



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

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

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

PRESENTA:
HUMBERTO SANTOS RÍOS

TUTOR PRINCIPAL
DR. SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

MÉXICO, D. F. Noviembre 2017

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Samaniego Verduzco Fernando

Secretario: Dr. Luna Rojero Erick Manuel

Vocal: Dr. López Ramírez Simón

1 er. Suplente: M. I. León García Alfredo

2 do. Suplente: Dr. Guerrero Sarabia Teodoro Iván

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: **Facultad de Ingeniería (FI) y Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP)** de la **Facultad de Química (FQ)** de la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)**.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Simón López Ramírez

FIRMA

Agradecimientos

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

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

Al Proyecto: 0185183; Nombre: Proceso de recuperación mejorada con la tecnología de inyección de químicos (ASP) con aplicación mediante prueba piloto en el campo Poza Rica, de la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP) de la Facultad de Química, por todas las facilidades para la realización de este trabajo.

Al **Dr. Simón López Ramírez**, por el apoyo, atención, los consejos, la disposición, el interés y dedicación para la realización de este trabajo.

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

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

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

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

Al **Dr. Teodoro Iván Guerrero Sarabia** por la atención, el tiempo invertido para la revisión y consejos para la realización de este trabajo.

Al **Dr. Erick Manuel Luna Rojero** por el tiempo invertido para la revisión de este trabajo.

A los Ingenieros que laboran en la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera: **Carlos E. Gil Gutiérrez, Rodrigo Galicia Pérez, Misael Alonso Pérez, Luis A. Cervantes Montejano, Luis E. Barranco García, Rodrigo Callejas Lemus, Claudia Julieta Espinosa Pérez, Rogelio Quiñones Martínez, Gloria E. Vázquez Ceballos, María Gricelda Martínez Hidalgo, Gerardo Mariano Pineda Torres, Moisés Vargas Rojas y Joaquín Jair Fajardo López.**

A mis amigos Moisés Velasco, Eduardo Maldonado y Ramiro Galván por el apoyo y tiempo que convivimos durante la maestría. A Miguel Alejandro García y José Fernando Montero por su apoyo.

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

Dedicatoria

A mi familia, por su cariño y apoyo para la realización de ésta importante meta personal.

Índice

1. ANTECEDENTES	1
1.1. Revisión de la literatura	1
1.2. Procesos de recuperación de hidrocarburos	3
1.2.1. Recuperación Primaria	4
1.2.2. Recuperación Secundaria	4
1.2.3. Recuperación Mejorada	4
2. INTRODUCCIÓN	6
3. FUNDAMENTOS	9
3.1. Saturación	10
3.2. Mojabilidad	12
3.2.1. Mojabilidad Fraccional	14
3.2.2. Mojabilidad Intermedia	15
3.2.3. Mojabilidad Mixta	15
3.3. Tensión superficial y tensión interfacial	15
3.4. Presión Capilar	17
4. FENÓMENOS ELECTROKINÉTICOS	19
4.1. Fenómenos electrocinéticos	19
4.2. Teoría de Potencial Zeta	22
4.3. Relación pH-Potencial Zeta	25
4.4. Factores que influyen en la medición de Potencial Zeta	26
4.5. Cálculo de Potencial Zeta	28
5. YACIMIENTOS CARBONATADOS	30
5.1. Mojabilidad en carbonatos	31

6. INYECCIÓN DE AGUA INTELIGENTE (SMART WATER)	32
6.1. Antecedentes de la inyección de agua inteligente	32
6.2. Comparación Inyección de Agua vs Agua Inteligente	33
6.3. Inyección de agua inteligente como método de recuperación mejorada	34
6.4. Potential Determining Ions	36
7. PRUEBAS EXPERIMENTALES	37
7.1. Calcita	39
7.2. Soluciones	40
7.3. Modelo de aceite (Material Carboxílico)	40
7.4. Equipo de Laboratorio	46
7.4.1. Surface Potential Analyzer for Solid Samples (SurPASS)	46
7.4.2. Equipo ángulo de contacto	48
7.5. Técnica de medición de Potencial Zeta	51
7.6. Medición del Potencial Zeta	53
7.7. Medición de ángulo de contacto	63
8. RESULTADOS Y ANÁLISIS	68
8.1. Comportamiento del potencial zeta de una superficie carbonatada en función del pH	69
8.2. Análisis del potencial zeta en superficies carbonatadas en función de la concentración de iones	70
8.3. Comparación de comportamiento de potencial zeta en superficies carbonatadas	76
8.4. Análisis del potencial zeta en superficies carbonatadas añejadas	77
8.5. Comparación del potencial zeta entre superficies carbonatadas limpias y añejadas	83
8.6. Comparación de potencial zeta en superficies carbonatadas añejadas	86
8.7. Pruebas de ángulo de contacto en superficies carbonatadas	87
9. CONCLUSIONES	97
Nomenclatura	100

