



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE LA SUPERFICIE  
DE SÓLIDOS HETEROGÉNEOS POR MEDIO DE LA  
TERMODINÁMICA MOLECULAR Y LOS FENÓMENOS DE  
SUPERFICIE APLICADOS A LA TÉCNICA DE CROMATOGRAFÍA  
DE GASES INVERSA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

**Jonathan Godínez Hernández**



CDMX

2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



## **JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: Profesor: JAIME PÍO NORIEGA BERNECHEA  
VOCAL: Profesor: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS  
SECRETARIO: Profesor: MA. 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, EDIFICIO A, 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

## **SUSTENTANTE**

---

JONATHAN GODÍNEZ HERNÁNDEZ





*“En el gran misterio de la vida el conocimiento es un rayo de luz. Aprende, estudia sin tiempo y sin medida, y cuando puedas dar algo de ti mismo a los demás, esa luz surgirá de tus manos.”*

Friedrich Nietzsche.

*“Vive como si fueras a morir mañana y aprende como si fueras a vivir siempre”*  
Gandhi.

*“No existe camino para la educación, la educación es el camino para cambiar el mundo”*

Nelson.

*“Todo lo que hacemos en la vida tiene un eco en la eternidad”*

Máximo Décimo M.





## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Simón López Ramírez responsable del proyecto CONACYT-SENER-HIDROCARBUROS N° 00185183, “Procesos de recuperación mejorada con la tecnología de inyección de químicos (ASP) aplicada en la prueba piloto en el yacimiento de Poza Rica”, por brindarme la oportunidad de continuar en la labor de investigación, facilitarme los recursos y desarrollo del proyecto en los laboratorios de la Unidad de Servicio a la Industria Petrolera (USIP) que se encuentran a su cargo. Al mismo tiempo quiero agradecer al equipo de trabajo que estuvo pendiente de mi capacitación y pruebas en dicho laboratorio, entre los que se encuentra el Ing. Luis Antonio Cervantes Montejano y el Ing. Rodrigo Callejas Lemus, agradezco todas sus atenciones.

A la empresa The Chemours Company Mexicana S. de R. L. de C.V. por su confianza y participación en el proyecto con la Universidad Nacional Autónoma de México, al Ing. Luis Rebollar, a la Ing. Ximena Rebollar Tercero y a Alejandro Elnejem M. por su apoyo con los tensoactivos de la empresa.

Al M. en C. Jaime Pio Noriega Bernechea por su asesoría en la planeación y parte teórica de los experimentos, sobre todo por ser un gran tutor y orientar mi crecimiento académico, profesional y personal. Agradezco su apoyo incondicional a lo largo de mi estancia en su grupo de trabajo.





Al M. en C. Blas Flores Pérez jefe del departamento de química orgánica de la UNAM y a la Q. Reina García Sánchez, por las facilidades que me brindaron para llevar a cabo el desarrollo experimental en el laboratorio 2/B de la Facultad de Química, UNAM.

Al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas por su apoyo y capacitación en el arranque, mantenimiento y reparación de equipos de cromatografía de gases, su asesoría en el método experimental y la inducción a la industria de los polímeros.

Al Ing. José A. Germán Espinosa Chavarría director general de Bufete Químico, por su capacitación en la técnica de cromatografía de gases y métodos analíticos.

Al Dr. José Antonio Arcos Casarrubias profesor del Tecnológico de Estudios superiores de Ecatepec, por su apoyo en la búsqueda de equipos y material de cromatografía.

Al Ing. Rodrigo Ulloa Pérez amigo y maestro, por su apoyo, orientación y ejemplo de éxito durante su trayectoria académica.

A mi padre, el Sr. Gerardo Godínez Gómez por facilitarme los recursos económicos, ser un gran ejemplo de vida y motivación.

A mi madre, la Sra. Graciela Hernández Enríquez por todo su amor, apoyo incondicional, por ser un pilar en mi vida y formación académica.





A mis abuelos, Vicente Godínez Torres y Hermila Gómez Téllez por ser un sostén en mi vida.

A mi abuela Bertha Enríquez† y abuelo Mauro Antonio Hernández Galindo por tantas lecciones de vida y su amor incondicional.

A mi familia Godínez y familia Hernández por estar siempre pendientes de mí y apoyarme a cada momento.

A mis hermanos Gerardo Godínez y Jacqueline Godínez por compartir toda una vida de experiencias, a mi sobrino Bruno Godínez por motivarme a dar siempre lo mejor de mí, los amo.

A Mónica Angélica Medina García por mantenerme firme en el camino del éxito, por su confianza, motivación y amor incondicional.

A mi hija Joan Amelie por ser el motor y razón de entregar lo mejor de mí día a día.

A mis amigos y alumnos de la Facultad de Química, por demostrarme que cada día es diferente y se adquieren conocimientos nuevos.

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO y la Facultad de Química, por haberme cobijado a lo largo de toda mi carrera profesional.





<b>ÍNDICE</b>	<b>Pág</b>
<b>I. RESUMEN</b>	<b>7</b>
<b>II. MARCO TEÓRICO</b>	
<i>Isoterma de Adsorción de Gibbs</i>	<b>10</b>
<i>Modelo de la Interfase de W. D. Harkins y F.M. Fowkes</i>	<b>17</b>
<i>Modelo de J. Shultz para el Volumen y Tiempo de Retención</i>	<b>25</b>
<i>Modelo de la Interfase de Van Oss</i>	<b>31</b>
<i>Modelo Matemático desarrollado como solución de la ecuación de Van Oss para Componentes Ácidas y Básicas de Superficies Sólidas Tensoactivos y ángulo de contacto</i>	<b>33</b>
	<b>41</b>
<b>III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	<b>45</b>
<b>IV. OBJETIVOS</b>	<b>45</b>
<b>V. HIPÓTESIS</b>	<b>46</b>
<b>VI. MÉTODO EXPERIMENTAL</b>	
<i>Procedimiento experimental para el acondicionamiento de las rocas</i>	<b>47</b>
<i>Caracterización de la roca por medio de Fluorescencia y Difracción de rayos x</i>	<b>48</b>
<i>Termodinámica de Interfases aplicado a la Cromatografía de Gases Inversa</i>	<b>52</b>
<i>Cromatografía de Gases Inversa</i>	<b>53</b>
<b>VII. ANÁLISIS Y RESULTADOS</b>	
<i>Análisis de las componentes de dispersión de las rocas</i>	<b>62</b>
<i>Componentes polares y la energía libre de la superficie total de las rocas</i>	<b>68</b>
<b>VIII. CONCLUSIONES</b>	
<i>Conclusiones y Recomendaciones</i>	<b>71</b>
<b>X. REFERENCIAS</b>	<b>74</b>
<b>XI. GLOSARIO DE TÉRMINOS</b>	<b>78</b>
<b>XI. LISTA DE FIGURAS</b>	<b>79</b>
<b>XII. LISTA DE TABLAS</b>	<b>82</b>
<b>XIII. APÉNDICES</b>	<b>83</b>





## I RESUMEN

La situación que vive el sector energético en México es desafiante debido al surgimiento de grandes retos en la explotación de los yacimientos petroleros, la creciente demanda de hidrocarburos, el agotamiento de yacimientos primarios, y una necesaria mejora tecnológica en las técnicas de extracción Primaria, Secundaria y Terciaria.

La “Recuperación terciaria” o “Recuperación mejorada”, se basa en tres principales técnicas, los métodos térmicos, inyección de gas e inundación química. Estas técnicas surgen a raíz de la necesidad de aumentar la disponibilidad de las reservas de hidrocarburos en yacimientos maduros, donde la energía propia del yacimiento ha disminuido considerablemente, lo que impide la extracción del hidrocarburo que se encuentra embebido en la roca del yacimiento, este hidrocarburo representa por lo menos el 60% del total que se encuentra en el yacimiento.

El presente trabajo está enfocado en la recuperación mejorada de hidrocarburos por medio de la inundación química con tensoactivos, ya que estos son capaces de modificar la energía libre de la superficie de la roca penetrando en los poros y las fracturas. Es en este campo de aplicación donde *los Fenómenos de Superficie* y la *Termodinámica Molecular*, toman gran importancia en el desarrollo y descripción de las *Fuerzas Intermoleculares* presentes en el sistema de estudio Gas/Sólido/Líquido.

Partiendo de la Primera ley de la termodinámica, la energía libre de Gibbs y las teorías de la interfase de *F. M. Fowkes*, *W. D. Harkins* y *Van Oss*, es posible





analizar el comportamiento del sistema de estudio y **determinar la Energía Libre de la superficie de la roca de yacimiento**, además de analizar la efectividad de los tensoactivos utilizados para alterar dicha energía después de ser añejadas las rocas.

Hacemos uso de las teorías de la interfase mencionadas anteriormente acopladas a la técnica de *Cromatografía de Gases Inversa (IGC)* y la teoría de *J. Schultz*.

Dicha técnica surge como un método experimental alternativo al ángulo de contacto, con gran potencial para determinar las *componentes dispersivas y polares* de la roca de yacimiento, minimizando los errores de medición que existen en la técnica de ángulo de contacto provocados por la histéresis en la superficie.

Proponemos un modelo teórico basado en los criterios de los análisis de superficies discutidos en los últimos años, desarrollamos la técnica de (IGC) para analizar muestras de Roca de yacimiento provenientes del pozo petrolero de Poza Rica y Roca estándar con un alto porcentaje de  $\text{CaCO}_3$  en su composición, de ambas muestras se determinó la energía libre total de la superficie y su modificación con tensoactivos.





Como aportación al sector energético y de investigación del país, se habilito y acondiciono un cromatógrafo de gases para trabajar con columnas capilares y columnas empacadas, en el laboratorio 2/B del departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química. Para uso académico y de investigación, además se da a conocer el modelo matemático desarrollado en el proyecto como una primicia en el campo de aplicación de la *Fisicoquímica de interfaces*.





## II MARCO TEÓRICO

### *Isoterma de adsorción de Gibbs*

El análisis de superficies por medio de la energía libre de Gibbs es de suma importancia para nuestro proyecto, esta función de estado extensiva evaluada en condiciones de equilibrio es el inicio de la caracterización de superficies sólidas basadas en los potenciales químicos. Por lo que es importante hacer mención de **la primera ley de la termodinámica** “*La energía no se crea ni se destruye, solo se transforma*”, que es descrita por la ecuación (1).

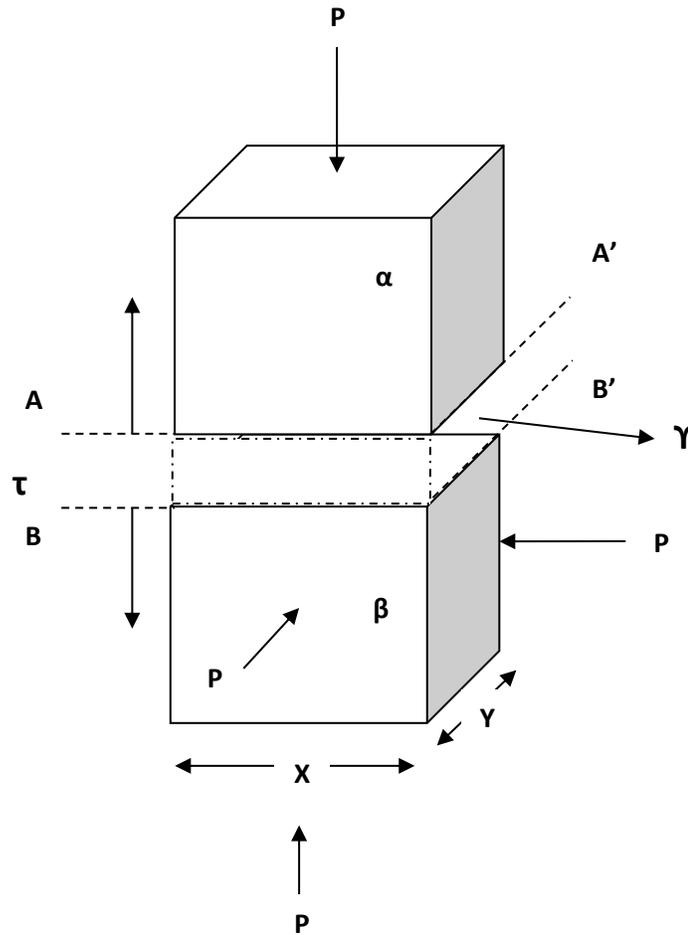
$$dU = Q - W \quad (1)$$

Primera ley de la Termodinámica

Donde (U) es la energía interna, (Q) es el calor por unidad de masa y (W) el trabajo por unidad de masa del sistema.

Para introducir la primera ley de la Termodinámica a un enfoque de la descripción de superficies (interfases), es necesario partir de las interacciones de trabajo que se encuentran presentes en ella. Derivado del balance de fuerzas presente en una interfase podemos definir el trabajo en una interfase simple apoyados del siguiente modelo





**Figura 1.** Balance de fuerzas en una interfase

La ecuación 2 expresa el cambio de volumen de una interfase en función de las coordenadas  $x, y, z$ .

$$dV = dx dy dz \quad (2)$$

Cambio de volumen en función de  $x, y, z$ .

Al realizar el balance de trabajo por la diferencia de presiones de una interfase, obtenemos la ecuación (3)

$$-dW = (Pxy)d\tau + (P\tau y - \gamma y)dx + (P\tau x - \gamma x)dy \quad (3)$$





Reacomodando la ecuación (3) obtenemos la ecuación (4)

$$-dW = P(xyd\tau + \tau xdy + \tau ydx) - \gamma(ydx + xdy) \quad (4)$$

Simplificando la ecuación (4) obtenemos la ecuación (5) que representa el trabajo en una interfase debido al cambio de volumen y el área de la misma.

$$-dW = PdV^s - \gamma da \quad (5)$$

Trabajo en una fase simple

En la que ( $V^s$ ) es el volumen de la interfase, ( $a$ ) área de la interfase, ( $P$ ) presión del sistema y ( $\gamma$ ) tensión superficial.

Sustituyendo 5 en 1

$$dU = TdS - PdV^s - \gamma da \quad (6)$$

Primera ley de la Termodinámica para la interfase

La ecuación (6) representa un sistema cerrado, considerando un cambio de volumen, cambio de área y el calor del sistema distinto de cero.

Para la descripción del sistema es necesario tomar en cuenta las relaciones termodinámicas de la "Entalpía", "La Energía disponible" y por supuesto la "Energía libre de Gibbs" cuyas ecuaciones se presentan a continuación.

$$H = U + PV \quad (7)$$

Definición de Entalpía

$$A = U - TS \quad (8)$$

Definición de la Energía disponible del sistema





$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (9)$$

Definición de la Energía libre de Gibbs

La ecuación (9) forma parte medular en el desarrollo y la descripción de la superficie del sólido, razón por la que se deriva para obtener la ecuación (10).

$$dG = dU + PdV^s + V^s dP - TdS - SdT \quad (10)$$

Energía libre de Gibbs derivada

Sin embargo, la mayoría de los análisis de superficies (interfases) no se realizan bajo condiciones de un sistema cerrado y aislado, es decir, en general **la interfase se estudia como un sistema abierto**.

Por lo que es importante sumar a la ecuación (6) la contribución del cambio de la composición del sistema.

$$dU = TdS - PdV^s + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11)$$

Energía interna para un sistema abierto y composición variable

Al tomar en cuenta el potencial químico y la variación de la composición del sistema, se obtiene la relación de la energía libre de Gibbs para el análisis de superficies en la ecuación (12). Ecuación relevante en la Termodinámica química de superficies.

$$dG = VdP - SdT + ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i \quad (12)$$

Relación de la energía libre de Gibbs y la composición del sistema.

Conociendo que la energía libre de Gibbs es función de la temperatura, presión, cantidad de materia, y área. Es posible utilizar la ecuación (12) para conocer la





relación que existe entre el potencial químico, la concentración, la tensión superficial y la magnitud de la influencia de las dos fases a temperatura y Presión constantes.

La ecuación (12) bajo las condiciones anteriores se reduce a la ecuación (13).

$$dG = ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i \quad (13)$$

Relación de la energía libre de Gibbs y la composición del sistema a T y P constantes

Reescribiendo la ecuación (13) para un sistema de dos componentes

$$dG = ad\gamma + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (14)$$

Para el caso de dos componentes

De la ecuación (14) se obtiene la ecuación (15) conocida como la ecuación de Gibbs-Duhem, ecuación relevante en termodinámica de superficies.

$$0 = ad\gamma + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (15)$$

Gibbs-Duhem para dos componentes igualada a cero

Al igualar el potencial químico entre el soluto y la fase fluida la ecuación (15) se reduce a la ecuación (16).

$$0 = ad\gamma + n_2^s d\mu_2 \quad (16)$$

Gibbs-Duhem reducida.

Donde  $n_2^s$  representa el exceso en mole del componente dos que se acumula en la superficie. La ecuación anterior nos permite definir la concentración de exceso en la superficie. Expresada en la ecuación (17).





$$\Gamma_2 = \frac{n_2^s}{A} = - \frac{d\gamma}{d\mu_2} \quad (17)$$

Concentración de exceso en la superficie

Reacomodando la ecuación (17) obtenemos la ecuación (18)

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (18)$$

Isoterma de adsorción de Gibbs

Para relacionar la concentración en exceso ( $\Gamma_2$ ) con cantidades medibles se utiliza el concepto mencionado anteriormente del equilibrio y la igualdad de potenciales químicos entre el soluto y el líquido, para definir el potencial químico de la fase fluida de la siguiente manera.

$$d\mu_2 = RT \, d \ln P \quad (19)$$

Potencial químico para un gas ideal

Sustituyendo la ecuación (19) en (18).

$$d\gamma = -\Gamma_2 RT \, d \ln P_2 \quad (20)$$

Variación de la tensión superficial

En la ecuación (20) aparece la variable ( $\pi_e$ ) que por definición se conoce como la diferencia entre la tensión superficial del sólido puro ( $\gamma_s$ ) y el sólido con vapor adsorbido ( $\gamma_{sv}$ ), para el caso del fenómeno en estudio se puede interpretar como la **“La energía superficial de adsorción o la Presión de equilibrio”**.





