Figura 19.** Fotografía de un ángulo  $>90^\circ$  medido con el OCA20 en modalidad de medición de Tangent Fitting.





**Figura 20.** Fotografía de un ángulo  $<90^\circ$  medido con el OCA20 en modalidad de medición de Circle fitting.

**Figura 21.** Ángulos medidos respecto a una gota de agua con M241-I en Q682-I.

**Figura 22.** Ángulos medidos respecto a una gota de agua con M175-I en Q682-I.

**Figura 23.** Glicerol (Q190-I) en M241-I añejado con Q685-I.

**Figura 24.** Dietilenglicol (Q076-I) en M241-I añejado con Q685-I.

**Figura 25.** Agua (Q257-I) en M241-I añejado con Q685-I.

**Figura 26.** Diiodometano (Q733-I) en M241-I añejado con Q685-I.

**Figura 27.** 1-Bromonaftaleno (Q733-I) en M241-I añejado con Q685-I.

**Figura 28.** Gráfica de OWRK para M175-I sin añejamiento (S/N).

**Figura 29.** Gráfica de OWRK para M241-I sin añejamiento.

**Figura 30.** Gráfica de OWRK para M241-I añejada con Q681-I.

**Figura 31.** Gráfica de OWRK para M175-I añejada con Q681-I.

**Figura 32.** Gráfica de OWRK para M241-I añejada con Q682-I.

**Figura 33.** Gráfica de OWRK para M175-I añejada con Q682-I.

**Figura 34.** Gráfica de OWRK para M241-I añejada con Q683-I.

**Figura 35.** Gráfica de OWRK para M175-I añejada con Q683-I.

**Figura 36.** Gráfica de OWRK para M241-I añejada con Q685-I.

**Figura 37.** Gráfica de OWRK para M175-I añejada con Q685-I.

**Figura 38.** Gráfica de OWRK para M175-I añejada con Q016-I/Q014-I.





## XI APÉNDICE

### LAVADO Y SECADO DE ROCA PARA DIVERSOS ANÁLISIS DE LABORATORIO

#### *Método*

En el siguiente apéndice se explicará cómo lavar y secar roca proveniente de yacimientos de gas y condensado, aunque se puede aplicar la misma técnica para cualquier tipo de roca. Dependiendo de la suciedad de la roca se modificará o repetirá el lavado, utilizando la técnica de extracción sólido-líquido con disolvente en un extractor Soxhlet. Se utilizan uno o diversos disolventes, dependiendo del caso, que tienen a finalidad de remover las impurezas de aceite y otros fluidos embebidos en la roca.

El lavado de roca se utiliza como acondicionamiento para efectuar experimentos o caracterizaciones, por ejemplo: ángulo de contacto, pruebas de imbibición, refracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, cromatografía inversa, entre otros. La roca proveniente de yacimientos petroleros puede llegar al laboratorio de diversas formas físicas, algunas de ellas son:

- En forma de rocas de gran tamaño (núcleos) las cuales se tienen que tratar con cuidado para no romperlas y desperdiciar materia prima que se utilizará en los experimentos correspondientes.
- En forma de rocas de tamaño medio (tapón) que llegan en una bolsa o costal y son aproximadamente del tamaño de la palma de la mano.
- En forma de rocas pulverizadas las cuales se tienen que almacenar en bolsas no porosas o frascos de vidrio.

Las muestras de roca deben ser etiquetadas de la siguiente forma: Tipo de roca, clave interna (id), fecha en la que se recibieron, y nombre de quién las recibió. Las rocas deben almacenarse en lugares secos alejadas de reactivos volátiles.





Normalmente la roca proviene directamente del yacimiento en cuestión, pero en algunos casos viene pre-lavada; sin importar el caso, se tiene que lavar para que quede apta para cualquier tipo de experimento.

**Nota:** Hay experimentos que requieren que la roca no se lave ya que se trata como *roca sucia* al tener aún condensado embebido proveniente del yacimiento. Esto aplica para otro tipo de experimentos y/o la extracción del mismo aceite embebido para análisis composicional.

Es posible que la roca se tenga que triturar, cortar, pulverizar o pulir dependiendo del experimento que se vaya a efectuar; el lavado se puede hacer con la roca en forma de tapón, almohadilla, placas o polvo. El objetivo principal de este lavado es obtener una roca libre de impurezas, disolviendo las mismas en disolventes orgánicos. En el caso del presente trabajo, se lavó roca M175-I, M-176-I y M241-I, proveniente de yacimientos mexicanos (M175-I, M176-I) y roca estándar (M241-I). La roca M175-I se encontraba en pedazos de tamaño medio y M176-I en pequeñas placas. M176-I había sido lavada previamente, pero se realizó un nuevo lavado para remover todas las posibles impurezas que pudieron haber restado debido a su manejo previo o traslado.