Bibliografía	102
Apéndice	105
A. Apéndice A RESULTADOS (TABLAS DE DATOS)	105
B. Apéndice B FICHA TÉCNICA DE REACTIVOS	113
C. Apéndice C GRÁFICAS DE POTENCIAL ZETA CALCULADO	116

Lista de Figuras

Figura 1.1. Clasificación de los procesos de recuperación (Lake, 1989).	5
Figura 3.1. Distribución de la saturación de los fluidos en el medio poroso (Dandekar, 2013).	11
Figura 3.2. Representación de sistemas mojados por agua y aceite (Dandekar, 2013).	12
Figura 3.3. Equilibrio de fuerzas interfaciales (roca-agua-aceite) (Amyx, 1960).	13
Figura 3.4. Mojabilidad en un sistema roca-agua-aceite (Anderson, 1986).	14
Figura 3.5. Conceptualización de la tensión interfacial (Dandekar, 2013).	16
Figura 4.1. Representación esquemática de los efectos electrocinéticos (Luxbacher, 2014).	21
Figura 4.2. Representación de la doble capa (Glawdel, 2008).	23
Figura 4.3. Representación esquemática de distribución de potencial (Delgado, 2002).	24
Figura 4.4. Fenómenos de adsorción, desorción y grupos funcionales que producen al potencial zeta (Luxbacher, 2014).	26
Figura 6.1. Esquema de interacción iónica entre el fluido de inyección y iones presentes en la roca (Fathi, 2012).	35
Figura 7.1. Diagrama de flujo del proceso experimental realizado.	38
Figura 7.2. Estructura de un ácido saturado.	41
Figura 7.3. Fórmula semidesarrollada del ácido láurico.	41
Figura 7.4. Diagrama de flujo del proceso de preparación de la solución de laurato de sodio.	43
Figura 7.5. Diagrama de flujo de la preparación de la calcita añejada.	45
Figura 7.6. Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas (SurPASS).	46
Figura 7.7. Componentes del equipo de laboratorio SurPASS (Luxbacher, 2014).	47
Figura 7.8. Representación de equipo de laboratorio para la medición de ángulo de contacto.	48
Figura 7.9. Método de la gota cautiva.	49
Figura 7.10. Método experimental de gota cautiva.	50
Figura 7.11. Figura esquemática para el cálculo de streaming potential y streaming current (Luxbacher, 2014).	51
Figura 7.12. Filtros de 25 μm , discos sostenedores.	55
Figura 7.13. Celda cilíndrica de borosilicato.	55
Figura 7.14. Preparación de agua de equilibrio.	56
Figura 7.15. Selección de técnica de medición.	57

Figura 7.16. Programación de etapas de inyección en el equipo SurPASS.	58
Figura 7.17. Calcita empacada dentro de la celda.	59
Figura 7.18. Unidades de titulación.	60
Figura 7.19. Ajuste de la celda en el equipo.	60
Figura 7.20. Metodología para la realización de pruebas de potencial zeta.	61
Figura 7.21. Esquema de medición SurPASS del programa Attract 2.1.	62
Figura 7.22. Añejamiento de roca en laurato de sodio.	64
Figura 7.23. Imagen de gota de n-decano sobre la superficie carbonatada.	65
Figura 7.24. Prueba de medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva.	66
Figura 7.25. Metodología para la medición de ángulo de contacto.	67
Figura 8.1. Potencial zeta en función del valor de pH (Durán et al., 2016).	69
Figura 8.2. Variación de las lecturas de potencial zeta en calcita limpia con y sin inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4).	71
Figura 8.3. Esquema de cambio de carga superficial por acción de iones sulfato (SO_4^{2-}).	72
Figura 8.4. Lecturas de potencial zeta en calcita limpia con y sin inyección de cloruro de calcio ($CaCl_2$).	73
Figura 8.5. Distribución de iones calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-) sobre superficie carbonatada.	74
Figura 8.6. Comportamiento del potencial zeta en calcita limpia en presencia de cloruro de sodio ($NaCl$).	75
Figura 8.7. Comportamiento del potencial zeta en calcita limpia en presencia de las soluciones propuestas.	76
Figura 8.8. Variación de las lecturas de potencial zeta en calcita añejada con y sin inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4).	78
Figura 8.9. Esquema de interacción de iones sulfato (SO_4^{2-}) sobre superficie con carboxilatos absorbidos.	79
Figura 8.10. Lecturas de potencial zeta en calcita añejada con y sin inyección de cloruro de calcio ($CaCl_2$).	80
Figura 8.11. Desorción de los carboxilatos y adsorción de iones cloruro (Cl^-).	81
Figura 8.12. Lectura de potencial zeta en calcita añejada con inyección de cloruro de sodio ($NaCl$).	82
Figura 8.13. Potencial Zeta en calcita limpia y calcita añejada en solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4).	83