Integrando la ecuación (20)

$$\gamma_s - \gamma_{sv} = \pi_e = - \int_0^p d\gamma = RT \cdot \int_0^p \Gamma \cdot d \ln p' \quad (21)$$

#### Integral de la Tensión Superficial

Esta ecuación relaciona las cantidades de exceso que describen la adsorción con cantidades que se pueden medir o inferir a partir de datos experimentales como la tensión superficial, la concentración y la energía superficial de adsorción.

La dependencia de estas variables se establece experimentalmente y se puede obtener de la pendiente positiva o negativa de la gráfica de tensión superficial versus concentración.

En la interfase sólido-líquido la presión de equilibrio  $\pi_e$ , es originada por la acumulación de moléculas de líquido sobre la superficie sólida durante la adsorción.

En la ecuación (22) se puede observar dicha relación.

$$\gamma_{sv} = \gamma_s - \pi_e \quad (22)$$

#### Relación de la energía superficial de adsorción

Se introduce la definición de la Presión de equilibrio en la ecuación (20) para relacionarla con la variación de la tensión superficial.

$$d\pi_e = -\Gamma_2 RT d \ln P_2 \quad (23)$$

#### Variación de Presión de adsorción





### ***Modelo de la Interfase de W. D. Harkins y F.M. Fowkes***

Inicialmente se propone un sistema sólido/vapor ( $\gamma_{sv}$ ) como se define en la ecuación (21) de la variación de la tensión superficial integrada, con el objetivo de acoplar la técnica de Cromatografía de Gases Inversa a las teorías de la interfase y lograr la medición de las propiedades fisicoquímicas de esta. Para hacer posible dicho acoplamiento es necesario adsorber un gas de referencia (gas con propiedades fisicoquímicas conocidas) sobre la superficie del sólido heterogéneo de alta energía (roca de yacimiento o roca estándar).

El análisis de este fenómeno de adsorción se realiza bajo las teorías de los autores **W. D. Harkins, F. M. Fowkes y Van Oss** quienes utilizan la siguiente nomenclatura ( $\sigma_s^d$ ) y ( $\sigma_{SL}$ ) para referirse a la Componente de Dispersión del Sólido y la Componente de la Interfase líquido/sólido, componentes de especial interés para el análisis de la superficie de las rocas. Dicha nomenclatura se ajusta al análisis experimental del proyecto, aunque se habla de líquidos de referencia, estos al pasar por el inyector del cromatógrafo de gases HP 5890 serie II del que se hablara con detalle en los próximos capítulos, se gasifican y recorren la columna de vidrio empacada en forma de gas, sin embargo, el gas adsorbido sobre la roca se considera como líquido condensado cuando se alcanza el equilibrio en la superficie.





Para analizar el comportamiento del gas adsorbido en la superficie de un sólido hacemos uso de la ecuación (21), definición de la interfase que proviene de la isoterma de Gibbs y la ecuación de la interfase de *F. M. Fowkes* en la ecuación (24).

En esta aplicación las interacciones moleculares toman un papel importante en la descripción del comportamiento de la interfase, un ejemplo de ello se encuentra en la región superficial de una interfase líquido/vapor donde el seno del líquido ejerce una atracción sobre la capa superficial que no es compensada por la fase vapor lo que resulta en una tensión superficial. Esta tensión bidimensional es ocasionada por la cercanía de las moléculas entre si al ser atraídas al seno de la fase.

En los líquidos de referencia "**no polares**" se encuentran presentes las fuerzas intermoleculares conocidas como **Van der Waals o de Dispersión de London** que resultan de la atracción de los dipolos fluctuantes (movimiento de electrones en las cadenas moleculares) y los dipolos inducidos por ellas mismas, estas interacciones son muy débiles.

Por otro lado, los líquidos de referencia "**polares**" presentan interacciones que involucran uniones específicas como **Puente de hidrógeno, uniones metálicas, donador-aceptor, interacciones dipolo-dipolo**, además de las fuerzas de dispersión.

Por lo tanto, la tensión superficial es el resultado de todas las interacciones moleculares que actúan sobre las moléculas en la superficie, sin embargo, la





magnitud de las **fuerzas de dispersión es independiente** de las demás interacciones que se encuentren presentes.

*F.M Fowkes* como pionero en la adhesión y caracterización de superficies, define a la energía libre total de la superficie ( $\sigma_S$ ) como la “**aditividad**” de las componentes de dispersión del sólido ( $\sigma_S^d$ ) y la componente polar ( $\sigma_S^m$ ) debida a los enlaces metálicos y polares.

$$\sigma_S = \sigma_S^d + \sigma_S^m \quad \sigma_S = \sigma_S^d + \sigma_S^h \quad (24)$$

Ecuaciones de la energía libre total de la superficie de F.M. Fowkes<sup>3</sup>

El cambio de la energía libre de la superficie por unidad de área en una interfase puede ser definido por el trabajo de adhesión ( $W_A$ ) que está compuesto por una variedad de interacciones moleculares. Dicha definición también es propuesta por *F. M. Fowkes* como se observa en la siguiente ecuación (25).

$$W_A = W_A^d + W_A^h + W_A^{ab} + W_A^P + W_A^i \quad (25)$$

Trabajo de adhesión<sup>9</sup>

Donde el superíndice (**d**) representa las fuerzas de dispersión de London, (**h**) los enlaces de puente de hidrogeno, (**ab**) las interacciones ácido-base, (**i**) las interacciones dipolo-dipolo inducido y (**P**) interacciones dipolo-dipolo. El trabajo de adhesión puede ser descrito por las mismas componentes de la tensión superficial.

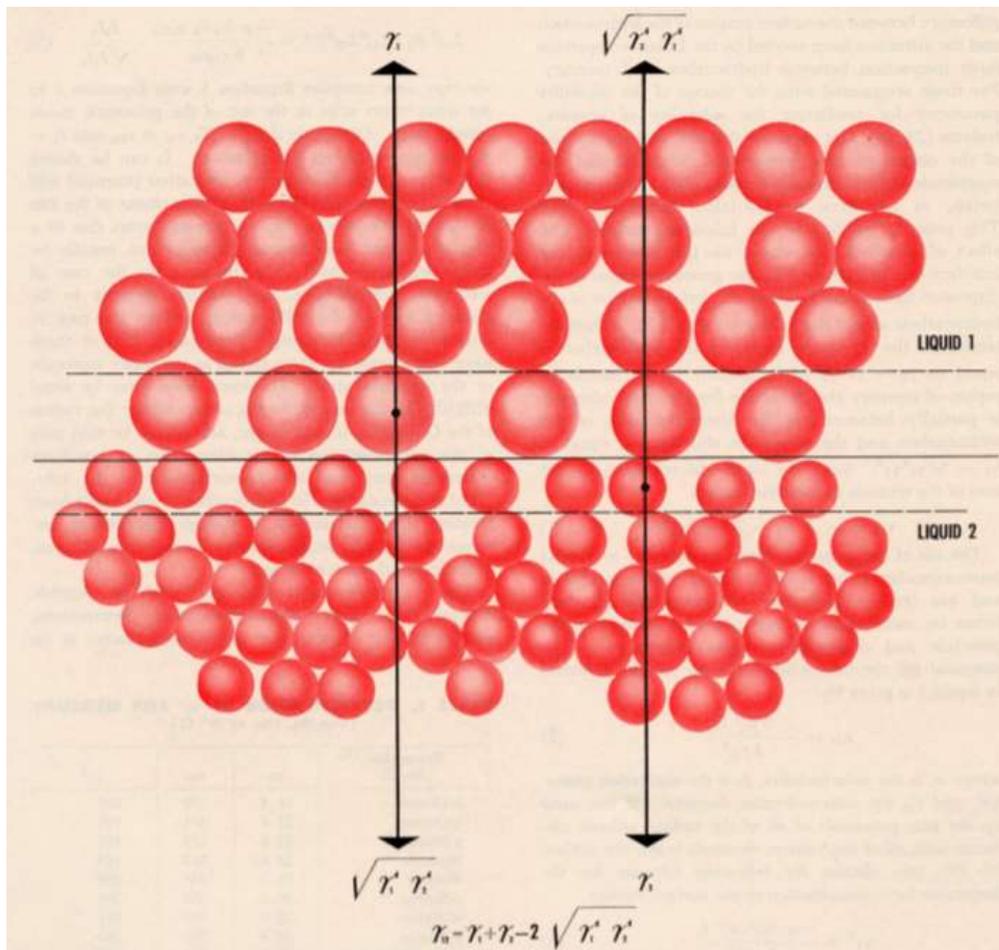
Tomando como argumento que las moléculas de la región superficial de un líquido son afectadas directamente por fuerzas atractivas de moléculas adyacentes, lo que





resulta en una atracción neta en el seno de la fase en dirección normal a la superficie. Estas atracciones tienden a reducir el número de moléculas en la superficie provocando un aumento en la distancia intermolecular.

Dichas atracciones se ilustran en la Figura (2) que *F.M. Fowkes* en 1964 presenta en su artículo con nombre de “*Attractive Forces at Interfaces*”, Publicado en la revista *Industrial and Engineering Chemistry*.



**Figura 2.** Representación de la interfase de F.M. Fowkes. “*Attractive Forces at Interfaces*”, 1964.

Este modelo simple es muy útil para representar las interacciones moleculares presentes entre dos líquidos (fases).





En la interfase formada por la monocapa del líquido 1 y el líquido 2 (región interfacial), se asume que las únicas interacciones interfaciales apreciables a las que están sujetos estos líquidos son las fuerzas de dispersión de **London (Dipolo instantáneo-dipolo inducido)**.

La interfase está compuesta por las dos regiones interfaciales adyacentes (monocapas), y la tensión interfacial debe ser la suma de las tensiones en cada una de estas regiones. En la región interfacial del líquido 1, las moléculas son atraídas hacia el seno del mismo en masa por fuerzas intermoleculares que tienden a producir una tensión igual a su tensión superficial. Sin embargo, en la interfase también hay una atracción por las fuerzas de dispersión de London del líquido 2, para aquellas moléculas del líquido 1 presentes en la región interfacial. Estas moléculas se encuentran en un campo de fuerza diferente al de la superficie del líquido 1 debido a esta interacción, y por lo tanto la tensión en esta capa es una función de la diferencia entre la tensión superficial del líquido 1 y la fuerza de atracción ejercida por la dispersión de London.

El efecto de la atracción interfacial sobre la tensión en la interfase se puede predecir por la media geométrica <sup>(1,9)</sup> de los componentes de la fuerza de dispersión de la tensión superficial del líquido 1 y el líquido 2.

Para el estudio de la interfase sólido-líquido se desarrolla esta premisa, con la que es posible deducir la ecuación (26).





$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2\sqrt{\sigma_S^d \sigma_L^d} \quad (26)$$

Ecuación de la Interfase de F.M Fowkes<sup>1</sup>

Donde ( $\sigma_{SL}$ ) representa la Tensión de la interfase sólido/líquido, ( $\sigma_S$ ) la energía libre total de la superficie del sólido, ( $\sigma_L$ ) la energía libre de la superficie del líquido, ( $\sigma_S^d, \sigma_L^d$ ) la componente de dispersión del sólido y del líquido respectivamente.

Basado en las definiciones de *F.M. Fowkes* para la energía libre total de la superficie y la interfase, *W. D. Harkins* propone una combinación con la ecuación (18) para definir ( $\pi_e$ ) en función de las componentes de la interfase que da como producto la ecuación (27). Es de gran interés la definición de dicha ecuación ya que involucra los dos campos de estudio de nuestro proyecto, la adsorción de un gas en una superficie sólida y el estudio de la interfase que se forma entre ellos.

$$\pi_e = \sigma_S - (\sigma_L + \sigma_{SL}) \quad (27)$$

Ecuación de *W. D. Harkins* para la Presión de equilibrio en la superficie

De tal manera que al combinar la ecuación (26) y (27) se obtiene la ecuación (28) que se conoce como la Relación de *F. M. Fowkes-W. D. Harkins*.





$$\pi_e = 2 \sqrt{\sigma_s^d \sigma_L^d} - 2\sigma_L \quad (28)$$

Relación de F. M. Fowkes-W. D. Harkins

Esta relación nos permite calcular la componente de dispersión del sólido ( $\sigma_s^d$ ) con un sencillo despeje algebraico si conocemos la Presión de equilibrio de la superficie experimentalmente como se muestra en la ecuación (29).

$$\sigma_s^d = \frac{(\pi_e + 2\sigma_L)^2}{4\sigma_s^d} [=] \frac{mJ}{m^2} \quad (29)$$

Componente de dispersión del sólido

Esta ecuación es parte medular del proyecto, ya que permite conocer por medio de la adsorción de un gas (Líquido de referencia) la componente de dispersión del sólido de interés (roca estándar y roca de yacimiento), dicha componente se evalúa con líquidos de referencia con componentes únicamente de dispersión, ejemplos de ellos se muestran en la Tabla (1).





**Tabla1.** Líquidos con propiedades de dispersión recomendados por *F. M. Fowkes* para el cálculo de la componente de dispersión.

<i>(Ergs/Cm<sup>2</sup> at 20 °C)</i>			
<b>Hydrocarburo (No. 2)</b>	$\gamma_2$	$\gamma_{12}$	$\gamma_{1d}$
<b>n-Hexano</b>	18.4	51.1	21.8
<b>n-Heptano</b>	20.4	50.2	22.6
<b>n-Octano</b>	21.8	50.8	22
<b>n-Decano</b>	23.9	51.2	21.6
<b>n-Tetradecano</b>	25.6	52.2	20.8
<b>Cyclohexano</b>	25.5	50.2	22.7
<b>Decalina</b>	29.9	51.4	22
<b>Aceite blanco (25°)</b>	28.9	51.3	21.3
<b>Promedio</b>			<b>21.8 ± 0.7</b>

\*Tabla extraída del artículo F.M. Fowkes., (1964) *“Attractive Forces at Interfaces”*, Industrial and Engineering Chemistry, 56 (12), pp. 40-52.

Los líquidos de referencia recomendados por *F.M.Fowkes*<sup>(1)</sup> son una serie de alcanos que van desde el n-Pentano hasta el n-Decano, debido a que estos líquidos no poseen polaridad y su punto de ebullición favorece el análisis de (IGC).

La componente de dispersión es Fundamental para evaluar las componentes polares y conocer la energía libre total de la superficie sólida.





### ***Modelo de J. Schultz para el Volumen y Tiempo de Retención***

El modelo de *J. Schultz* es parte importante en el desarrollo experimental para la caracterización de un sólido heterogéneo, ya que sirve como enlace entre las teorías de la interfase y el método experimental de Cromatografía de Gases Inversa (IGC). Para hacer uso de dicho modelo se asume que las interacciones que se producen entre el adsorbato (gas característico) y el adsorbente (roca) son dispersivas y polares.

Por lo tanto, si conocemos que el cambio de energía libre estándar de Gibbs definido por el volumen de retención neto está dado por la ecuación (30).

$$\Delta G_{ad}^0 = RT \ln V_n + C \quad (30)$$

Cambio de la Energía Libre de Gibbs

Para hacer uso de la ecuación de *J. Schultz* es necesario conocer el volumen de retención de cada líquido de referencia, dicho volumen se calcula como se muestra en la ecuación (31).

$$V_n = JF(t_r - t_0) \quad (31)$$

Volumen de retención

Donde **(J)** es el factor de corrección de compresibilidad de la columna cercano a 1, **(t<sub>r</sub>)** el tiempo de retención de la muestra, **(t<sub>0</sub>)** el tiempo de retención estándar y **(F)** el flujo del gas a lo largo de la columna.

Es de suma importancia considerar el factor de compresibilidad en los casos donde no se logra un lecho empacado lo suficientemente homogéneo para despreciar la





variación del flujo de los gases que pasan a través del mismo, si no se logra un empaque homogéneo entonces, se calcula dicho factor para estimar con mayor precisión el comportamiento de los líquidos de referencia a lo largo de la columna y disminuir las variaciones por cambios de presión durante su recorrido, dicho factor se calcula como se aprecia en la ecuación (32)

$$J = \frac{3 \left[ \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1 \right]}{2 \left[ \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1 \right]} \quad (32)$$

Factor de corrección de compresibilidad

Donde (**P<sub>i</sub>**) Presión a la entrada de la columna, (**P<sub>0</sub>**) Presión a la salida, una vez que se conoce el factor de corrección de la presión de la columna es posible calcular el volumen de retención.

Los experimentos realizados y los resultados obtenidos en nuestro proyecto no se ven afectados considerablemente por la caída de presión y variación de flujo del gas acarreador y gases característicos en la columna de vidrio, debido a que las rocas analizadas se trituraron y tamizaron siguiendo el procedimiento de **Triturado y Tamizado** que se explica con detalle en el **Apéndice A**, Siguiendo este procedimiento fue posible obtener partículas de tamaño promedio y disminuir la variación del flujo en la columna de vidrio hasta que el factor de corrección fue cercano a uno, sin embargo, se calcula y se incluye en el desarrollo de los mismos por formalidad.





El tiempo de retención estándar ( $t_r$ ) se calcula haciendo pasar un líquido de referencia totalmente inerte o que tenga una interacción mínima con el empaque de la columna, a condiciones de temperatura, presión y flujo controladas. Con la finalidad de contar con un patrón de referencia y evaluar el comportamiento de la columna con la menor interacción del empaque (roca estándar o de yacimiento)

Una vez calculado el volumen de retención para un líquido de referencia con propiedades fisicoquímicas conocidas, tamaño de la molécula, factor de dispersión, masa molecular y polaridad, el proceso cromatográfico nos permite obtener los términos de la ecuación de *J.Schultz* (33).

*J.Schultz, L. Lavielle., C.Martin.,* en el año de 1987, presentan el artículo “*The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites*” en el Journal Adhesion, donde describen la importancia de la técnica de cromatografía de gases inversa para la caracterización de fibras. El modelo propuesto se basa en la adsorción de gases en un sólido que se encuentran empacados en una columna de vidrio cromatografica. Dicho modelo toma como referencia las características del gas adsorbido y las condiciones del experimento para determinar la componente de dispersión del sólido, como se muestra en la ecuación (33)

$$RT \ln V_n = 2N_A \sqrt{\sigma_s^d} * a * \sqrt{\sigma_L^d} + K \quad (33)$$

Ecuación de J. Schultz<sup>(4)</sup>





Donde ( $R$ ) es la constante de los gases ideales, ( $T$ ) la temperatura de la columna, ( $N_A$ ) Número de Avogadro, ( $a$ ) el área de la molécula del gas adsorbido, ( $K$ ) la ordenada al origen, ( $\sigma_s^d$ ) la componente de dispersión del sólido, ( $\sigma_l^d$ ) la componente de dispersión del gas adsorbido, ( $V_n$ ) Volumen de retención de la muestra calculado con la ecuación (31).