Antes de comenzar el lavado se tiene que romper, triturar y pulverizar la roca ya que se preparará parte de la muestra para un análisis de difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. En el caso de M-175 primero se rompió y trituró con un martillo en una tabla de aluminio grueso como se observa en la siguiente figura:



**Figura A1.1:** Martillo y roca triturada





Después del triturado con martillo se traspasa a un mortero para pulverizar (fig. A1.2) y comenzar el lavado. En el caso de M-176 solamente se pulverizó en el mortero. Se recomienda triturar y pulverizar lo más que se pueda con el martillo antes de pasar al mortero.



**Figura A1.2:** Mortero y roca pulverizada

En algunos casos se tiene que pulverizar hasta obtener cierto diámetro de partícula, si es el caso, se debe hacer un tamizado para obtener la malla requerida. (La malla es aquella que define el tamaño de la partícula en el tamizado.) En el caso del experimento de ángulo de contacto, solamente se cortó el núcleo en diversas placas:



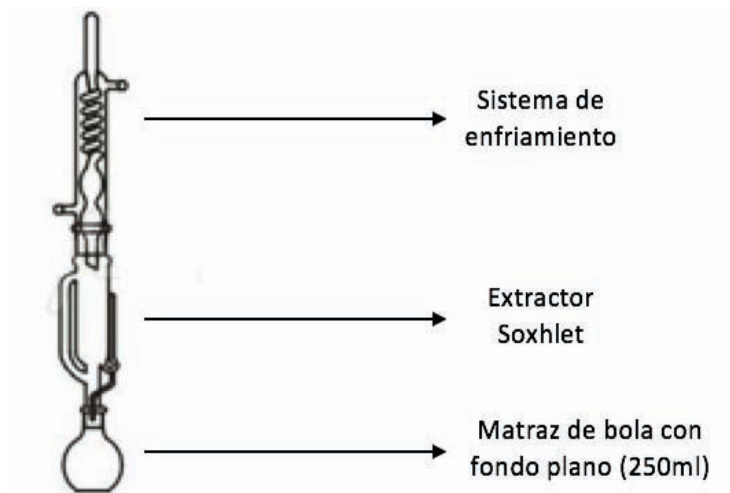
**Figura A1.3:** Roca en forma de placas





Después de pulverizar la roca, se trasvasa la misma al cartucho de extracción Soxhlet y se coloca en el extractor de 500ml, en el caso de los polvos. En el caso de las placas se colocan en un extractor Soxhlet de 1L y sin cartucho. Si la roca es muy grande se puede cortar nuevamente a la mitad para que logre entrar en el equipo.

En el siguiente diagrama se observa el montaje completo del equipo Soxhlet:



**Figura A1.4:** Sistema completo de extracción Soxhlet.

**Nota:** Se tienen que lubricar bien las juntas con grasa si no se considera que habrá interacción química con la grasa a utilizar (si es el caso, utilizar otro tipo de lubricante).

En el matraz de bola con fondo plano se coloca el fluido diluyente; el mismo requerirá un calentamiento constante en parrilla hasta llegar a la ebullición. Hay que estudiar los puntos de ebullición de cada disolvente utilizado para saber cómo manipular la temperatura. El Tolueno, en este caso utilizado como diluyente, sube por arrastre de vapor al equipo de extracción y condensa en el sistema de enfriamiento; esto provocará que la roca absorba el diluyente, lo expulse y se libere de impurezas. El sistema Soxhlet tiene un ciclo de desfogue el cual se tiene que modular con el calor de la parrilla a aproximadamente 20 ciclos por hora. Esto quiere decir que cada tres minutos debe de pasar un ciclo, obteniendo así la regla 1/3, un





ciclo sobre cada tres minutos. Cuando el fluido llega al tope del extractor y desfoga, es un ciclo, se toma el tiempo y se regula constantemente con aumento o disminución de temperatura hasta que se alcanza el objetivo. El ciclo es observable y fácil de manipular. El sistema de enfriamiento debe contener agua con hielo ya que se debe condensar totalmente el diluyente y no debe escapar en forma de vapor. Es por esto que se coloca una trampa a la salida del condensador para que absorba el vapor; al finalizar el experimento, la trampa se desecha correctamente. (Figura A1.4)

El método consta de tres extracciones: la primera se lleva a cabo con Tolueno, la segunda con una mezcla de aminas disueltas en Tolueno y finalmente la tercera con Tolueno.