Figura 8.14. Potencial Zeta en calcitas limpia y añejada, en solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$).	84
Figura 8.15. Potencial zeta en calcitas limpia y añejada, con solución de cloruro de sodio ($NaCl$).	85
Figura 8.16. Comportamiento del potencial zeta en calcita añejada en presencia de las soluciones propuestas.	86
Figura 8.17. Prueba de ángulo de contacto para determinar la mojabilidad inicial de la superficie carbonatada.	87
Figura 8.18. Roca añejada con carboxilatos, presentando mojabilidad al aceite, con inyección de n-decano.	88
Figura 8.19. Mojabilidad al aceite por el método de ángulo de contacto.	89
Figura 8.20. Prueba de mojabilidad mediante la inyección de n-decano en roca añejada en carboxilatos y sulfato de sodio.	90
Figura 8.21. Ángulo de contacto en roca con carboxilatos y con sulfato de sodio (Na_2SO_4).	91
Figura 8.22. Prueba de mojabilidad mediante la inyección de n-decano en roca añejada en carboxilatos y cloruro de calcio.	92
Figura 8.23. Ángulo de contacto en roca con carboxilatos y con cloruro de calcio ($CaCl_2$).	93
Figura 8.24. Prueba de mojabilidad mediante la inyección de n-decano en roca añejada en carboxilatos y cloruro de sodio.	94
Figura 8.25. Ángulo de contacto en roca añejada con carboxilatos y con cloruro de sodio ($NaCl$).	95
Figura C.1. Cálculo del potencial zeta en calcita limpia.	116
Figura C.2. Comparación de potencial zeta medido vs potencial zeta calculado.	117
Figura C.3. Cálculo del potencial zeta en calcita añejada.	118
Figura C.4. Comparación potencial zeta medido vs potencial zeta calculado.	119
Figura C.5. Cálculo del potencial zeta en calcita limpia.	120
Figura C.6. Comparación del potencial zeta medido vs potencial zeta calculado.	121
Figura C.7. Cálculo de potencial zeta en calcita añejada.	122
Figura C.8. Comparación potencial zeta medido vs potencial zeta calculado	123

Lista de Tablas

Tabla 4.1. Fenómenos electrocinéticos	20
Tabla 7.1. Propiedades del Carbonato de Calcio ($CaCO_3$)	39
Tabla 7.2. Pureza del Carbonato de Calcio ($CaCO_3$)	39
Tabla 7.3. Características del Ácido Láurico (Ácido dodecanoico)	42
Tabla 8.1. Mojabilidad de las soluciones de inyección.	96
Tabla 8.2. Comparación de las soluciones para cambio de mojabilidad.	96
Tabla A.1. Datos del potencial zeta en calcita limpia con inyección de Na_2SO_4	105
Tabla A.2. Datos del potencial zeta en calcita limpia con inyección de Na_2SO_4 (Continuación)	106
Tabla A.3. Datos del potencial zeta en calcita añejada con inyección de Na_2SO_4	107
Tabla A.4. Datos del potencial zeta en calcita añejada con inyección de Na_2SO_4 (Continuación)	108
Tabla A.5. Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de $CaCl_2$	109
Tabla A.6. Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de $CaCl_2$ (Conti- nuación)	110
Tabla A.7. Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de $CaCl_2$	111
Tabla A.8. Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de $CaCl_2$ (Conti- nuación)	112
Tabla B.1. Especificaciones ASTM Agua Tipo I	113
Tabla B.2. Propiedades del Cloruro de Calcio ($CaCl_2$)	113
Tabla B.3. Pureza del Cloruro de Calcio ($CaCl_2$)	113
Tabla B.4. Propiedades Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)	113
Tabla B.5. Pureza Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)	114
Tabla B.6. Propiedades Cloruro de Sodio ($NaCl$)	114
Tabla B.7. Propiedades Decano ($C_{10}H_{22}$)	115

JUSTIFICACIÓN

Aproximadamente se extrae el 30 % de hidrocarburos de los yacimientos, por lo que enormes cantidades de recursos permanecen en el subsuelo, ocasionando que varios proyectos resulten no rentables, debido a la poca producción que se pudiera obtener de algunos campos, optando por el abandono de éstos y por ende de hidrocarburos.