El modelo representa la relación entre la componente de dispersión del sólido y la componente de dispersión de líquido, tomando en cuenta la contribución del área de las moléculas y el número de Avogadro.

La ecuación de *J. Schultz* se puede interpretar como **la ecuación de una recta**, **donde el término ( $RT \ln V_n$ ) es la ordenada**, **( $2Na \sqrt{\gamma_g^d}$ ) la abscisa**, **( $\sqrt{\gamma_s^d}$ ) la pendiente**.

De esta manera acoplamos las teorías de la interfase, la técnica de cromatografía de gases inversa a la ecuación (33), la que nos permite obtener por medio del cálculo de la pendiente la componente de dispersión del sólido, como se muestra en la Figura (3).

El análisis anterior se realiza para obtener la componente de dispersión de la roca de Yacimiento y la roca estándar, dichos valores se estima que sean cercanos por la similitud en la composición de las rocas.



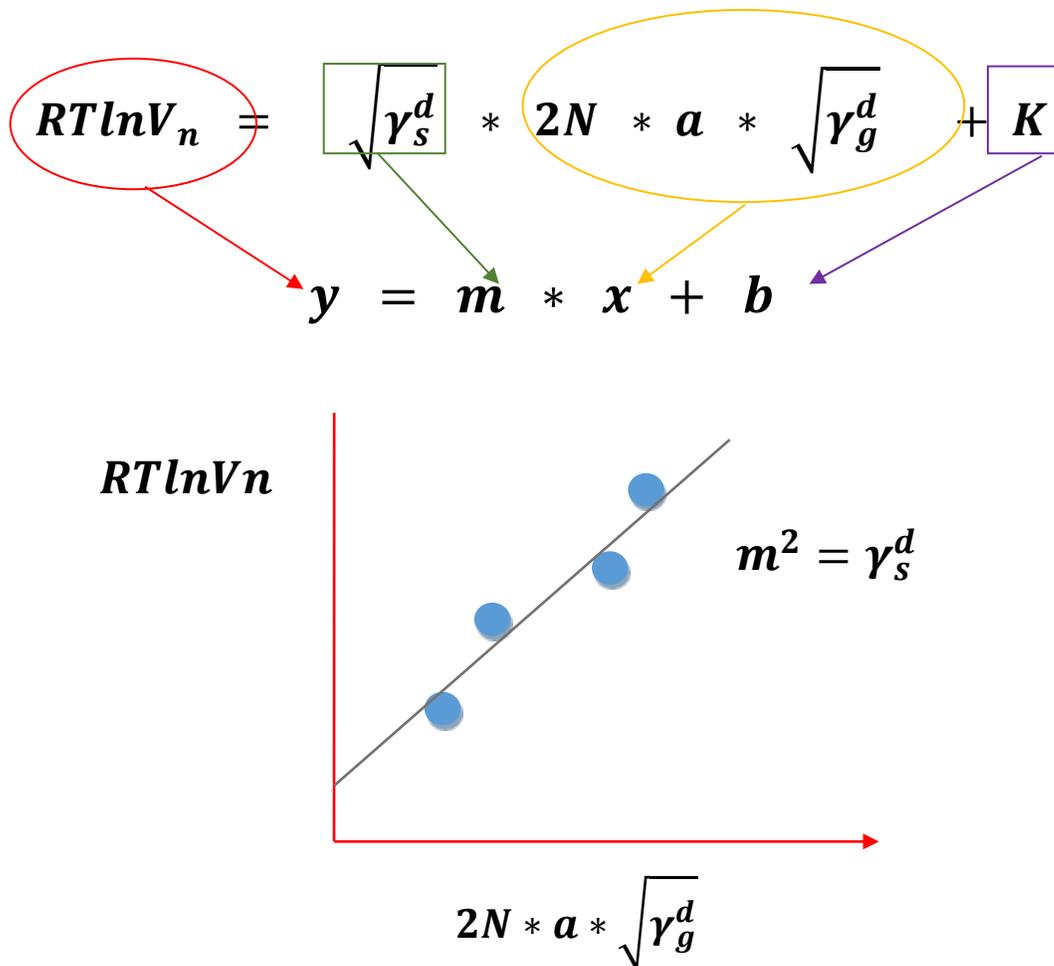


Figura 3. Linealización de la ecuación de J. Schultz para obtener la componente de dispersión

J. Schultz., L. Lavielle., C. Martin. en su artículo que lleva por título "The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites", J. Adhesion, 23, pp.45-60. (1987) presentan la Tabla (2), donde se encuentran líquidos de referencia con propiedades únicamente dispersivos y líquidos con propiedades polares útiles para la caracterización de superficies sólidas. Tabla que sirvió de referencia para la elección de los líquidos utilizados en el proyecto.





Tabla 2. Líquidos de referencia para obtener la componente polar y dispersiva de un sólido.

	a	$\gamma_L^D$			Carácter
	(A <sup>2</sup> )	(mJ m <sup>-2</sup> )	DN	AN	Específico
<b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	51.5	18.4			Neutro
<b>C<sub>7</sub>H<sub>16</sub></b>	57.0	20.3			
<b>C<sub>8</sub>H<sub>18</sub></b>	62.8	21.3	-----	-----	
<b>C<sub>9</sub>H<sub>20</sub></b>	68.9	22.7			
<b>THF</b>	45.0	22.5	20.0	8.0	Básico
<b>Éter</b>	47.0	15.0	19.2	3.9	
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	44.0	25.9	0	23.1	Ácido
<b>CCl<sub>4</sub></b>	46.0	26.8	0	8.6	
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	46.0	26.7	0.1	8.2	
<b>Acetona</b>	42.5	16.5	17.0	12.5	Anfótero
<b>Etil-Acetato</b>	48.0	19.6	17.1	9.3	

\*J. Schultz, L. Lavielle., C.Martin., (1987), "The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites", J. Adhesion,23,pp.45-60.





### ***Modelo de la Interfase de Van Oss***

Como parte del desarrollo del modelo matemático propuesto se hace uso de la ecuación de Van Oss para la interfase, ya que el modelo de *F.M. Fowkes* propuesto en los años 60's presenta limitaciones en el análisis de superficies, debido a que sólo toma en cuenta fuerzas de dispersión (London) y en las fuerzas polares no involucra las interacciones debidas a puente de H<sub>2</sub> o fuerzas Ácido-Base (AB) de intercambio de electrones.

Por esta razón, para evaluar la contribución polar de la energía libre de la superficie total de un sólido, se contempla el modelo propuesto por Van Oss en 1987 quien introduce las interacciones de puente de hidrogeno o AB omitidas por *F.M. Fowkes* y las interacciones de *Lifshitz Vander Waals* (LW) en las que engloba **aditivamente** las interacciones *Dipolo instantáneo-Dipolo inducido* (London), *Dipolo-Dipolo inducido* (Debye) y *Dipolo-Dipolo* (Keesom). Dicho desarrollo queda plasmado en su ecuación de la interfase (33)

$$\sigma_{SL} = \sigma_L + \sigma_S - 2\sqrt{\sigma_S^{LW}\sigma_L^{LW}} + 2\{\sqrt{\delta_L^+\delta_L^-} + \sqrt{\delta_S^+\delta_S^-} - \sqrt{\delta_L^+\delta_S^-} - \sqrt{\delta_L^-\delta_S^+}\} \quad (34)$$

Ecuación de la interfase propuesta por Van Oss.

Con el modelo propuesto por Van Oss se introduce el concepto de **la ausencia de simetría entre los potenciales Ácido-Base**. Las interacciones electrón-donador, electrón-aceptor son asimétricas dado que para una substancia polar, los parametros donador-aceptor son muy distintos, además uno de los parámetros no se manifiesta en lo absoluto al menos que el otro parámetro este presente en otra





parte de la misma molécula o en la otra fase polar, para que estas interaccionen reciprocamente.

Las ( $\delta$ ) que se introducen en la ecuación (34) pertenecen a los términos de adhesión polar y cohesión polar correspondientes a los parámetros aceptor y donador de electrones de cada especie considerada.

Por lo tanto la componente del electrón donador se le designa a ( $\delta^-$ ), para el caso del sólido ( $\delta_s^-$ ) o del líquido ( $\delta_l^-$ ), conocidos como las **componentes básicas**.

Para el caso del electrón aceptor se le designa ( $\delta^+$ ), así sea para el sólido ( $\delta_s^+$ ) o el líquido ( $\delta_l^+$ ), estos parámetros son conocidos como las **componentes ácidas**.

Las componentes dispersivas *Van Oss* las identifica como  $\sigma_s^{LW}$ ,  $\sigma_l^{LW}$  para el sólido y para el líquido respectivamente.

Este modelo es una alternativa que presenta mayor aceptación para aproximar la energía libre total de la superficie de un sólido y la determinación experimental de  $\pi_e$ . Su aplicación en líquidos de referencia polares con componente de dispersión conocida ( $\sigma_l^d$ ) nos permite estimar la contribución polar para caracterizar de una mejor manera la superficie sólida.

Uno de los objetivos principales del proyecto es dar solución a la ecuación de *Van Oss*, conociendo la componente de dispersión de la roca como anteriormente se describió, su evaluación con las teorías de la interfase, la ecuación de *J. Schultz* y de esta manera poder conocer la energía libre total de la superficie de la roca.





***Modelo Matemático desarrollado como solución de la ecuación de Van Oss para Componentes Ácidas y Básicas de Superficies Sólidas***

Para hacer uso de la ecuación de Van Oss y acoplarla a la técnica de cromatografía de gases, se sustituye la ecuación de la relación de *F. M. Fowkes-W. D. Harkins* en la ecuación (34), lo que nos permite relacionar el análisis de la interfase con la adsorción en la superficie de gases y la técnica de (IGC). Llevando a cabo lo anterior obtenemos como producto la ecuación (35).

$$\pi_e = \sigma_S - \sigma_L - \left[ \sigma_S + \sigma_L - 2\sqrt{\sigma_S^{LW}\sigma_L^{LW}} + 2\left\{ \sqrt{\delta_L^+\delta_L^-} + \sqrt{\delta_S^+\delta_S^-} - \sqrt{\delta_L^+\delta_S^-} - \sqrt{\delta_L^-\delta_S^+} \right\} \right] \quad (35)$$

Ecuación de la Presión de equilibrio derivada de Van Oss

En la ecuación (35) se encuentran presentes los parámetros de cohesión y adhesión descritos por las componentes polares del líquido y sólido.

$$\sqrt{\delta_L^+\delta_L^-} + \sqrt{\delta_S^+\delta_S^-}$$

Parámetro de Cohesión = 0

$$\sqrt{\delta_L^+\delta_S^-} - \sqrt{\delta_L^-\delta_S^+}$$

Parámetro de Adhesión

Asumiendo que las componentes del trabajo de adhesión ( $\Delta G^{AB}$ ) son suficientes para la descripción del comportamiento de las moléculas del gas en la superficie





sólida, los parámetros de cohesión  $\sqrt{\delta_L^+ \delta_L^-} + \sqrt{\delta_S^+ \delta_S^-}$  se eliminan de la ecuación ya que este fenómeno en la superficie del sólido es despreciable debido a que nuestro estudio se enfoca en la adhesión que se lleva a cabo en la superficie, por lo que obtenemos la ecuación (36).

$$\pi_e = -2\sigma_L + 2\sqrt{\sigma_S^{LW} \sigma_L^{LW}} - 2\{-\sqrt{\delta_L^+ \delta_S^-} - \sqrt{\delta_L^- \delta_S^+}\} \quad (36)$$

Se obtiene entonces la Presión de equilibrio en la superficie del sólido definida con la teoría de *Van Oss* quien expande las componentes polares.

$$\pi_e = -2\sigma_L + 2\sqrt{\sigma_S^{LW} \sigma_L^{LW}} + 2\sqrt{\delta_L^+ \delta_S^-} + 2\sqrt{\delta_L^- \delta_S^+} \quad (37)$$

Modelo de la Presión de equilibrio en la superficie de Van Oss.

La ecuación de la Presión de equilibrio en la superficie de un sólido (36) apoyada del desarrollo de ecuaciones donde se evalúa la componente de dispersión del sólido ( $\sigma_S^d = \sigma_S^{LW}$ ) es útil para evaluar la magnitud de las componentes polares del sólido ( $\delta_S^+ \delta_S^-$ ), si se conoce la contribución de las componentes polares de los líquidos de referencia ( $\delta_L^+ \delta_L^-$ ) de por lo menos dos líquidos.

El modelo desarrollado a lo largo del proyecto permite conocer dichas componentes al resolver un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas.

Despejamos las componentes polares  $\sqrt{\delta_L^+ \delta_S^-} + \sqrt{\delta_L^- \delta_S^+}$  de la ecuación (37)





$$\frac{\pi_e + 2\sigma_L - 2\sqrt{\sigma_S^{LW} \sigma_L^{LW}}}{2} = \sqrt{\delta_L^+ \delta_S^-} + \sqrt{\delta_L^- \delta_S^+} \quad (38)$$

Despeje de las componentes polares

Se describe cada una de las componentes de la ecuación (38)

$\pi_e$  = Presión de equilibrio en la superficie de un sólido (Se Obtiene experimentalmente)

$\sigma_L$  = Energía Libre Superficial Total del Líquido de Referencia

$\sigma_L^{LW}$  = Componente de dispersión del Líquido de referencia (Se obtiene de la literatura)

$\sigma_S^{LW}$  = Componente de Dispersión del Sólido (Obtenido en la primera parte experimental)

$\delta_L^+ \delta_L^-$  = Componentes Polares del Líquido de Referencia (Se obtiene de la literatura)

$\delta_S^+ \delta_S^-$  = Componentes Polares del Sólido (Se obtendrán experimentalmente)

Para resolver el modelo de dos ecuaciones que se propone, es necesario conocer las siguientes componentes de la ecuación  $\sigma_L^{LW}$ ,  $\sigma_S^{LW}$ ,  $\delta_L^-$  y  $\delta_L^+$ .

Se propone el siguiente sistema de ecuaciones para dos líquidos de referencia distintos con características de dispersión y polares conocidas.

$$\frac{\pi_{e1} + 2\sigma_{L1} - 2\sqrt{\sigma_S^{LW} \sigma_{L1}^{LW}}}{2} = \sqrt{\delta_{L1}^+ \delta_S^-} + \sqrt{\delta_{L1}^- \delta_S^+} \quad (39)$$

Ecuación para el líquido de referencia 1





$$\frac{\pi_{e2} + 2\sigma_{L2} - 2\sqrt{\sigma_S^{LW}\sigma_L^{LW}}}{2} = \sqrt{\delta_{L2}^+ \delta_S^-} + \sqrt{\delta_{L2}^- \delta_S^+} \quad (40)$$

Ecuación para el líquido de referencia 2

Las Incógnitas del sistema de estudio son la componente polar positiva y negativa del sólido.

$$\delta_S^+ \quad y \quad \delta_S^- \quad (41)$$

Incógnitas del Sistema de ecuaciones

Para facilitar el tratamiento definimos el lado izquierdo de la ecuación (39) y (40) de la siguiente manera.

$$\frac{\pi_{e1} + 2\sigma_{L1} - 2\sqrt{\sigma_S^{LW}\sigma_L^{LW}}}{2} = A \quad (42)$$

Definición de A para el líquido 1

$$\frac{\pi_{e2} + 2\sigma_{L2} - 2\sqrt{\sigma_S^{LW}\sigma_L^{LW}}}{2} = B \quad (43)$$

Definición de B para el líquido 2

Sustituyendo la definición de A y B en las Ecuaciones (39) y (40)

$$A = \sqrt{\delta_{L1}^+ \delta_S^-} + \sqrt{\delta_{L1}^- \delta_S^+} \quad (44)$$

Definición de A para el Líquido 1





$$B = \sqrt{\delta_{L_2}^+ \delta_S^-} + \sqrt{\delta_{L_2}^- \delta_S^+} \quad (45)$$

Definición de B para el líquido 2

Se despeja de la ecuación (44) la componente polar positiva del sólido

$$\sqrt{\delta_S^+} = \frac{A - \sqrt{\delta_{L_1}^+ \delta_S^-}}{\sqrt{\delta_{L_1}^-}} \quad (46)$$

Despeje de la componente polar positiva del sólido  $\sqrt{\delta_S^+}$

Sustituimos la componente polar positiva del sólido en la ecuación (45) para lograr eliminar una incógnita de la ecuación y poder resolver el sistema de ecuaciones, tenemos como resultado la ecuación (47)

$$B = \sqrt{\delta_{L_2}^+ \delta_S^-} + \left( \frac{A - \sqrt{\delta_{L_1}^+ \delta_S^-}}{\sqrt{\delta_{L_1}^-}} \right) \sqrt{\delta_{L_2}^-} \quad (47)$$

Sustitución de la componente polar positiva del sólido

$$B = \sqrt{\delta_{L_2}^+ \delta_S^-} + \left( A - \sqrt{\delta_{L_1}^+ \delta_S^-} \right) \frac{\sqrt{\delta_{L_2}^-}}{\sqrt{\delta_{L_1}^-}} \quad (48)$$

Reacomodando la ecuación (46)





$$\frac{B\sqrt{\delta_{L1}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^-}} = \frac{\sqrt{\delta_{L2}^+}\delta_S^-\sqrt{\delta_{L1}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^-}} + A - \sqrt{\delta_{L1}^+\delta_S^-} \quad (49)$$

Multiplicamos por  $\frac{\sqrt{\delta_{L1}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^-}}$

$$\frac{B\sqrt{\delta_{L1}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^-}} - A = \sqrt{\delta_S^-} \left( \frac{\sqrt{\delta_{L2}^+}\sqrt{\delta_{L1}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^-}} - \sqrt{\delta_{L1}^+} \right) \quad (50)$$

Factorización de  $\sqrt{\delta_S^-}$

$$\sqrt{\delta_S^-} = \frac{\frac{B\sqrt{\delta_{L1}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^-}} - A}{\frac{\sqrt{\delta_{L2}^+}\sqrt{\delta_{L1}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^-}} - \sqrt{\delta_{L1}^+}} \quad (51)$$

Dividiendo términos comunes

$$\sqrt{\delta_S^-} = \frac{B\sqrt{\delta_{L1}^-} - A\sqrt{\delta_{L2}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^+}\sqrt{\delta_{L1}^-} - \sqrt{\delta_{L1}^+}\sqrt{\delta_{L2}^-}} \quad (52)$$

Componente polar negativa del sólido definido en variables conocidas





Sustituimos la componente polar negativa definida con variables conocidas ecuación (52) en la ecuación (46) para obtener la ecuación (53) que nos permite obtener la componente polar positiva en términos conocidos.

$$\sqrt{\delta_S^+} = \frac{A - \sqrt{\delta_{L1}^+} \left( \frac{B \sqrt{\delta_{L1}^-} - A \sqrt{\delta_{L2}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^+} \sqrt{\delta_{L1}^-} - \sqrt{\delta_{L1}^+} \sqrt{\delta_{L2}^-}} \right)}{\sqrt{\delta_{L1}^-}} \quad (53)$$

Sustitución de (51) en (45)

$$\sqrt{\delta_S^+} = \frac{B \sqrt{\delta_{L1}^+} \sqrt{\delta_{L1}^-} - A \sqrt{\delta_{L1}^+} \sqrt{\delta_{L2}^-}}{\sqrt{\delta_{L1}^-} \delta_{L2}^+ \delta_{L1}^- - \sqrt{\delta_{L1}^-} \delta_{L1}^+ \delta_{L2}^-}} \quad (54)$$

Componente polar positiva del sólido definido en variables conocidas

Una vez que se resolvió el sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas se realiza el procedimiento de la técnica de (IGC) y se evalúa la magnitud de la componente polar positiva y negativa del sólido.