**Tabla A1.1:** Reactivos que se utilizan en el lavado de la roca.

ID Producto Químico	Descripción	Pureza
Q012-I	Tolueno	Industrial
Q001-I	Etilendiamina	99%
Q002-I	1-Metil-2-Pirrolidona	99%

El lavado completo consta de 8 horas con Q012-I (Tolueno), después se cambia la solución y se efectúa otro lavado de 8 horas con la mezcla de Q012-I, Q001-I y Q002-I y finalmente se vuelve a cambiar a Tolueno Q012-I limpio efectuando el último lavado de 8 horas. El último lavado sirve para extraer completamente las aminas de la roca y poder realizar el secado.

Se deben utilizar las siguientes cantidades:

**Tabla A1.2:** Cantidades de reactivo (ml) para el lavado de Soxhlet de 500ml.

Producto Químico	Cantidad (ml)
Q012-I	200
Q001-I	65
Q002-I	35

La Etilendiamina y la 1-Metil-2-Pirrolidona se emplea en forma de mezcla en el segundo lavado. El Tolueno se debe utilizar en la misma cantidad en los tres lavados para que la limpieza se lleve a cabo correctamente.





La mezcla de aminas se prepara de la siguiente manera:

1. Desechar correctamente los residuos del primer lavado.
2. Verter primeramente 200 ml de Q012-I en el matraz de bola.
3. Colocarse máscara para vapores y no olvidar de trabajar en la campana.
4. Verter 35 ml de Q002-I en el matraz de bola.
5. Agitar levemente.
6. Verter 65 ml de Q001-I en el matraz de bola.
7. Agitar levemente.

En el caso que se utilice mayor cantidad de roca y por ende necesitar un extractor Soxhlet de 1Litro se deben utilizar las siguientes cantidades de la misma manera que en el caso anterior:

**Tabla A1.3:** Cantidades de reactivo (ml) para el lavado de Soxhlet de 1L.

Producto Químico	Cantidad (ml)
Q012-I	600
Q001-I	130
Q002-I	70

En la siguiente figura se observa el sistema de lavado:



**Figura A1.5:** Sistema montado de extracción Soxhlet de 500ml.







**Figura A1.6:** Extractor de 1L y matraz de bola con núcleo.



**Figura A1.7:** Residuos de roca en ebullición en matraz de bola. (M-175)

Finalmente se extrajo la roca del cartucho, con la menor cantidad de Tolueno posible y se colocó en un crisol de porcelana extendiéndola para el secado. Se tiene que hacer lo mismo para los núcleos grandes.





**Figura A1.7:** Crisol con roca húmeda (M-175)

El secado de la roca se efectúa en un horno con vacío marca Memmert modelo UF75plus hasta obtener el peso constante a 90°C y 390 mb de presión de vacío. Al obtener el peso constante, la roca se debe lavar con agua desionizada y finalmente volver a secar en el horno, asegurando la pérdida de volátiles hasta llegar nuevamente a peso constante. Se recomienda a su vez utilizar un desecador para remover todos los volátiles restantes y para almacenar la roca.

En algunos casos no se recomienda lavar la roca con agua ya que se puede cambiar su mojabilidad y alterarla para experimentos particulares. Si es el caso, solamente secar directamente en el horno sin enjuagar con agua como fue el caso de los núcleos. Es recomendado lavar la roca con agua desionizada de la siguiente forma (en el caso de polvos):

1. Trasvasar la roca a un vaso de precipitados.
2. Añadir agua desionizada y agitar levemente para lograr una suspensión.
3. Esperar 15 minutos a que descienda la suspensión.
4. Retirar el agua con impurezas utilizando una jeringa.
5. Regresar al segundo paso hasta que no se formen impurezas suspendidas y el agua por encima de la roca quede transparente.
6. Finalmente regresar la roca del fondo a un crisol de cerámica lavado y seco para introducir al horno y después al desecador.





### *Bibliografía*

Este método es empleado por los laboratorios de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y es considerado como aceptable y correcto para los experimentos de recuperación mejorada de petróleo.

1. Tiab D., Donaldson E.C., (2004), *Petrophysics*, Burlington, MA: Elsevier. pp. 397-398
2. American Petroleum Institute, (1998), *Recommended Practice for Core Analysis*, Washington, WA: STEP, pp. 3-7