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

Los métodos de recuperación mejorada consisten en modificar las propiedades del sistema roca-fluido, facilitando el desplazamiento del aceite en el medio. En general, estos métodos tienen como objetivo disminuir la saturación residual de aceite; aceite que se ha quedado retenido en el yacimiento, y que puede localizarse en el sistema matricial de la formación, donde las fuerzas capilares son de mayor magnitud.

La inyección de agua inteligente permite aumentar la recuperación de hidrocarburos, modificando la mojabilidad del sistema roca-fluido, como consecuencia de la alteración de la carga superficial de la roca mediante interacciones iónicas. El potencial zeta es un parámetro que sirve como complemento para analizar el cambio en la mojabilidad de la roca; mediante la medición de la carga superficial de roca durante el proceso de inyección.

RESUMEN

La mojabilidad es una propiedad fundamental en los yacimientos, que influye en la distribución de los fluidos y en la producción de hidrocarburos. La mayoría de las formaciones carbonatadas presentan mojabilidad al aceite o mojabilidad intermedia, debido al material carboxílico presente en el aceite, que reacciona sobre la superficie carbonatada.

La mojabilidad es una propiedad del sistema roca-fluido, donde intervienen fuerzas de cohesión (fuerzas que mantienen unidas las moléculas de una misma fase) y fuerzas de adhesión (aquellas que resultan de la interacción entre el fluido y la superficie); un balance de fuerzas que se presenta en la interfase. Los procesos de adsorción y desorción que se originan como consecuencia de la inyección de ciertos fluidos, pueden modificar la mojabilidad. Este fluido de inyección se conoce con el nombre de agua inteligente; definido como un fluido de recuperación mejorada, cuya composición iónica se diseña con la finalidad de modificar la mojabilidad; de mojabilidad al aceite a mojabilidad al agua.

Los fenómenos electrocinéticos son aquellos que se originan en la interfase, cuando se desplaza un fluido a través de una superficie cargada debido a la aplicación de una fuerza. El potencial zeta es un parámetro que describe el comportamiento electrocinético de la interfase, permitiendo el análisis de cambio de carga superficial que se origina cuando un fluido se encuentra en contacto con una superficie cargada.

El objetivo de esta tesis es analizar la eficiencia del agua inteligente en carbonatos como método de recuperación mejorada, con base en el cambio de mojabilidad, interpretando las curvas de potencial zeta. Para ello, se efectuaron pruebas experimentales en la Unidad de Servicios para la industria Petrolera (USIP) de la Facultad de Química con la finalidad de estudiar este proceso.

Se utilizó calcita sintética (pureza de 99 %, Reactivo Química Meyer) para representar la superficie carbonatada para la realización de las pruebas. Como modelo de aceite se utilizó n-decano y como material carboxílico presente en el crudo, laurato de sodio ($CH_3(CH_2)_{10}COOH$). Para la simulación física del medio mojado por aceite, se realizó un tratamiento de añejamiento de la calcita en laurato de sodio.

Se utilizó la técnica de streaming potential para la medición de potencial electrocinético de la superficie de carbonato de calcio ($CaCO_3$). Los iones analizados como posibles modificadores de mojabilidad fueron: calcio (Ca^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}) y cloruro (Cl^-) (inyectando soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de calcio ($CaCl_2$) y cloruro de sodio ($NaCl$) a distintas concentraciones). Para determinar la mojabilidad, se utilizó el método de ángulo de contacto.

1. ANTECEDENTES

1.1. Revisión de la literatura

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

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

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

Fathi (2012) realizó estudios con la finalidad de conocer los efectos de la inyección de agua inteligente en formaciones carbonatadas, considerando las reacciones químicas de los iones activos en el agua (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) como la razón para originar un cambio en la mojabilidad de la roca. En los experimentos de inyección de agua inteligente, en un rango de temperatura de 70-120 °C, la recuperación de aceite mediante imbibición espontánea mejoró de un 5 a 10 %; análisis comparado con la inyección de agua de mar. Así mismo, la efectividad de la inyección de agua inteligente disminuye al incrementarse la concentración de cloruro de sodio ($NaCl$), atribuyendo la disminución de la recuperación de hidrocarburos en un 5 %, debido a la reducción de la concentración de los iones activos presentes en el agua de inyección.