Se hace uso de la teoría de *J. Schultz* para conocer el tiempo de retención de los líquidos polares, en la Tabla (3) se puede observar ejemplos de los líquidos de referencia polares útiles para el análisis.





**Tabla 3.** Líquidos de referencia usados para evaluar las componentes polares positiva y negativa.

<b>Líquidos Referencia</b>	<b>P. E. (°C)</b>	<b>Dispersión (mJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\gamma^+</math> (KJ/mol)</b>	<b><math>\gamma^-</math> (KJ/mol)</b>
<i>Triclorometano (cloroformo)</i>	62	26.7	22.68	0
<i>Diclorometano</i>	39	0	16.4	0
<i>Tetrahidrofurano</i>	65	0	2.1	80
<i>Acetona</i>	56	20.7	10.5	71.4
<i>Acetato de etilo</i>	77.1	0	6.3	71.8

\*J. Schultz., L. Lavielle., C. Martin. "The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites", J. Adhesion, 23, pp.45-60.

Una vez que se conoce la componente de dispersión y las componentes polares del sólido se puede obtener la energía libre de la superficie total del mismo, despejando de la ecuación de la interfase de *Van Oss* (33) dicha componente.





### *Tensoactivos y ángulo de contacto*

Los tensoactivos, también llamados surfactantes o agentes de superficie activa, son especies químicas con una naturaleza o estructura polar o no polar, con tendencia a localizarse "convenientemente" en la interfase.

Las soluciones de tensoactivos resultan ser activas al colocarse en forma de capa monomolecular adsorbida en la superficie entre las fases hidrofílicas e hidrofóbicas. Esta ubicación "impide" el tráfico de moléculas que van de la superficie al interior del líquido en busca de un estado de menor energía, disminuyendo así, el fenómeno de la tensión superficial.

Existen distintos tipos de tensoactivos, su clasificación se basa en la capacidad de disociación en un electrólito, además de sus propiedades fisicoquímicas. Los tensoactivos pueden ser iónicos o no iónicos.

Los **tensoactivos iónicos** generalmente tienen fuerte afinidad por el agua debido a la atracción de sus dipolos. Dentro de los tensoactivos iónicos existe una subclasificación basada en la carga que presenta la parte activa.

**Tensoactivos aniónicos:** en solución se ionizan, pero considerando el comportamiento de sus grupos en solución, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente.

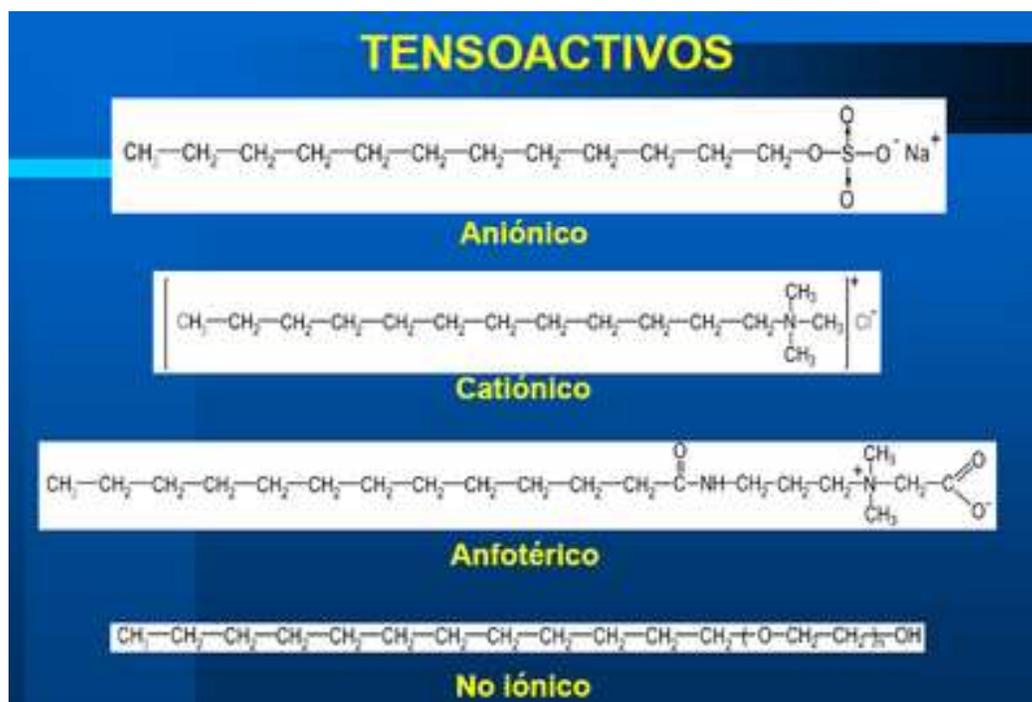
**Tensoactivos catiónicos:** son aquellos que en solución forman iones, resultando cargado positivamente el grupo hidrófobo de la molécula. En general, son compuestos cuaternarios de amonio o una amina grasa en medio ácido.





**Tensoactivos anfóteros ó anfotéricos:** actúan dependiendo del medio en que se encuentren, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos

En la figura (4) se observa un ejemplo de los tensoactivos mencionados.



**Figura 4.** Ejemplo de tensoactivos más comunes.

En el presente trabajo utilizaremos dos tensoactivos, con la finalidad de modificar la energía libre de la superficie de la roca de yacimiento y roca estándar una vez que se evaluó la energía libre de la superficie de ambas rocas.

El procedimiento de añejamiento de la roca estándar y la roca de yacimiento consiste en preparar cuatro disoluciones al 0.2%, dos de cada tensoactivo en agua desionizada.





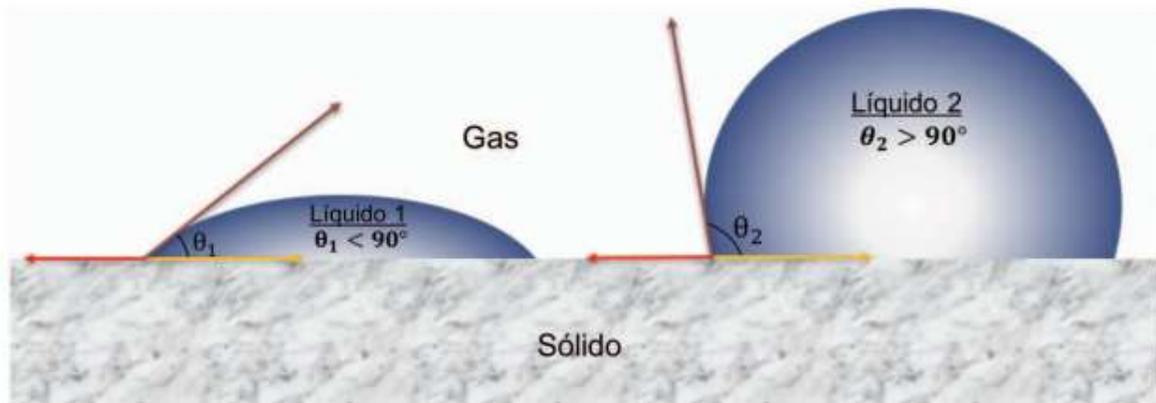
Se preparan dos disoluciones con el tensoactivo Q682-1 en la que se agregará la roca estándar y la roca de yacimiento respectivamente. Se deja reposar por lo menos 30 días en un recipiente hermético a condiciones de temperatura y humedad constantes.

Posteriormente se preparan dos disoluciones más con el tensoactivo Q685-1, se agrega la roca de yacimiento y la roca estándar como en el primer caso y también se deja reposar por lo menos 30 días en un recipiente hermético a condiciones controladas.

Una vez pasado este tiempo la roca se extrae de la disolución y se somete a un proceso de secado, para posteriormente empacar con ellas las columnas de vidrio y realizar el análisis de la modificación de la energía libre de la superficie por el método de Cromatografía de gases inversa.

El **ángulo de contacto** es una técnica alternativa para evaluar la energía libre de la superficie de sólidos heterogéneos, basada en la medición del ángulo que se forma entre la gota del líquido de referencia y la superficie de interés como se muestra en la figura (5)





**Figura 5.** Medición del ángulo de contacto R. Ulloa, (2017), “Análisis de la modificación de la mojabilidad mediante el cálculo de los componentes de la energía interfacial en sólidos heterogéneos utilizando sustancias químicas diversas.

Si la energía de cohesión es mayor a la de adhesión se forma la gota y el ángulo es mayor a cero, si el fenómeno es contrario se observa un esparcimiento o derrame del líquido sobre la superficie.

Por convención se tiende a considerar una superficie como no mojable al tener un ángulo mayor a  $90^\circ$  y mojable siendo este menor a  $90^\circ$ :

En el caso del presente trabajo, si se analizaran las rocas por este método sería de suma importancia lograr que el ángulo formado entre los líquidos de referencia sea mayor a noventa grados. Lo que indicaría que la energía de cohesión superó a la adhesión en la superficie de las rocas y la energía libre de la superficie de las rocas ha sido disminuida después del tratamiento con los tensoactivos.

Sin embargo, esta técnica se ve directamente afectada por la histéresis de la superficie de sólidos heterogéneos, lo que se traduce en una desviación del ángulo de contacto.





### III PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La alta energía de la superficie de la roca de yacimiento y las interacciones intermoleculares que esta presenta al estar en contacto con el hidrocarburo, dificultan la explotación de yacimientos maduros por medio de la recuperación terciaria.

Por esta razón surge la necesidad de estudiar dichas interacciones intermoleculares y encontrar una solución para su abatimiento por medio de los fenómenos de superficie, la termodinámica molecular y la recuperación terciaria por el método de inyección de tensoactivos.

### IV OBJETIVOS

#### *El objetivo principal*

Demostrar que el modelo matemático desarrollado en el proyecto basado en las teorías de *F.M. Fowkes* y *Van Oss* acoplado a la técnica de Cromatografía de Gases Inversa (IGC), proporciona una forma conveniente de evaluar las componentes de la energía libre de la superficie de sólidos heterogéneos a partir de la medición de la Presión de equilibrio en la superficie ( $\pi_e$ ).

#### *Objetivos particulares*

- Analizar el cambio de la energía libre de la superficie de la roca, antes y después del tratamiento con tensoactivos.





- Obtener la componente de dispersión y las componentes polares (ácido-base) de la energía libre total de la superficie de la roca de yacimiento.
- Realizar una recomendación del uso de los tensoactivos usados con base en los datos obtenidos.
- Demostrar la asimetría de las componentes polares de la energía libre de la superficie de la roca.

## V HIPÓTESIS

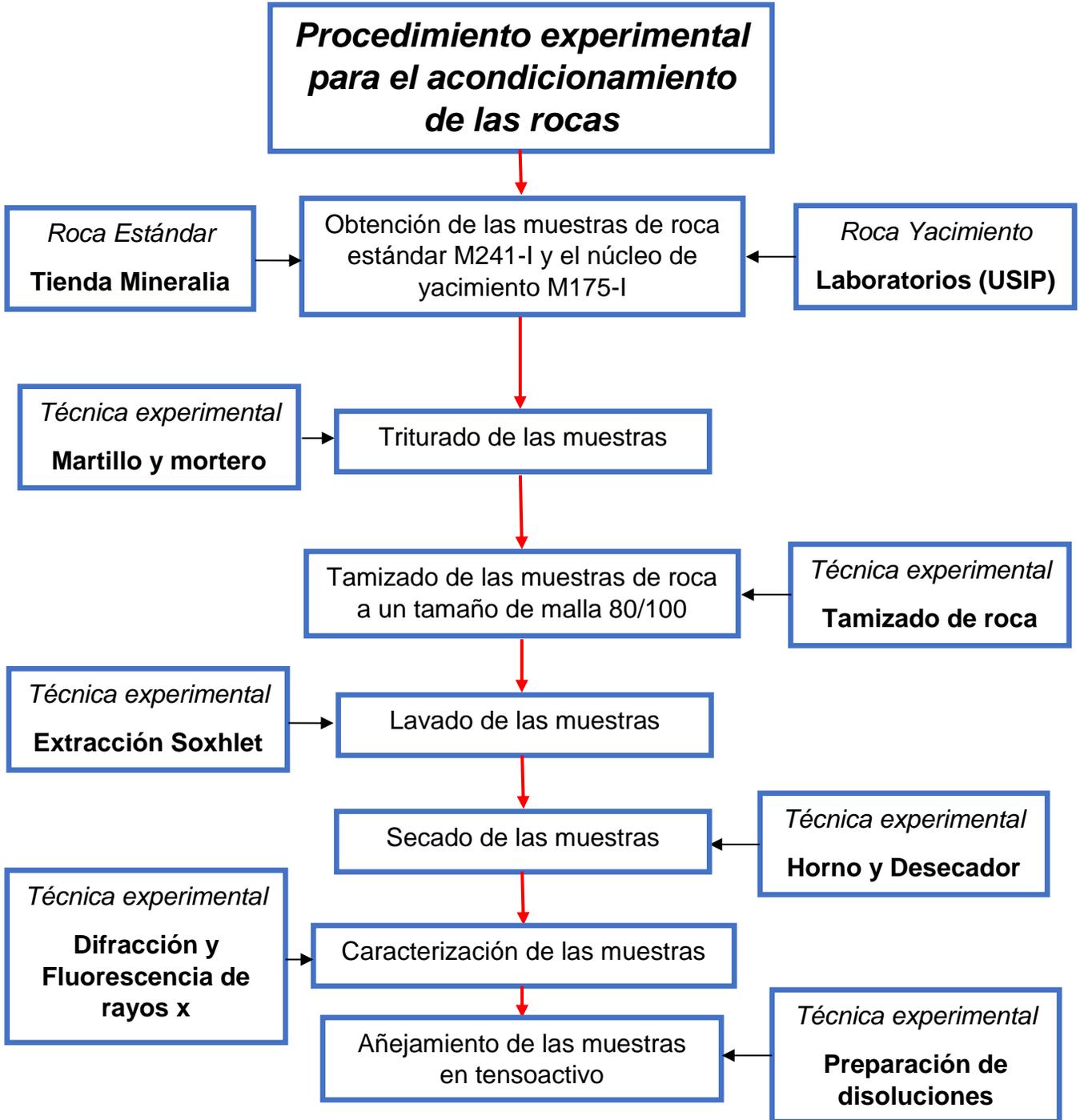
La combinación de los modelos de la interface de *F.M. Fowkes*, *Van Oss* y el modelo matemático propuesto en el trabajo apoyados por la técnica de Cromatografía de Gases Inversa y la teoría de *J.Schult*, son una buena aproximación para definir la energía libre de la superficie de sólidos y la modificación de la misma al añejar las rocas en tensoactivos por un periodo mínimo de 30 días.





## VI METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### *Procedimiento experimental para el acondicionamiento de las rocas*



*Figura 6: Procedimiento experimental para el acondicionamiento de las rocas*





### *Caracterización de la roca por medio de Fluorescencia y Difracción de rayos x*

En el proyecto se utilizaron dos tipos de rocas, una de ellas se identifica como (M175-1) proveniente del yacimiento mexicano de Poza rica, la segunda roca que se encuentra identificada como (M241-1) fue adquirida en las tiendas de “Mineralia” como Calcita ( $\text{CaCo}_3$ ).

#### Análisis de la composición Química de la roca.

La roca de Yacimiento M175-1 se envió a los laboratorios de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Para que se le realizaran análisis de Fluorescencia de rayos X y Difracción de rayos X. Los resultados se presentan en la figura 7 y 8.

#### Fluorescencia de rayos x

El análisis arroja que la composición de la roca de yacimiento está constituida en su mayoría por Óxido de Calcio y Óxido de Magnesio Figura (7), lo que favorece la experimentación, debido a que los suelos donde se encuentran los yacimientos de hidrocarburos de México, son ricos en Calcita y Dolomita.