Gachuz-Muro y Sohrabi (2014) señalan que la recuperación de hidrocarburos puede incrementarse mediante el diseño de la composición y salinidad del agua de inyección; recuperación atribuida al cambio de mojabilidad debido a la presencia de iones a altas temperaturas. También se ha utilizado agua de mar del Golfo de México para la realización de experimentos con aceite extra pesado. Realizaron una comparación entre inyección de agua normal respecto a la inyección de agua inteligente; en el mismo sistema se obtuvo que la recuperación con la inyección de agua estuvo en el rango de 30-40 %, mientras que con la inyección de agua inteligente el factor de recuperación resultó ser del 60 %.

La inyección de agua inteligente favorece la recuperación de hidrocarburos, de tal forma que la imbibición espontánea de agua en las fracturas hacia la matriz de la roca sea el mecanismo principal de producción de aceite. Los campos del Mar del Norte son ejemplos del éxito de este método de recuperación en yacimientos carbonatados. La producción de aceite que se encontraba en la matriz de la roca, como proceso natural con la presencia de iones sulfato (SO_4^{2-}) en el agua inyectada, es una razón para que el cambio de mojabilidad en la roca carbonatada (mojada por agua) impulse más procesos de recuperación mediante el fenómeno de imbibición. El uso de agua inteligente como un modificador de la mojabilidad recién genera interés; el método es considerablemente barato, puede aplicarse en cualquier etapa de la vida productiva y fácil de inyectar, aún en ambientes hostiles, de altas presiones y temperaturas (Gachuz-Muro y Sohrabi, 2014).

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

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

Hirasaki y Zhang (2004) realizaron pruebas inyectando carbonato de sodio (Na_2CO_3), logrando un cambio en la carga superficial de la roca (de carga superficial positiva a negativa), mediante iones carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-).

Strand (et al., 2005) realizaron pruebas experimentales utilizando agua destilada, cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl) y cloruro de magnesio ($MgCl_2$) para la preparación de soluciones de inyección. También realizaron estudios de medición de potencial zeta para investigar la afinidad relativa de los iones calcio (Ca^{2+}) y sulfato (SO_4^{2-}) en una superficie carbonatada, para apoyar sus descubrimientos de imbibición espontánea y experimentos cromatográficos de adsorción.

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

1.2. Procesos de recuperación de hidrocarburos

Durante la vida productiva de los yacimientos petroleros, se pueden presentar situaciones que conducen a una recuperación de hidrocarburos menor a la estimada. Debido a esto, se optan por técnicas de recuperación, cuya finalidad es obtener la máxima producción de hidrocarburos. Algunas de éstas se implementan para mantener la energía del yacimiento cuando comienza a disminuir y otras para mejorar la eficiencia del flujo de fluidos en el medio poroso.

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

La recuperación secundaria, normalmente se implementa cuando la recuperación primaria comienza a declinar; la energía natural del yacimiento no es suficiente para continuar la producción a gastos previamente establecidos. Los procesos de recuperación secundaria tradicionales son inyección de agua, inyección de gas, cuyo objetivo es el mantenimiento de la presión. Los procesos de recuperación mejorada, cuya finalidad es modificar las propiedades del sistema roca-fluido, utilizan gases, inyección de químicos, energía térmica con la finalidad de desplazar mayores cantidades de hidrocarburos una vez que la recuperación secundaria deje de ser económicamente rentable (Green et al., 1998).

1.2.1. Recuperación Primaria

La recuperación primaria de hidrocarburos normalmente es el primer proceso de recuperación en los yacimientos, produciendo con la energía natural que presentan, mediante sus mecanismos de producción (empuje por capa de gas, empuje por casquete de agua, empuje por gas disuelto, expansión roca-fluido, segregación gravitacional y/o empuje combinado), desplazando los volúmenes de hidrocarburos hacia los pozos productores. Las propiedades del sistema roca-fluido no se alteran en este proceso de recuperación.

1.2.2. Recuperación Secundaria

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

1.2.3. Recuperación Mejorada

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

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

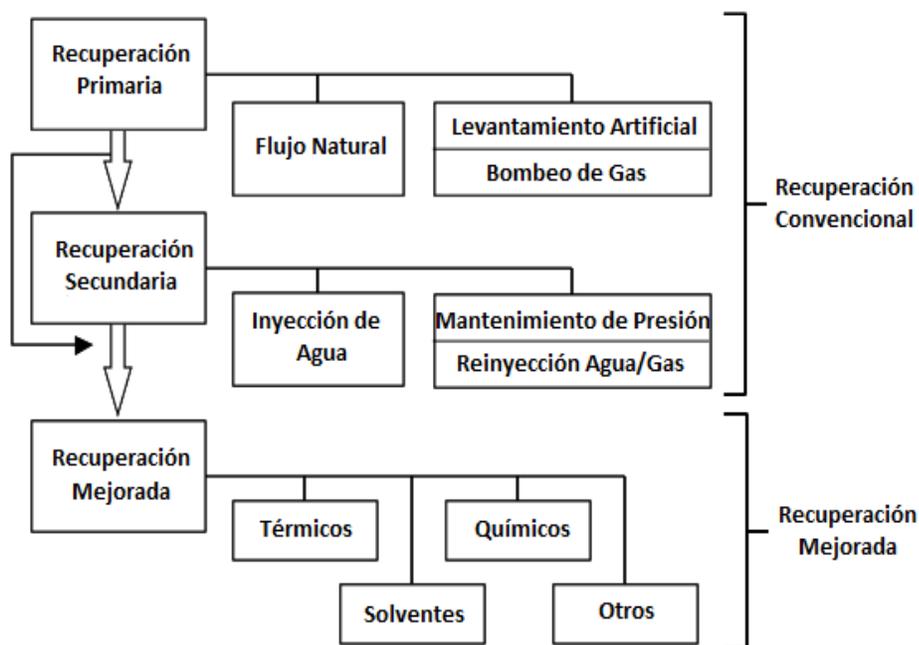


Figura 1.1: Clasificación de los procesos de recuperación (Lake, 1989).

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

2. INTRODUCCIÓN

La recuperación mejorada de hidrocarburos (Enhanced Oil Recovery, EOR, sus siglas en inglés), es aquella que involucra la inyección de materiales que no están presentes en el yacimiento, con el objetivo de incrementar la producción mediante la modificación de las propiedades del sistema roca-fluido. La definición anterior abarca todos las modalidades de los procesos de recuperación de hidrocarburos y no restringe su aplicación a una fase en particular de la vida productiva de los yacimientos (Lake, 1989). Los fluidos inyectados tienen como función:

- Reducción de fuerzas capilares
- Alteración de la mojabilidad de la roca
- Reducción de la viscosidad del aceite
- Disminución de la tensión interfacial entre el aceite y el fluido de inyección

Con la producción continua de los yacimientos se presenta la pérdida de energía, y como consecuencia una disminución en la producción. La recuperación secundaria de hidrocarburos se enfoca en el mantenimiento de la presión, proporcionando energía al yacimiento, ya sea mediante la inyección de agua o gas, para continuar la producción. Tanto en la recuperación primaria como secundaria, las propiedades del sistema roca-fluido no se alteran. La recuperación mejorada permite extender la vida productiva de los yacimientos, mediante la modificación de las propiedades roca-fluido.

La recuperación mejorada de hidrocarburos se considera generalmente la tercera, o última fase en el periodo de producción; cuando la relación de producción agua-aceite alcanza los límites de rentabilidad, el periodo terciario de producción inicia con la introducción de energía química y/o térmica para mejorar la producción de hidrocarburos. (Donaldson et al., 1985).

La recuperación mejorada de yacimientos carbonatados ha tenido mucha importancia durante los últimos años, debido a que cerca del 50 % de los recursos conocidos en el mundo están localizados en carbonatos, y el promedio mundial de recuperación de hidrocarburos es mucho menor al 30 %.

La recuperación de hidrocarburos mediante la inyección de agua inteligente (smart water) proporciona un aumento en la producción de hidrocarburos, modificando las propiedades del sistema roca-fluido. El agua inteligente es un fluido de recuperación con el objetivo de incrementar la producción de hidrocarburos, que mediante interacciones químicas entre los iones del agua y los iones de la roca logran alterar la mojabilidad de la roca.

La mojabilidad de los yacimientos está directamente relacionada con las propiedades eléctricas de la superficie, de las interfases roca-aceite y agua-aceite. El material carboxílico presente en el crudo (aceite) actúa como componente activo en la superficie, transformando a la interfase agua-aceite cargada negativamente debido a las disociaciones de los grupos carboxílicos. La carga eléctrica de la interfase roca-agua está determinada por el potencial de hidrógeno (pH) y por los iones potenciales presentes en el agua de formación (**Capítulo 3**).