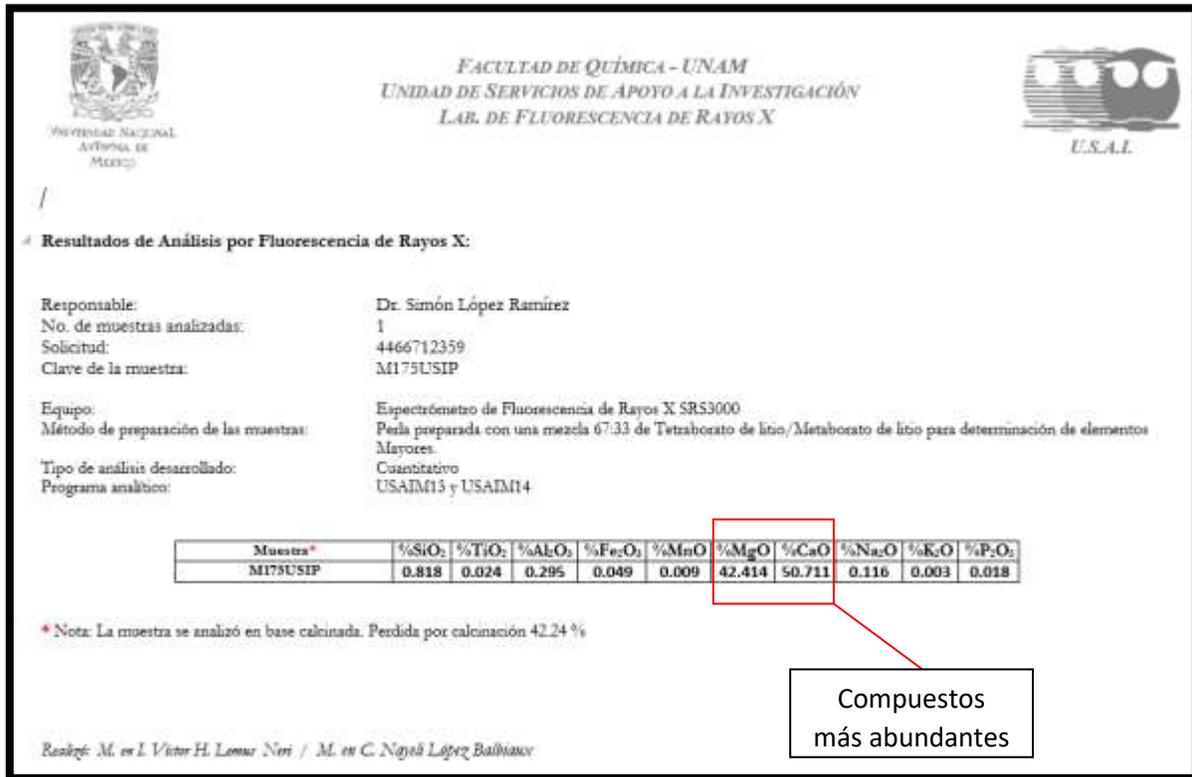
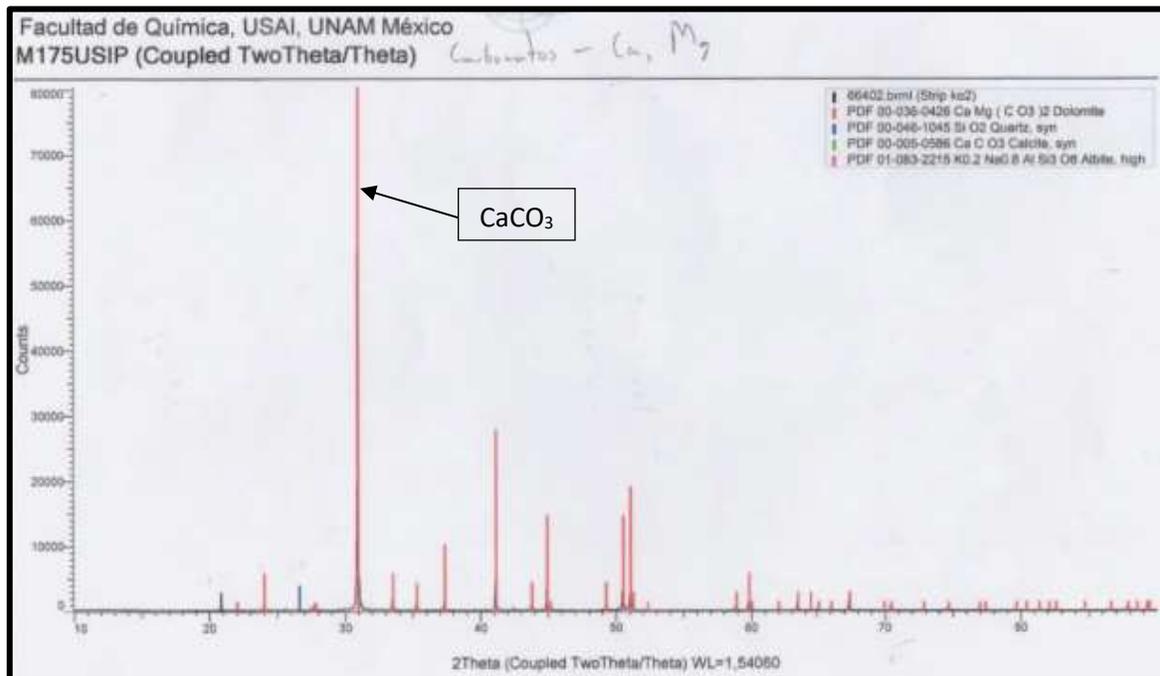


Figura 7. Análisis de roca M175-1 por Fluorescencia de Rayos X

### Difracción de Rayos X

Este análisis comprueba la abundancia de calcita (CaCO<sub>3</sub>) en la muestra de estudio Figura (8), permitiéndonos avanzar con confianza y firmeza en la obtención de datos experimentales, que se aproximen a las condiciones de los pozos petroleros en México.





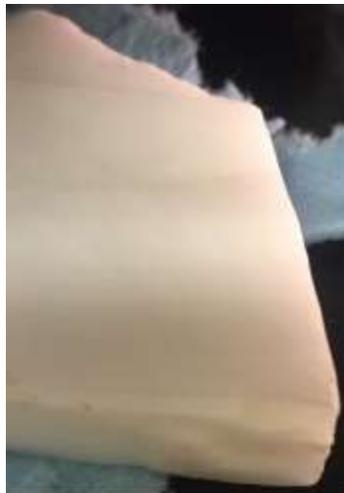
**Figura 8.** Análisis de roca M175-1 por Difracción de Rayos X

Derivado de los resultados obtenidos en los análisis de Fluorescencia y Difracción de Rayos X de la muestra M175-1, se decidió utilizar Calcita como roca estándar para validar el método experimental, ya que la roca de yacimiento es rica en su composición de este mineral. Cabe mencionar que no se conoce la cara cristalina del mineral que energéticamente se está evaluando. En la Figura (9) se puede apreciar a la muestra M175-1 y en la Figura (10) se observa la muestra M241-1.





**Figura 9.** Roca de yacimiento M175-1

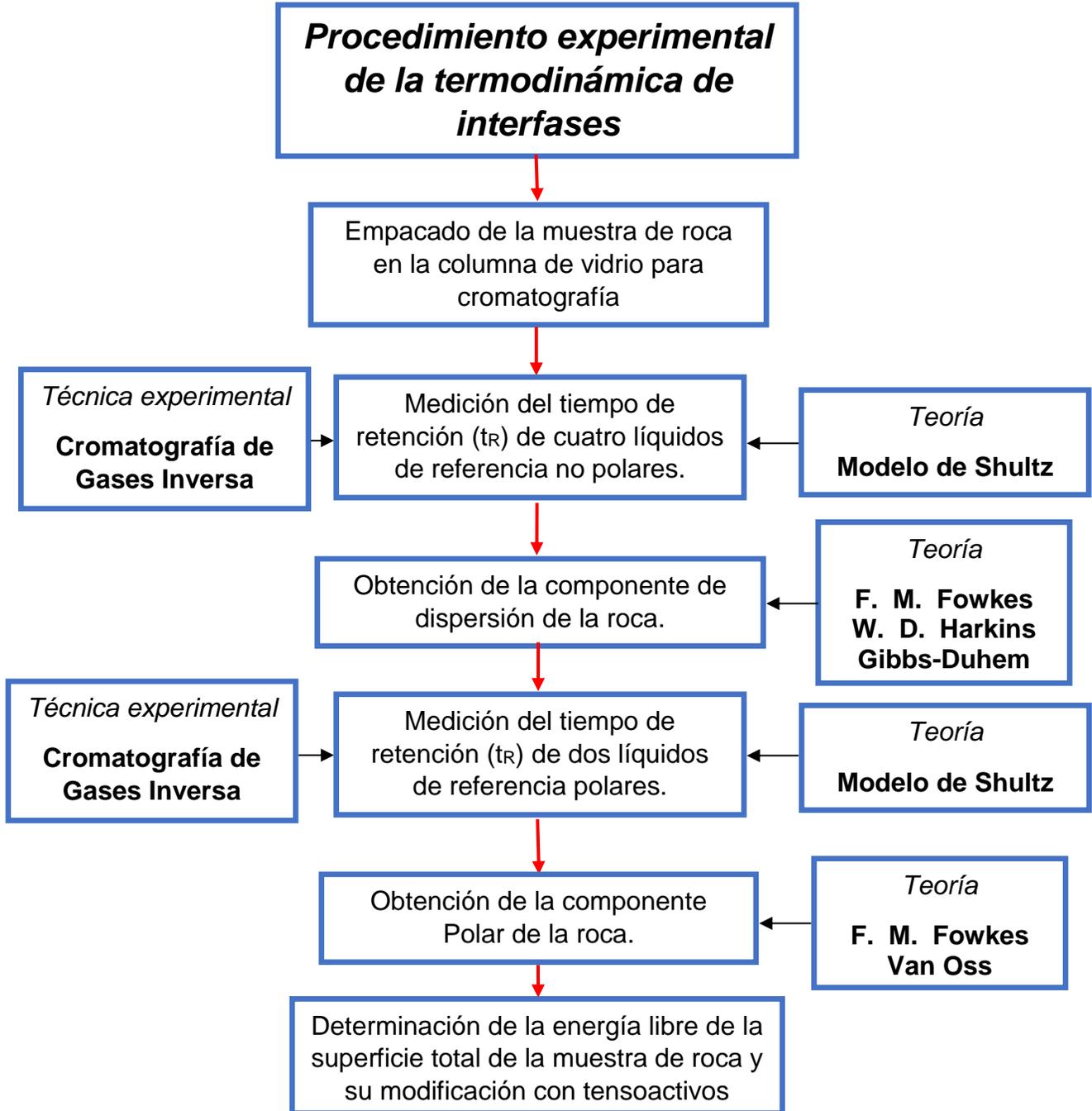


**Figura 10.** Roca estándar M241-1





*Termodinámica de Interfases aplicado a la Cromatografía de Gases Inversa*



*Figura 11. Procedimiento experimental de la termodinámica de interfases*





### *Cromatografía de Gases Inversa*

Diseñamos y acondicionamos el método de Cromatografía de Gases Inversa de tal manera que nos permita obtener la componente de dispersión descrita en las ecuaciones mencionadas anteriormente de la interfase.

Como parte importante del proyecto se destinaron recursos a la rehabilitación del Cromatógrafo de Gases Hewlett Packard 5890 Series II que se encuentra en el laboratorio 2B, Edificio B, Facultad de Química. Resultado de la colaboración con el departamento de Química Orgánica.

La rehabilitación del cromatógrafo tuvo como objetivo el acondicionamiento de las instalaciones eléctricas y tubería de gas necesaria para su funcionamiento, la compra de tres cilindros de gas ( $N_2$ , He y Aire), así como la modificación de la entrada del inyector del equipo para el uso de columnas de vidrio de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de diámetro exterior que son de especial interés para la caracterización de sólidos, el procedimiento de rehabilitación se explica con detalle en el **Apéndice D**.

El método de Cromatografía de Gases Inversa consiste en inyectar en el cromatógrafo por lo menos cuatro líquidos de referencia con propiedades fisicoquímicas conocidas, estos líquidos se gasificarán en la cámara del inyector y serán arrastrados hacia el interior de la columna de vidrio empacada con un sólido de alta energía (roca de yacimiento o roca estándar), por el flujo del gas acarreador a condiciones de presión y temperatura controladas.



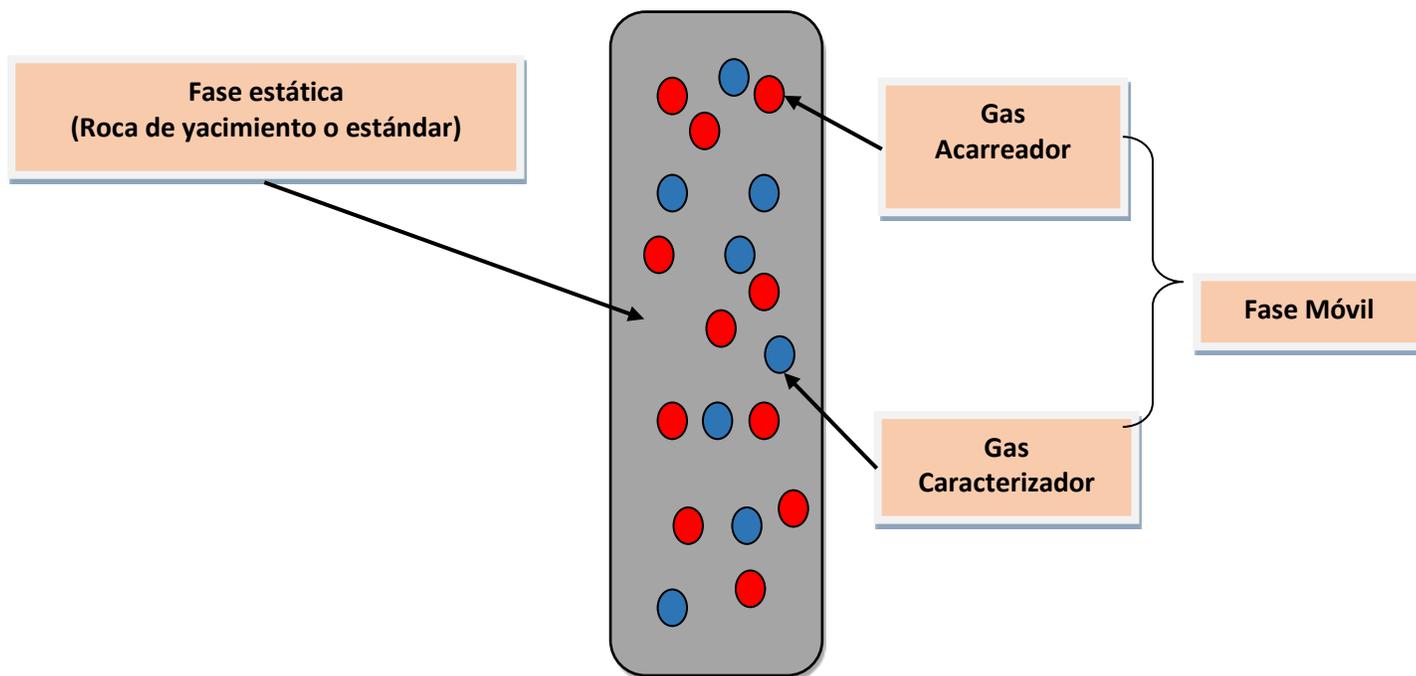


Para empacar adecuadamente la columna de vidrio con el sólido de interés es necesario un tamaño de partícula promedio conocido y conveniente, para ello se muele la roca y se somete a un proceso de tamizado hasta lograr un tamaño de partícula que se encuentre entre las mallas 80-100, dicho proceso se encuentra descrito con detalle en el **Apéndice A**. Este tamaño de partícula nos permitirá disminuir las caídas de presión y mantener un flujo constante de ambos gases (gas acarreador y gas caracterizador), dentro de la columna de vidrio del cromatógrafo y conseguir un lecho uniforme.

Para el caso de los líquidos de referencia analizados y seleccionados de la bibliografía consultada se conoce la componente de dispersión ( $\sigma_L^d$ ) de cada uno de ellos para calcular la componente de dispersión del sólido ( $\sigma_s^d$ ) como se menciona en la teoría de *F.M. Fowkes*. Estos líquidos se gasificarán y adsorberán en la muestra de roca que se encuentra empacada a lo largo de la columna de vidrio.

Por lo tanto, el sistema está compuesto por una fase estática y una fase móvil como se muestra en la Figura (12). El volumen de retención del sistema dependerá del tiempo de retención de cada líquido de referencia, ya que cada uno interactúa de una forma distinta con el empaque debido a las propiedades fisicoquímicas que lo caracterizan, una de ellas es la magnitud de las componentes de dispersión de cada especie.





**Figura 12.** Sistema de estudio

Como se puede apreciar en la Figura (12), el gas acarreador (círculos rojos) pasa por la columna de vidrio que se encuentra empacada con la roca de interés, sirviendo como vehículo para el gas caracterizador (círculos azules), ya que este último al pasar a lo largo de la columna de vidrio tendrá interacción molecular con la fase estática, lo que resulta en un tiempo de retención ( $t_R$ ) característico para cada gas. Dicho tiempo es consecuencia de las interacciones moleculares que se presenta entre el líquido de referencia y la fase estática (Roca de yacimiento), según la interacción o atracción molecular que se lleve a cabo, aumentará o disminuirá dicho tiempo. Al final del análisis se obtiene un cromatograma donde se puede apreciar el tiempo de retención.





El Cromatógrafo de Gases Hewlett Packar 5890 Serie II que fue utilizado para los análisis del proyecto se puede ver en la Figura (13).



**Figura 13.** Cromatógrafo de Gases Hewlett Packar 5890 Serie II

El proceso experimental inicia al hacer pasar un flujo constante del gas acarreador a través del regulador de flujo, inyector y medidor de flujo que se ubican antes de la columna de vidrio que se encuentra instalada en el horno del cromatógrafo. Posteriormente se introduce el líquido de referencia al inyector para que se gasifique, se introduzca en la columna, se adsorba y desorba en la fase estática que se encuentra empacada en la columna de vidrio.

Transcurrido el tiempo de retención característico de cada líquido de referencia a consecuencia de la interacción molecular que tenga con la roca de yacimiento, pasará por un detector FID y finalmente por el procesador para obtener el cromatograma del comportamiento del sistema como se muestra en la Figura (14).





Este procedimiento se debe repetir por lo menos con cuatro líquidos de referencia con propiedades únicamente dispersivas ejemplo de ellos se muestran en la Tabla (4), para obtener la componente de dispersión del sólido de interés.