En el **Capítulo 4** se aborda el tema de los fenómenos electrocinéticos, los cuales tienen lugar cuando un fluido se desplaza sobre una superficie cargada debido a la aplicación de una fuerza externa. La diferencia de potencial es un fenómeno electrocinético que se origina con el movimiento de un fluido a través de un medio poroso, provocando una diferencia de potencial de corriente (potencial zeta).

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

El aceite en contacto con la formación carbonatada, considerando los componentes orgánicos polares presentes en ésta, provocan que el material carboxílico sea adsorbido, creando enlaces fuertes sobre la superficie. La condición de mojabilidad está determinada por el material carboxílico presente en el crudo (aceite). (**Capítulo 5**).

La desorción del material carboxílico que se encuentra sobre las rocas carbonatadas es posible mediante la inyección de ciertos iones que promuevan una interacción en la superficie de la roca. La función del agua inteligente consiste en cambiar la mojabilidad mediante iones potenciales que estén presentes en ella (**Capítulo 6**).

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

En el **Capítulo 8** se muestran los resultados obtenidos de las pruebas experimentales de medición de potencial zeta, de ángulo de contacto y su análisis.

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

3. FUNDAMENTOS

En los yacimientos están presentes dos fluidos, y en algunas ocasiones tres, localizados en los espacios pequeños que presentan las rocas, siendo generalmente agua, aceite y/o gas. Cuando un fluido se encuentra presente en el medio poroso, existen únicamente un par de fuerzas a considerar, la atracción entre el fluido y la roca; cuando más de un fluido se encuentra presente, existen al menos tres fuerzas activas que inciden en la presión capilar y mojabilidad (Amyx, 1960).

El movimiento de los fluidos dentro del medio poroso está en función de la permeabilidad relativa, la cual, para cierta roca es función de la saturación del fluido. Los yacimientos contienen al menos dos fluidos, agua y aceite. Si la roca es mojada por agua, la mayor parte de la roca será rodeada por una película delgada de agua; si el aceite está presente, entonces estará en contacto el agua, la cual rodea la roca (Chilingarian et al., 1992).

Los fenómenos de capilaridad en el medio poroso son consecuencia de 2 fuerzas opuestas, las fuerzas de adhesión, que se presentan entre el líquido y la superficie sólida y las fuerzas de cohesión, presentes en el fluido. Todos estos efectos en equilibrio reflejan un balance entre estas fuerzas.

3.1. Saturación

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

La saturación de un fluido en el medio poroso se define como el volumen fluido que se encuentra almacenado en el volumen de poro. La saturación se representa como fracción o porcentaje. La suma de las saturaciones de agua e hidrocarburos es igual a uno.

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

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

y

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

donde:

S_h = saturación de hidrocarburos

S_w = saturación de agua

S_f = saturación de fluido

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

V_r = volumen total de roca

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

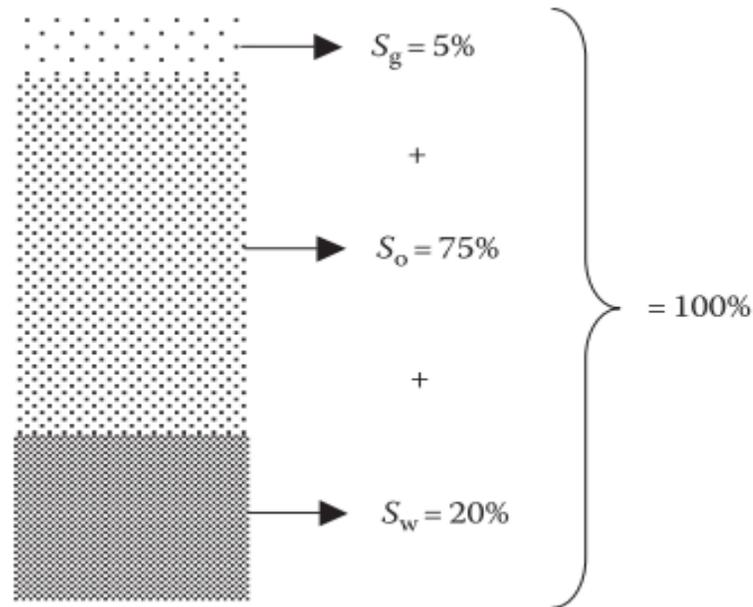


Figura 3.1: Distribución de la saturación de los fluidos en el medio poroso (Dandekar, 2013).