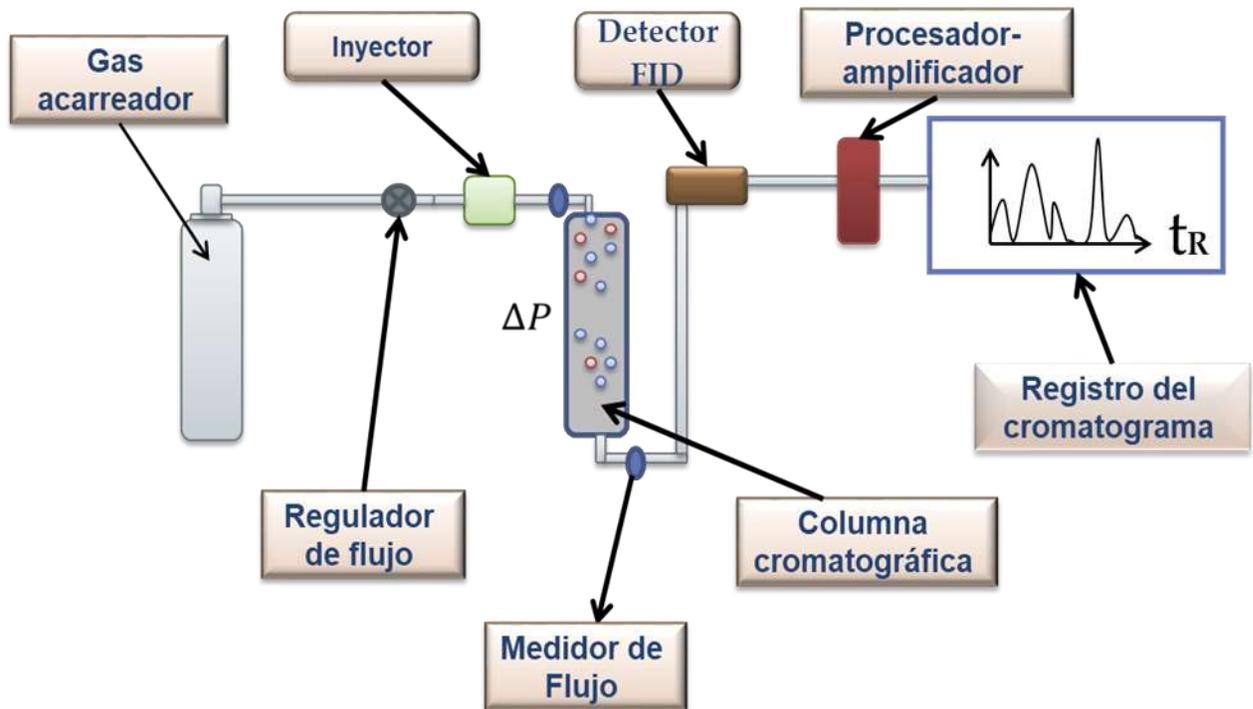


Figura 14. Descripción del método de cromatografía de gases inversa

Tabla 4. Líquidos de referencia usados para evaluar la componente de Dispersión

Dispersivos	P. E. (°C)	Dispersión (mJ/m <sup>2</sup> )
<i>n</i> -Pentano	36	15.5
<i>n</i> -Hexano	68.7	17.9
<i>n</i> -Heptano	98.5	20.2
<i>n</i> -Decano	174.1	23.4
Ciclohexano	80.7	24.7

\*F.M. Fowkes., (1964) "Attractive Forces at Interfaces", Industrial and Engineering Chemistry, 56 (12), pp. 40-52.

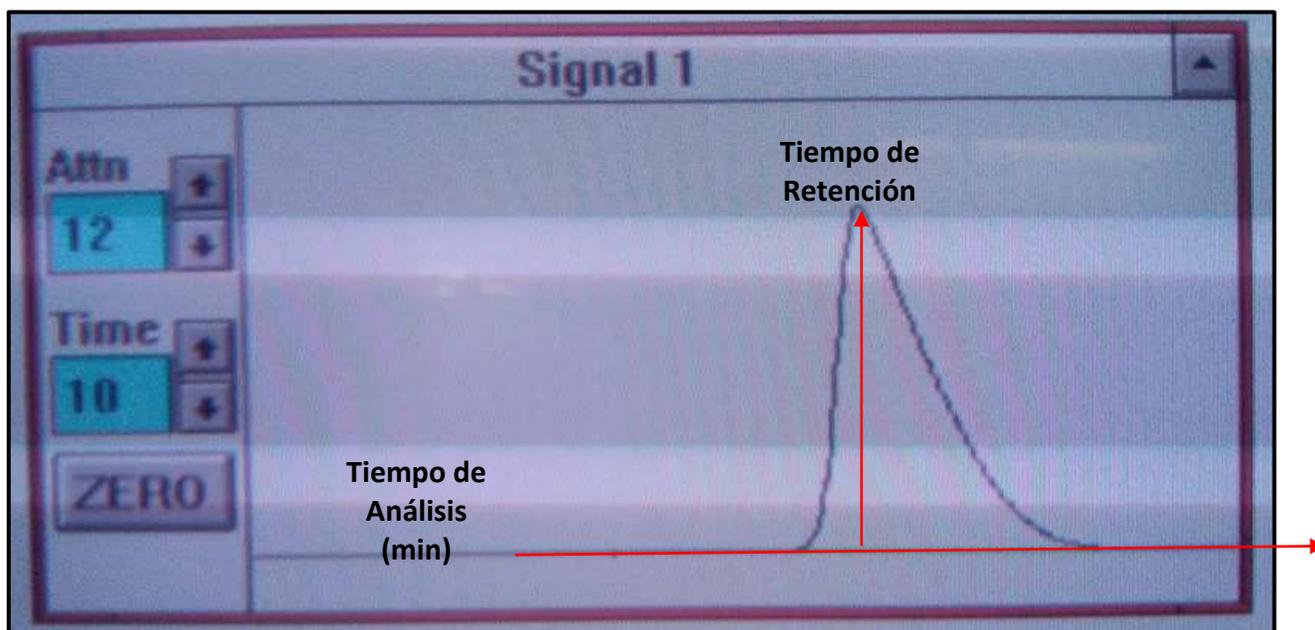




Una vez obtenidos los cromatogramas del comportamiento del sistema es posible obtener el tiempo de retención de cada líquido de referencia, posteriormente determinar el volumen de retención ( $V_n$ ) característico del sistema gas/roca usando el modelo de ecuaciones de *J. Schultz*<sup>(4)</sup>, para finalmente graficar **el término ( $RT \ln V_n$ ) en la ordenada y ( $2Na \sqrt{\gamma_g^d}$ ) en la abscisa**, para cada uno de los cuatro líquidos de referencia, y obtener **la pendiente ( $\sqrt{\gamma_s^d}$ )** de la recta que representa la componente de dispersión del sólido como se observa en la figura (2) discutida anteriormente.

En la Figura (15) se puede observar un ejemplo de la señal que arroja el cromatógrafo una vez que la muestra de uno de los líquidos de referencia llega al detector del equipo después de ser inyectada y recorrer la columna de vidrio interactuando con el empaque. Es importante que los picos de cada señal se encuentren bien definidos para asegurar que el tiempo de retención que se está evaluando es representativo.



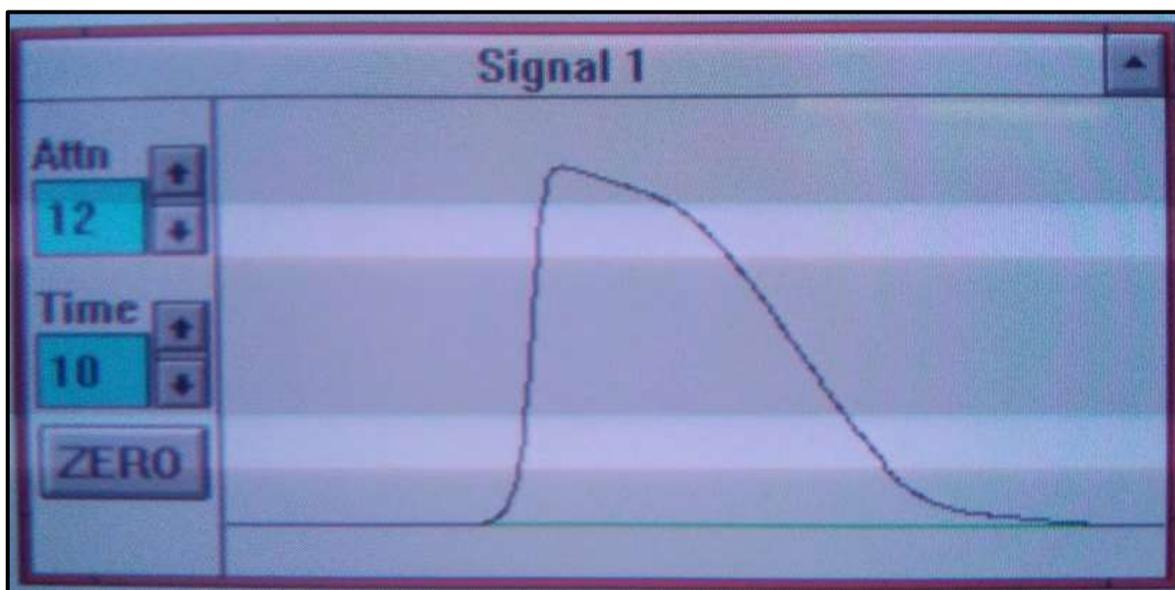


**Figura 15.** Señal del Cromatógrafo de Gases Hewllet Packar 5890 Serie II

En la Figura (15) se observa la señal que arroja el cromatógrafo donde el eje X representa el tiempo transcurrido del análisis (tiempo de retención), dicho tiempo se mide en la cresta de la curva.

Si los picos de las señales no se encuentran definidos como se aprecia en la Figura (16), es muy probable que se presenten debido a un mal empaque de la columna, que la muestra se encuentre contaminada, que la temperatura de la columna se encuentre por debajo de la temperatura de ebullición de la muestra y provoque la condensación de esta, o la inyección se realizó demasiado lento.





**Figura 16.** Señal errónea del cromatógrafo para evaluar el tiempo de retención

Una vez que se termina el análisis de la muestra inyectada en la pantalla del equipo se mostrara un reporte de resultados. En este se puede apreciar el tiempo de retención, el porcentaje de área, la altura del pico, el área de la curva y el número de muestras detectadas por el equipo. Este último dato es muy importante ya que nos ayuda a verificar la pureza de los líquidos de referencia.

Ejemplo del reporte del Cromatógrafo de Gases Hewlett Packar 5890 Serie II se puede observar en la Figura (17).



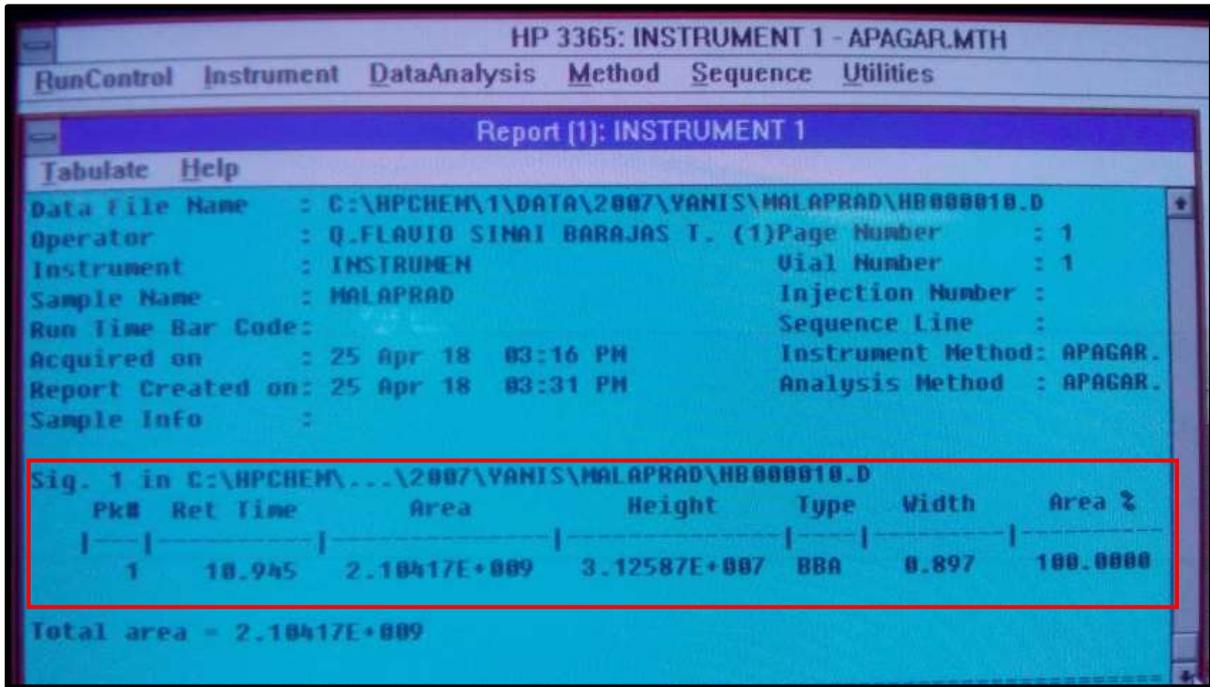


Figura 17. Reporte de análisis de Cromatógrafo de Gases Hewlett Packar 5890 Serie II

Al final de cada determinación es necesario permitir que el equipo se estabilice, esto sucede cuando la línea base ya no presenta ruido, en ese momento se puede iniciar la siguiente inyección. De esta manera se obtienen el tiempo de retención de cada muestra que permite evaluar la componente dispersión por medio de la ecuación de *J. Schultz* de la roca de yacimiento y roca estándar.

El procedimiento es el mismo para obtener las componentes ácido-base por medio del modelo matemático desarrollado, solo hay que realizar la inyección de por lo menos **dos líquidos de referencia con componentes de dispersión y polares conocidas y resolver el modelo matemático propuesto en el proyecto.**





## VII ANÁLISIS Y RESULTADOS

### *Análisis de las componentes de dispersión de las rocas*

Haciendo uso de las teorías de la interfase y la ecuación *J. Schultz* para analizar los tiempos de retención obtenidos de la técnica de cromatografía de gases inversa, se graficaron los resultados obtenidos para la roca de yacimiento y la roca estándar, se obtuvo la pendiente de la recta de ambos sistemas y la componente de dispersión de cada una de las rocas.

En la Figura (18) se puede apreciar el comportamiento del tiempo de retención de los líquidos con propiedades dispersivas utilizados en el análisis de la roca de yacimiento sin añejar en tensoactivo y en la figura (19) el análisis de la Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) roca estándar sin añejar en tensoactivos.

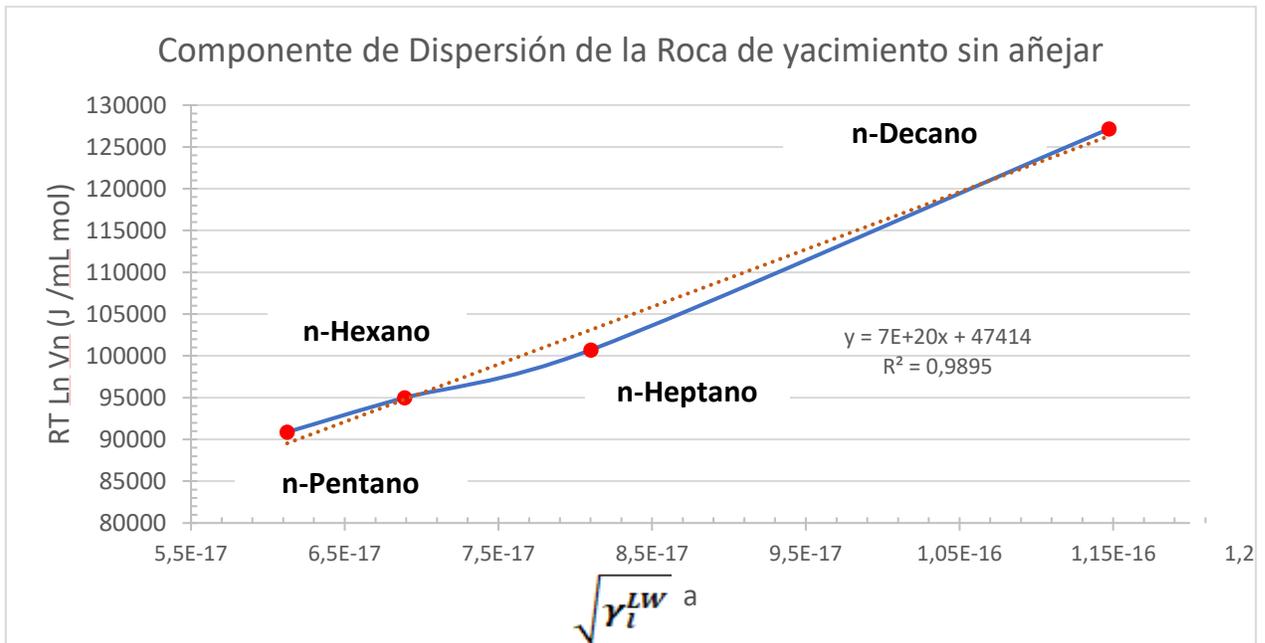


Figura 18. Comportamiento de los líquidos de referencia en la roca de yacimiento sin añejar en tensoactivos





Como se observa en la Figura (15) el comportamiento de los líquidos de referencia n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano y n-Decano usados para obtener la componente de dispersión de la roca de yacimiento sin añejar en tensoactivos, poseen una tendencia lineal, la unión de sus puntos forman casi una línea recta con pendiente positiva que va del n-Pentano al n-Decano.

Por otro lado, la figura (19) representa el comportamiento de los mismos líquidos de referencia utilizados para evaluar la roca estándar sin añejar. El comportamiento de los líquidos, para el caso de la roca estándar también forman una línea recta con pendiente positiva, está pendiente es similar a la roca de yacimiento sin añejar.

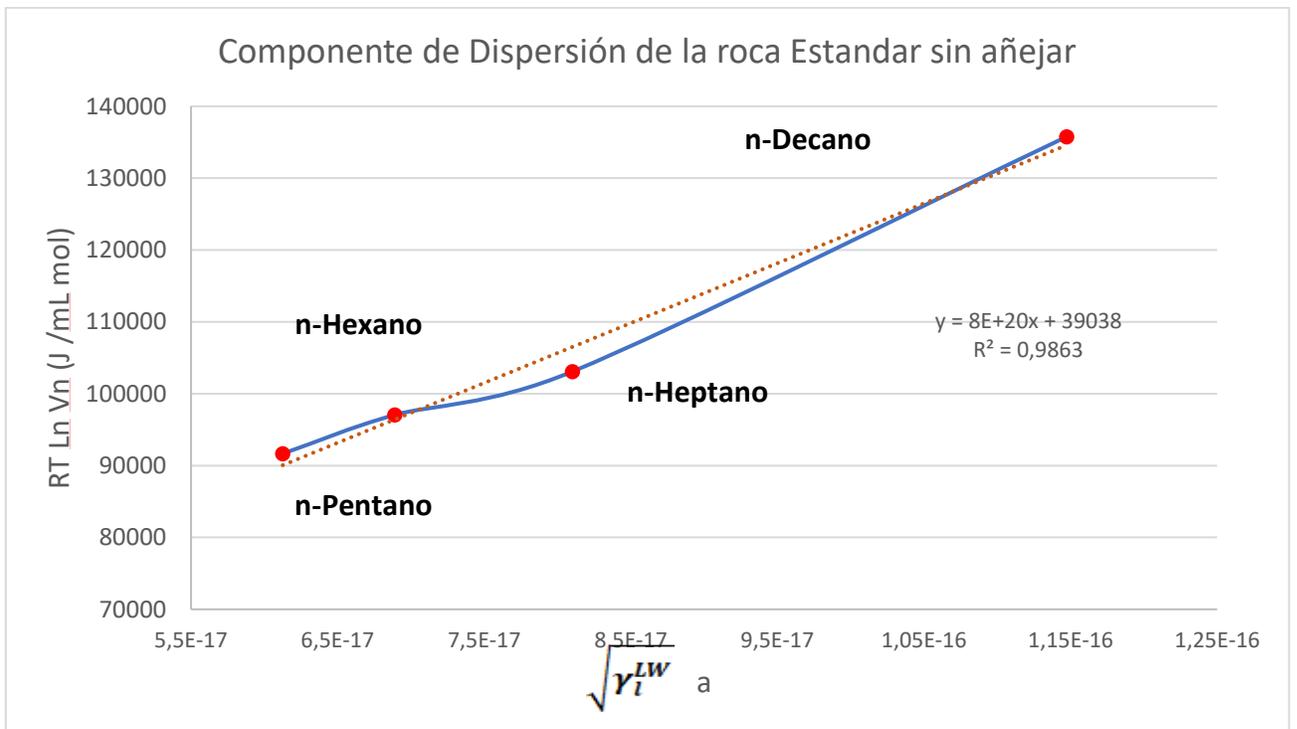


Figura 19. Comportamiento de los líquidos de referencia en la roca estándar sin añejar





Este comportamiento nos permite observar la similitud de la composición del mineral que predomina en las muestras de ambas rocas, además de presentar una tendencia predecible y lineal en las componentes de dispersión.

En la tabla (5) se reportan los tiempos de retención de los líquidos de referencia utilizados para evaluar la componente de dispersión de la roca estándar sin añejar en tensoactivos.

**Tabla 5.** Tiempo de retención de la roca **estándar** sin añejar

Líquido de referencia	Tiempo de Retención (min)
n-Pentano	12,785
n-Hexano	12,983
n-Heptano	13,204
n-Decano	14,402

Se puede observar que el comportamiento de los líquidos de referencia está estrechamente relacionado con el tamaño de la molécula y las interacciones intermoleculares presentes. Siendo el n-Pentano el líquido de referencia con menor tiempo de retención y el n-Decano el que tiene mayor tiempo de retención.

Una vez que la roca estándar se añejo en una disolución de 100g a 0.2% de tensoactivo en agua desionizada se mantiene a condiciones de temperatura controladas de 25°C a 28°C dejando en reposo durante 30 días.

En la tabla (6) se pueden observar los tiempos de retención obtenidos para cada líquido de referencia después de realizar el procedimiento de cromatografía de gases inversa la roca **estándar** añejada en **Q682-1** y **Q685-1**.





**Tabla 6.** Tiempo de retención de la roca **estándar** añejada en Q682-1

Líquido de referencia	Tiempo de Retención (min)
n-Pentano	7,597
n-Hexano	7,846
n-Heptano	8,012
n-Decano	8,734

**Tabla 7.** Tiempo de retención de la roca **estándar** añejada en Q685-1

Líquido de referencia	Tiempo de Retención (min)
n-Pentano	4,689
n-Hexano	4,983
n-Heptano	5,128
n-Decano	5,839

En la tabla (6) y (7) se observan los tiempos de retención que se obtuvieron en el análisis de IGC después de añejar la roca estándar en un periodo de treinta días en una disolución al 0.2% de tensioactivo Q682-1 y Q685-1 con agua desionizada.

El tensioactivo Q682-1 logro una disminución considerable del tiempo de retención de los líquidos de referencia, por lo que la componente de dispersión de la roca disminuye.

Por otro lado, el tensioactivo Q685-1 disminuye más del 60% del tiempo de retención de los líquidos de referencia, por tal motivo es el tensioactivo que mejor rendimiento presenta al disminuir la componente de dispersión de la roca.





Los resultados del tiempo de retención antes discutidos, favorecen la teoría de la interfase, ya que se logra obtener una disminución en la componente de dispersión y disminuir la energía libre total de la superficie de la roca.

El mismo procedimiento utilizado para evaluar la roca estándar añejada y sin añejar en tensoactivos, se utilizó para evaluar la roca de yacimiento añejada y sin añejar en tensoactivos, obteniendo los valores de tiempo de retención de cada líquido de referencia que se muestran en la tabla (8).

**Tabla 8.** Tiempo de retención de la roca de **yacimiento** sin añejar

Líquido de referencia	Tiempo de Retención (min)
n-Pentano	10,658
n-Hexano	10,798
n-Heptano	10,945
n-Decano	11,894

Al realizar el análisis de la roca de yacimiento y comparar los resultados del tiempo de retención de la roca estándar obtenidos con anterioridad, es clara la cercanía en los resultados debido a la composición similar de las rocas. El tiempo de retención de los líquidos de referencia de la roca estándar antes de añejar en tensoactivo es muy similar a los obtenidos con la roca de yacimiento sin añejar, tal diferencia al escalar el proyecto en el yacimiento representa un 10 % de la componente de dispersión, por lo tanto, es posible que los minerales que acompañan al  $\text{CaCO}_3$  en la roca analizada no representen una desviación importante en los resultados en el proceso industrial de extracción de hidrocarburos.





Una vez que se analizó la roca de yacimiento sin añejar se continuo con el análisis de la roca de yacimiento añejada en el tensoactivo **Q682-1** y **Q685-1**. Los resultados del tiempo de retención obtenidos para ambos casos se pueden observar en la tabla (9) y (10) respectivamente.

**Tabla 9.** Tiempo de retención de la roca de **yacimiento** añejada en Q682-1

Líquido de referencia	Tiempo de Retención (min)
n-Pentano	9,375
n-Hexano	9,641
n-Heptano	9,896
n-Decano	10,078

**Tabla 10.** Tiempo de retención de la roca de **yacimiento** añejada en Q685-1

Líquido de referencia	Tiempo de Retención (min)
n-Pentano	8,598
n-Hexano	8,937
n-Heptano	9,156
n-Decano	9,739

La roca de yacimiento añejada presenta un comportamiento similar, disminuye con la misma tendencia que la componente de dispersión de la roca estándar añejada con los tensoactivo Q682-1 y Q685-1

El tensoactivo que disminuye considerablemente los tiempos de retención de los líquidos de referencia, una vez más es el tensoactivo Q685-1 los resultados se pueden observar en la tabla (10).





### *Componentes polares y energía libre de la superficie total de las rocas*

Como resultado de los análisis de la roca de yacimiento y roca estándar en condiciones de añejamiento y sin añejar, por el método de Cromatografía de Gases Inversa y el uso del modelo de ecuaciones desarrollado de la interfase, se evalúan las componentes de dispersión y polares de las mismas, para obtener la energía libre de la superficie total de la roca.

Para el caso de las componentes polares de la energía libre de la superficie de la roca estándar y la roca de yacimiento, se repitió el procedimiento de IGC para dos líquidos de referencia con propiedades polares conocidas. Los resultados del tiempo de retención de cada roca obtenidos con estos líquidos fueron utilizados en el modelo matemático desarrollado como parte medular del proyecto.

Resuelto el modelo matemático es posible obtener las componentes polares y energía libre de la superficie de ambas rocas añejadas y sin añejar en tensoactivos.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla (11).





**Tabla 11.** Resultados obtenidos con la técnica de IGC

<b>Componentes de le Energía Libre de la Superficie por IGC</b>						
Roca	Roca Estándar			Roca de yacimiento		
	Sin añejar	Añejada		Sin añejar	Añejada	
Componente	ME29	Q682-1	Q685-1	ME29	Q682-1	Q685-1
$\gamma_S^{LW}$	28.8100	4.7352	0.5967	24.1061	7.4372	3.9431
$\gamma_S^+$	0.4774	0.0293	0.0234	0.0345	1.4732	0.0005
$\gamma_S^-$	2.9466	0.4558	0.1600	0.9543	5.9466	1.3954
$\gamma_S^{AB}$	2.3742	0.3987	0.0980	0.2954	4.5372	0.1830
$\gamma_S^{TOTAL}$	31.1842	5.1339	0.6947	24.4015	11.9744	4.1261

Los datos reportados en la tabla 11. Se encuentran en la unidad de medida (mN/m) para cada componente de la energía libre total de la superficie.

Los resultados que se obtienen de la componente de dispersión de la roca de yacimiento y la roca estándar *sin añejar son muy similares*, ya que ambas rocas están constituidas en su mayoría por carbonato de calcio. **La diferencia se atribuye a la morfología de las mismas** y los minerales que se encuentran presentes en ellas como el Silicio, Hierro y Magnesio que se observaron en los análisis de Fluorescencia y Difracción de rayos X.

Por otro lado, las componentes polares no presentan una tendencia lineal, siendo mayores las componentes polares de la roca estándar que la roca de yacimiento,





sin embargo, se puede ver claramente la independencia de las interacciones moleculares presentes en la interfase del sistema, ya que la componente de dispersión de ambas rocas presenta una tendencia lineal.

Es claro que las componentes polares no presentan un comportamiento simétrico y predecible, debido a la complejidad de las interacciones moleculares ácido-base, puentes de hidrógeno y la heterogeneidad de la roca que no permiten que se manifiesten con facilidad. Por lo tanto, con estos resultados se corrobora la propuesta de la “**asimetría de las componentes polares**” de la energía libre de la superficie.

Como resultado de los análisis a la roca de yacimiento y roca estándar añejadas con el tensoactivo Q681-1 y Q685-1, se obtienen avances importantes en cuanto a la disminución de las componentes polares y de dispersión de ambas rocas.

La energía libre total de la superficie de la roca añejada con Q681-1 y Q685-1, indica que el segundo tensoactivo presenta un rendimiento mayor en cuanto a la disminución de las componentes de la energía libre total de la superficie, esto asegura que el hidrocarburo que se encuentra embebido en la roca podrá ser liberado, fluir hacia el yacimiento y se facilitara su extracción.





## VIII CONCLUSIONES

### *Conclusiones*

La energía superficial total de un sólido ( $\sigma_s$ ) se puede estimar por medio de la técnica de cromatografía de gases inversa, determinando su Presión de Equilibrio ( $\pi_e$ ) y calculando la componente de dispersión de la superficie propuesta en las ecuaciones de *F. M. Fowkes-W. D. Harkins*, para gases no polares.

La energía libre de la superficie de un sólido se encuentra definida por la **aditividad** de la componente de dispersión y la componente polar, como lo planteó *F. M. Fowkes* en 1964, dando pie y aceptación al modelo de *Van Oss* quien fortalece dicha teoría agregando el concepto de **asimetría** de la componente polar, además de la existencia de las interacciones AB y puente de hidrógeno que se encuentran presentes en la superficie de la roca.

Las componentes polares de la energía superficial de la roca se pueden evaluar con el modelo de *Van Oss*, apoyado de la componente de dispersión conocida del sólido y los valores de la componente de dispersión y polar del fluido de referencia. Usando las ecuaciones de las teorías de *F. M. Fowkes*, *W. D. Harkins*, *Van Oss* y *J. Schultz*, repitiendo el experimento para dos fluidos de referencia distintos y una superficie sólida.

La técnica de cromatografía de gases inversa en columna empacada que si bien es una técnica utilizada ya hace muchos años, es confiable para obtener valores de energía superficial total de sólidos apoyada de los modelos de la interfase discutidos





en el proyecto, esta combinación la convierte en una técnica experimental con un amplio potencial de uso en las distintas áreas de aplicación química. La técnica de IGC puede ser usada para el estudio de pigmentos y resinas en la industria de los Polímeros, así como el análisis y caracterización de polvos para la industria alimenticia y farmacéutica.

El proyecto alcanzó el objetivo de modelar una alternativa distinta a las convencionales, basada en las teorías intermoleculares de los autores principales citados en el proyecto, desarrollando un modelo matemático capaz de modelar el comportamiento de las interacciones moleculares en la superficie de sólidos heterogéneos y medir cuantitativamente el cambio de la energía libre total de la superficie.

El tensoactivo Q685-1 es el que presenta mejor rendimiento en la disminución de la energía libre total de la superficie de la roca de yacimiento y la roca estándar. Disminuyó la componente de dispersión de  $\gamma_S^{LW} = 28.81 \text{ mN/m}$  a  $\gamma_S^{LW} = 0.5967 \text{ mN/m}$  para el caso de la roca estándar y de  $\gamma_S^{LW} = 24.1061 \text{ mN/m}$  a  $\gamma_S^{LW} = 3.9431 \text{ mN/m}$  para la roca de yacimiento. En el caso de la energía libre total de la superficie, el tensoactivo Q685-1 fue capaz de disminuir de  $\gamma_S^T = 31.1842 \text{ mN/m}$  a  $\gamma_S^T = 0.6947 \text{ mN/m}$  para el caso de la roca estándar y de  $\gamma_S^{LW} = 24.4015 \text{ mN/m}$  a  $\gamma_S^{LW} = 4.1261 \text{ mN/m}$  para la roca de yacimiento.

Por lo que se deduce que el tensoactivo **Q685-1** es capaz de impedir las interacciones moleculares que se presentan entre los líquidos de referencia y las





rocas analizadas, lo que nos permite asegurar que dicho tensoactivo es viable para solucionar el taponamiento en los yacimientos de gas y condensado de hidrocarburos, ya que este se introducirá en la roca y romperá la interfase que existe entre el **hidrocarburo-roca**, formando una interfase nueva **tensoactivo-roca** que permitirá liberar el hidrocarburo que se encuentra embebido en los poros de la misma facilitando su extracción.

La técnica de Cromatografía de Gases Inversa tiene un gran potencial para determinar la energía libre de la superficie de sólidos heterogéneos y es una técnica con un amplio campo de aplicación en la industria Química, Farmacéutica y Alimenticia, que ha recobrado importancia en los últimos años debido a la información que proporciona en el Desarrollo e Innovación de nuevos productos.





## IX REFERENCIAS

- I. F.M. Fowkes.(1964) *“Attractive Forces at Interfaces”*, Industrial and Engineering Chemistry, 56 (12), pp. 40-52.
- II. Harkins, W.D., (1952) *“Physical Chemistry of surface film”*, Reinhold, N.Y.,
- III. Carel J. Van Oss., (2006), *“Interfacial Force in Aqueous Media”*, Segunda Edición, (4), PP.25-50
- IV. J. Schultz., L. Lavielle., C.Martin., (1987), *“The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites”*, J. Adhesion,23,pp.45-60.
- V. Van Oss C.J., Chaudrhury M.K., Good R.J., (1987), *“Monopolar Surfaces, Advances in colloid and Interface Science”*, 28, pp. 35-64.
- VI. F.M. Fowkes, (1963), *“Additivity of Intermolecular Force at Interfaces, Determination of the Contribution to Surface and Interfacial Tension of Dispersion Forces in Various Liquids”*, Journal of Physical Chemistry, 67 (12), pp. 2538-2541.
- VII. F.M. Fowkes, (1962), *Determination of Interfacial Tensions, Contact Angles, and Dispersion Forces in Surfaces by Assuming Adittivity of Intermolecular Interactions in Surfaces*, Journal of Physical Chemistry, 66 (22), pp. 382.





- VIII. Andrew J. Milling., (1999), "*Principles Techniques and Applications*", Surface Characterization Methods, Surfactant science series, (87), pp. 14-19.
- IX. F.M. Fowkes, (1972), "*Donor-Aceptor Interactions at Interfaces*", Journal of Adhesion, (4), pp. 155-159.
- X. Kash L. Mittal, (1991) "*Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology: In Honor of Professor Frederick M. Fowkes*", CRC Press.
- XI. Kash L. Mittal, (2001) "*Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology: In Honor of Professor Frederick M. Fowkes*", CRC Press. Volumen 2, pág. 299-300.
- XII. D. Myers., (1992) "*Surfactant Science and Technology*", 2nd ed., VCH Publishers, New york, Charper 2.
- XIII. Aveyard, R., Haydon, D. A., (1973) "*An Introduction to The Principles of Surface Chemistry*", Cambridge University Press, Cambridge, Carper 3,5 and 6.





- XIV. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, G. Edmundo., (1999), *“Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria”*. Prentice Hall International series, Upper Saddle River, New Jersey.
- XV. E.M.L. Castro, (2004), *“Determination of Surface Free energies of Solids and Aspect Ratio of Talc”*, Thesis submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, pp. 38-119.
- XVI. R. Ulloa, (2017), *“Análisis de la modificación de la mojabilidad mediante el cálculo de los componentes de la energía interfacial en sólidos heterogéneos utilizando sustancias químicas diversas,”* Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.
- XVII. G.A. Alzate, C.A Franco, (2006), et col, *“Evaluation of Alcohol-Based Treatments for Condensate Banking Removal”*, SPE International.
- XVIII. F. Civan, E.C. Donaldson, (1989), *“Relative Permeability from Unsteady-State Displacements with Capillary Pressure Included”*, Society of Petroleum Engineers.





- XIX. Karandish, G.R., Rahimpour, M.R., Sharifzadeh, S. Dadkah, A.A., (2015),  
“*Wettability alteration in gascondensate carbonate reservoir using anionic  
fluorinated treatment*”, Chemical Engineering Research and Design, Elsevier.
- XX. 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.





## XI GLOSARIO DE TÉRMINOS

**Cromatografía de gases inversa (IGC):** Técnica analítica útil para evaluar la energía libre de la superficie de sólidos heterogéneos, por medio de la inyección y adsorción de líquidos de referencia.

**Tensoactivo:** Sustancia química capaz de modificar la tensión interfacial de líquidos y la energía libre de la superficie de sólidos debido a las interacciones de diversas fuerzas intermoleculares de adhesión, cohesión y adsorción en la interfase. Se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos dependiendo de la composición de la cola y la cabeza de la molécula que los conforman.

**Fluidos de referencia:** Sustancias utilizadas en la determinación de la energía interfacial de sólidos por medio de la técnica de ángulo de contacto o cromatografía de gases inversa. Las cuales poseen propiedades fisicoquímicas conocidas.

**Calcita:** Mineral carbonatado compuesto por  $\text{CaCO}_3$ , magnetita  $\text{MgCO}_3$  en su mayoría y puede ser de color blanco, gris, verde o amarillo y se encuentra en forma rombohedral.

**Interfase:** Superficie entre el sólido y el líquido donde interactúan las fuerzas correspondientes a la energía libre interfacial

**Añejamiento en tensoactivo:** Tiempo que se deposita un núcleo de yacimiento petrolero o cualquier sólido heterogéneo en una disolución de agua-tensoactivo a una concentración definida y este interactúe con el sólido y modifique la energía libre de la superficie.





## XI LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Balance de fuerzas en una interfase

**Figura 2.** Representación de la interfase de F.M. Fowkes. “Attractive Forces at Interfaces”, 1964.

**Figura 3.** Linealización de la ecuación de J. Schultz para obtener la componente de dispersión

**Figura 4.** Ejemplo de tensoactivos más comunes.

**Figura 5.** Medición del ángulo de contacto

**Figura 6.** Procedimiento experimental para el acondicionamiento de las rocas

**Figura 7.** Análisis de roca M175-1 por Fluorescencia de Rayos X

**Figura 8.** Análisis de roca M175-1 por Difracción de Rayos X

**Figura 9.** Roca de yacimiento M175-1

**Figura 10.** Roca estándar M241-1

**Figura 11.** Procedimiento experimental de la termodinámica de interfaces

**Figura 12.** Sistema de estudio

**Figura 13.** Cromatógrafo de Gases Hewlett Packar 5890 Serie II

**Figura 14.** Descripción del método de cromatografía de gases inversa

**Figura 15.** Señal del Cromatógrafo de Gases Hewlett Packar 5890 Serie II

**Figura 16.** Señal errónea del cromatógrafo para evaluar el tiempo de retención

**Figura 17.** Reporte de análisis de Cromatógrafo de Gases Hewlett Packar 5890 Serie II.

**Figura 18.** Comportamiento de los líquidos de referencia en la roca de yacimiento

**Figura 19.** Comportamiento de los líquidos de referencia en la roca estándar





**Figura 20.** Calcita triturada

**Figura 21.** Núcleo de Yacimiento

**Figura 22.** Mortero con Calcita

**Figura 23.** Mortero con Núcleo de Yacimiento

**Figura 24.** Avance del proceso de Tamizado

**Figura 25.** Tipos de malla

**Figura 26.** Posición de las mallas

**Figura 27.** Tamizadora analítica OASS203

**Figura 28.** Diagrama de equipo de extracción soxhlet

**Figura 29.** Cartucho de extracción

**Figura 30.** Sistema Soxhlet con refrigeración y trampa de vapor

**Figura 31.** Muestras de Roca en el proceso de acondicionamiento

**Figura 32.** Disolución de aminas contaminada por el aceite embebido en la roca de yacimiento.

**Figura 33.** Disolución de aminas contaminada por resinas de la muestra de calcita.

**Figura 34.** Comparación de la coloración de las disoluciones finales para la muestra estándar y roca de yacimiento.





**Figura 35.** Coloración final de la disolución de tolueno usada en el procedimiento de lavado de la roca de yacimiento.

**Figura 36.** Horno Memmert-UF75plus

**Figura 37.** Roca estándar y Roca de Yacimiento Lista para empacar en columna de vidrio

**Figura 38.** Columna de vidrio para cromatografía de gases, configuración para cromatógrafo Hewlett Packard 5890 serie II

**Figura 39.** Vibrador para empacar columnas de vidrio y metálicas para uso cromatográfico.

**Figura 40.** Columna para ser empacada

**Figura 41.** Tanques de gas adquiridos como parte del proyecto

**Figura 42.** Adaptación de los reguladores de flujo adecuados para cada gas

**Figura 43.** Adaptación del inyector del cromatógrafo Hewlett Packard 5890 serie II

**Figura 44.** Montaje de la columna empacada de  $\frac{1}{4}$  de diámetro.

**Figura 45.** Ferrules, anillos y empaques

**Figura 46.** Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 serie II con detector FID





## **XII. LISTA DE TABLAS**

**Tabla 1.** Líquidos con propiedades de dispersión recomendados por F. M. Fowkes para el cálculo de la componente de dispersión.

**Tabla 2.** Líquidos de referencia para obtener la componente polar y dispersiva de un sólido.

**Tabla 3.** Líquidos de referencia usados para evaluar las componentes polares positiva y negativa.

**Tabla 4.** Líquidos de referencia usados para evaluar la componente de Dispersión

**Tabla 5.** Tiempo de retención de la roca estándar sin añejar

**Tabla 6.** Tiempo de retención de la roca estándar añejada en Q682-1

**Tabla 7.** Tiempo de retención de la roca estándar añejada en Q685-1

**Tabla 8.** Tiempo de retención de la roca de yacimiento sin añejar

**Tabla 9.** Tiempo de retención de la roca de yacimiento añejada en Q682-1

**Tabla 10.** Tiempo de retención de la roca de yacimiento añejada en Q685-1

**Tabla 11.** Resultados obtenidos con la técnica de IGC

**Tabla 12.** Tamaños de malla

**Tabla 13.** Proporción de los componentes de la mezcla de aminas





### XIII APÉNDICES

#### *A. Molienda y Tamizado de la muestra de Roca Estándar y Roca de Yacimiento*

La roca estándar (calcita  $\text{CaCO}_3$ ) y núcleo de yacimiento deben ser trituradas con ayuda de un martillo hasta alcanzar un tamaño de partícula adecuado para ser molidas como se muestra en la Figura (20) y Figura (21) respectivamente.



**Figura 20.** Calcita triturada



**Figura 21.** Núcleo de Yacimiento





Una vez que la roca estándar y Núcleo de Yacimiento se encuentra triturada, se procede a moler en un mortero de 500 g Figura (22) y Figura (23).



**Figura 22.** Mortero con Calcita



**Figura 23.** Mortero con Núcleo de Yacimiento

El proceso de molienda se debe realizar de manera cuidadosa, para evitar obtener tamaños de partícula menores a los que se requieren en la experimentación.

Para evitar cometer el error antes mencionado, es recomendable moler muestras de roca de aproximadamente 25 g y tamizar durante 25min. Posteriormente repetir el procedimiento con la roca que se detuvo en las mallas superiores a la que se





desea obtener. Se muestra de manera gráfica en la Figura (24) el avance del proceso de tamizado.



**Figura 24.** Avance del proceso de Tamizado

El proceso de tamizado se llevó a cabo utilizando los siguientes tamaños de malla  
Tabla (12).

Tabla 12. Tamaños de malla

<b>U.S.A. STANDARD TEST SIEVE 8"- FH-SS-SS-US-60 5206</b>	<b>Metric 250 µm</b>	<b>INCH 0.0098</b>
<b>U.S.A. STANDARD TEST SIEVE 8"- FH-SS-SS-US-80 5208</b>	<b>Metric 180 µm</b>	<b>INCH 0.0070</b>
<b>U.S.A. STANDARD TEST SIEVE 8"- FH-SS-SS-US-100 5209</b>	<b>Metric 150 µm</b>	<b>INCH 0.0059</b>
<b>U.S.A. STANDARD TEST SIEVE 8"- FH-SS-SS-US-120 5210</b>	<b>Metric 125 µm</b>	<b>INCH 0.0049</b>





En la Figura (25) y Figura (26) se puede observar el tipo de mallas que se utilizaron en el proceso de tamizado y el orden en el que se deben colocar sobre la tamizadora, procurando siempre colocar los platos de manera que el de mayor número de malla se encuentre al fondo y el de menor número de malla se coloque en la parte superior junto con la tapa de metal.



**Figura 25.** Tipos de malla



**Figura 26.** Posición de las mallas





En una tamizadora analítica **OASS203** Figura (27), se realizó el tamizado de la muestra en periodos de 25 minutos, a una rapidez de vibración no mayor al 80% de la capacidad de la tamizadora. Esto último con el fin de evitar que los platos de tamiz se desprendan del soporte.



**Figura 27.** Tamizadora analítica OASS203

En cada periodo de tamizado se recupera la roca estándar que pasa por la malla ochenta y se retiene en la malla cien, de esta manera se obtiene un tamaño promedio de la roca 80-100. La roca estándar que pasa por la malla 100 y se retiene en la malla 120 se almacena en un frasco de vidrio para evitar que se acumule en dichas mallas junto con la roca que llega al fondo de los tamices, esta separación





se realiza debido a que el tamaño de partícula es menor al necesario para la experimentación.

Por otro lado, con la roca que se retiene en la malla 60 y 80 es necesario repetir el proceso de molienda, con la finalidad de lograr partículas de menor tamaño que lleguen a retenerse entre las mallas 80-100.

El proceso de molienda y tamizado, se repita las veces que sea necesario para obtener la cantidad de roca estándar requerida para la experimentación.

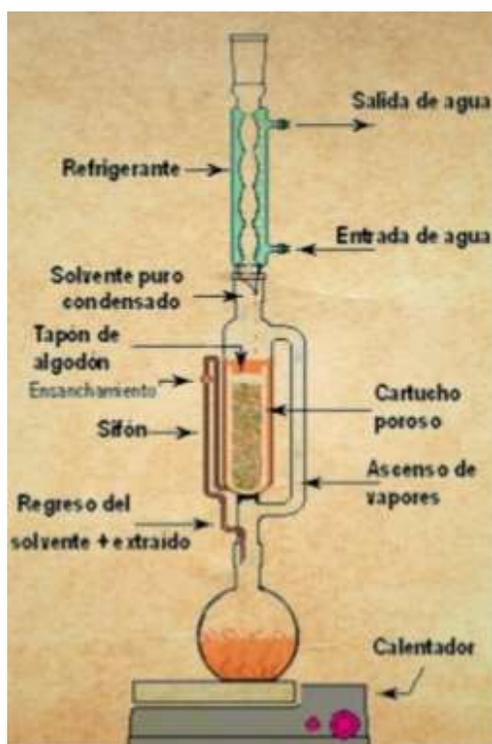




### ***B. Lavado y Acondicionamiento de la Roca Estándar y Roca de Yacimiento***

El proceso de lavado de la roca se realizó en los laboratorios 105 y 103 de la Unidad de Servicio a la Industria Petrolera (USIP), ubicados en el edificio "F" de la facultad de Química, de acuerdo al método **ME29 (Acondicionamiento de muestra de roca)**.

Después de pulverizar y tamizar la roca, se trasvasa la misma al cartucho de extracción Soxhlet Figura (26) y se coloca en el extractor de 500ml, para montar el equipo de operación completo como se muestra en la Figura (25).



**Figura 28.** Diagrama de equipo de extracción soxhlet





**Figura 29.** Cartucho de extracción

Al momento de montar el equipo es necesario lubricar las juntas con grasa para evitar que las uniones se sellen y se dificulte la separación al terminar el lavado de la roca. Si se considera que habrá interacción química entre el disolvente y la grasa, es recomendable 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 la 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 es utilizado como diluyente, sube por arrastre de vapor al equipo de extracción y condensa en el sistema de enfriamiento; con la finalidad de que la roca absorba el diluyente y se libere de impurezas. El sistema Soxhlet tiene





un ciclo de desfogue el cual se tiene que regular con el calor de la parrilla a aproximadamente a 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. La Figura (30) muestra como debe ser montado el equipo de trabajo.



**Figura 30.** Sistema Soxhlet con refrigeración y trampa de vapor





El método ME29 consta de tres extracciones:

1. Lavado de roca estándar con Tolueno durante 8 horas
2. Lavado de roca estándar con mezcla de aminas disueltas en Tolueno durante 8 horas
3. Lavado de roca estándar con Tolueno durante 8 horas

Procedimiento para realizar la mezcla de aminas (Tabla 13).

Tabla 13. Proporción de los componentes de la mezcla de aminas

Reactivo	Cantidad (ml)	Clave
Tolueno	200	Q-756
Etilendiamina	65	Q-001
1-Metil-2-Pirrolidona	35	Q-002

1. En un matraz de bola con fondo plano de 250 ml, verter 200 ml de Q-756

**Precaución:** La mezcla debe realizarse dentro de la campana y usar mascarera para vapores, con la finalidad de exponerse lo menos posible a los vapores que tienen un grado de toxicidad considerable.

2. Verter 35 ml de Q-002 en el matraz de bola con fondo plano donde previamente se vertió 250 ml de Q-756, agitar levemente la mezcla.
3. Por último verter 65 ml de Q-001 en el matraz de bola y agitar levemente.





La muestra de Calcita y Núcleo de Yacimiento se someten al proceso de acondicionamiento Figura (31).



**Figura 31.** Muestras de Roca en el proceso de acondicionamiento

Durante el proceso de acondicionamiento el cambio de coloración de las disoluciones que se utilizaron en el proceso es más notorio en la muestra de Núcleo de Yacimiento, debido a que se desprende el aceite que se encuentra en los poros de la roca Figura (32). Por otro lado, la roca estándar (Calcita) al no contener aceite, el cambio del color de las disoluciones no es visible a simple vista (Figura 33).





**Figura 32.** Disolución de aminas contaminada por el aceite embebido en la roca de yacimiento.



**Figura 33** Disolución de aminas contaminada por resinas de la muestra de calcita.





Después de la tercera fase del procedimiento de acondicionamiento de la roca, las disoluciones con las que se lavaron las muestras presentaron un cambio más drástico de coloración que al inicio del procedimiento. Señal de que se extrajo la mayor cantidad de aceite que se encuentra embebido en la roca de yacimiento.

Muestra de ello se puede apreciar en la Figura (34) donde se comparan ambos sistemas de lavado de la roca y el color de las disoluciones. En la Figura (35) se puede observar el color final de la disolución de tolueno usada para lavar la muestra de roca de yacimiento.



**Figura 34.** Comparación de la coloración de las disoluciones finales para la muestra estándar y roca de yacimiento.





**Figura 35.** Coloración final de la disolución de tolueno usada en el procedimiento de lavado de la roca de yacimiento.

Una vez que la roca ha sido lavada, se coloca el cartucho dentro de un vaso de precipitados de 500 ml y se introduce en un Horno **Memmert-UF75plus** Figura (36) a vacío y una presión igual a 60 milibares y una temperatura de 120 °C durante 24 horas, para retirar el tolueno y aminas que se encuentren presentes.



**Figura 36.** Horno Memmert-UF75plus





Para asegurarnos que la muestra se encuentra libre de Tolueno y Disolución de aminas se somete a un proceso de pesado, donde previamente se conoce la masa del cartucho Soxhlet y la masa de la muestra inicial (antes de comenzar el proceso de acondicionamiento)

La diferencia entre la masa inicial de la muestra y la masa sometida al proceso de secado (restando la masa del cartucho Soxhlet) no debe ser mayor de 0.01. De ser el caso, se recomienda volver a introducir la muestra al horno de secado por doce horas más bajo las mismas condiciones de presión y temperatura.

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.





### *C. Empacado de Columnas Cromatográficas*

Una vez que se tienen las muestras secas y listas para empacar como se muestra en la Figura (37). Se empaca la columna de vidrio Figura (38) con la roca estándar y roca de yacimiento con ayuda de un vibrador Figura (39) para lograr que la columna no presente espacios vacíos.

El extremo de la columna que se introduce al inyector no debe ser empacado por completo, ya que la inyección de las muestras se realizara dentro de la columna.



**Figura 37.** Roca estándar y Roca de Yacimiento Lista para empacar en columna de vidrio



**Figura 38.** Columna de vidrio para cromatografía de gases, configuración para cromatógrafo Hewlett Packard 5890 serie II.





**Figura 39.** Vibrador para empacar columnas de vidrio y metálicas para uso cromatográfico.



**Figura 40.** Columna para ser empacada





#### ***D. Rehabilitación del cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Serie II***

Como parte de la reahibiltación de cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Serie II del laboratorio 2/B de la Facultad de Química, UMAN, se llevaron a cabo las instalaciones eléctricas y de gas para el adecuado funcionamiento del equipo. Se compraron los tanques de gases de ( $N_2$  He y Aire) que se muestran en la Figura (41).



**Figura 41.** Tanques de gas adquiridos como parte del proyecto

A demás de la adquisición de los tanques se llevó a cabo la adaptación de reguladores de flujo adecuado para cada tanque de gas, para lo que se contrató un servicio externo para la asesoría. El montaje de los reguladores de flujo se puede apreciar en la Figura (42)





**Figura 42.** Adaptación de los reguladores de flujo adecuados para cada gas

La parte mas importante de la rehabilitación del cromatógrafo tiene que ver con la modificación de la entrada del inyector que se puede observar en la Figura (43), ya que este solo aceptaba columnas capilares, al día de hoy es posible montar una columna empaca de vidrio de  $\frac{1}{4}$  de pulgada como se puede observar en la Figura (44)



**Figura 43.** Adaptación del inyector del cromatógrafo Hewllet Packard 5890 serie II





**Figura 44.** Montaje de la columna empacada de  $\frac{1}{4}$  de diámetro.

Además de la adaptación de la columna se adquirieron los ferrules, anillos y empaques necesarios para fijar la columna de vidrio empacada a la entrada del inyector y del detector del equipo, dichos utensilios se pueden observar en la Figura (44)



**Figura 45.** Ferrules, anillos y empaques





El Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 serie II Figura (46) se encuentra funcionando al servicio del departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química destinado a la docencia e investigación.



**Figura 46.** Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 serie II