La saturación de hidrocarburos se relaciona con el tamaño de poro así como también con la presión capilar y las fuerzas capilares. Para que el aceite se acumule en una trampa y forme un yacimiento, la presión capilar del aceite debe ser mayor que la presión capilar del agua, para que de esta forma sature los poros más pequeños de la roca. La presión capilar influye en la mojabilidad de la roca; mientras aumenta la presión capilar, la saturación de aceite aumenta. La fase no mojante (aceite) desplazará a la fase mojante (agua), debido a que la presión capilar del aceite es mayor, permitiendo saturar los poros más pequeños de la roca (Lucia, 2007).

3.2. Mojabilidad

La mojabilidad se define como la tendencia de un fluido a esparcirse o adherirse sobre una superficie sólida en presencia de otro fluido inmisible (Anderson, 1986). La mojabilidad es una propiedad del sistema roca-fluido que indica la afinidad relativa entre el sólido y los fluidos que están en contacto con él.

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

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

Por lo que en un sistema en equilibrio, el fluido mojante ocupará completamente los poros más pequeños (asumiendo que la saturación del fluido sea alta); por otra parte, el fluido no mojante se localizará en el centro de los poros más grandes, formando glóbulos, extendiéndose a través de varios poros. La **Figura 3.2** muestra una representación del medio poroso mojado por agua y mojado por aceite.

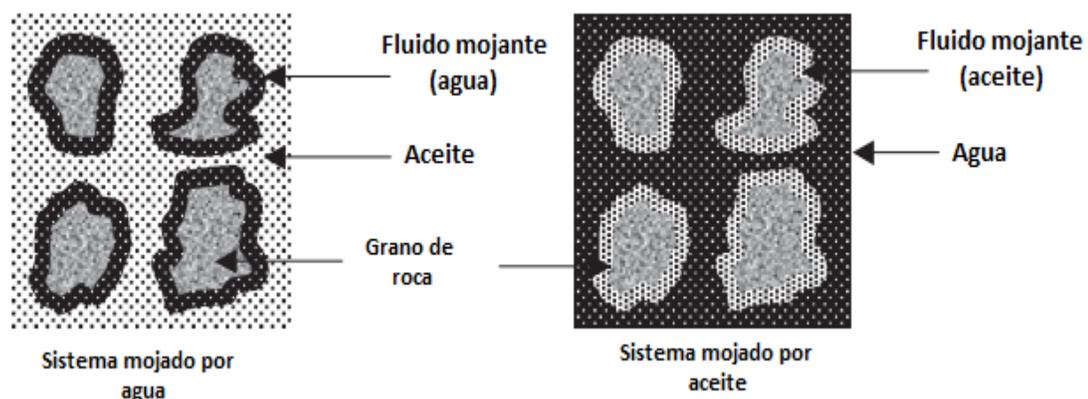


Figura 3.2: Representación de sistemas mojados por agua y aceite (Dandekar, 2013).

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

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

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

donde:

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

σ_{so} = tensión interfacial roca-aceite

σ_{sw} = tensión interfacial roca-agua

σ_{wo} = tensión interfacial agua-aceite

Al tratar con sistemas que contienen más de una fase, es necesario no sólo considerar la interfase que se forma entre éstos, sino también las fuerzas que existen entre los fluidos inmiscibles y la roca. Por convención, el ángulo theta (θ) es medido a través de la fase de líquido más denso en rangos de 0° a 180° . La **Figura 3.3** muestra la existencia de tres tensiones que actúan sobre el fluido y la roca (sólido).

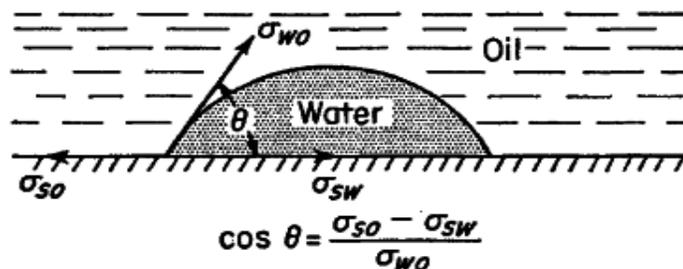


Figura 3.3: Equilibrio de fuerzas interfaciales (roca-agua-aceite) (Amyx, 1960).

El ángulo de contacto ha sido utilizado como parámetro para la medición de la mojabilidad. El valor del ángulo de contacto puede variar de 0° a 180° . En la **Figura 3.4** se observa que para un sistema agua-aceite, los ángulos cercanos a cero grados (0°) son considerados como sistemas mojados por agua; mientras que los ángulos superiores a 90° se consideran como sistemas mojados por aceite. Los ángulos cercanos a 90° , indican que el sistema presenta una mojabilidad intermedia (Chilingarian, 1992).

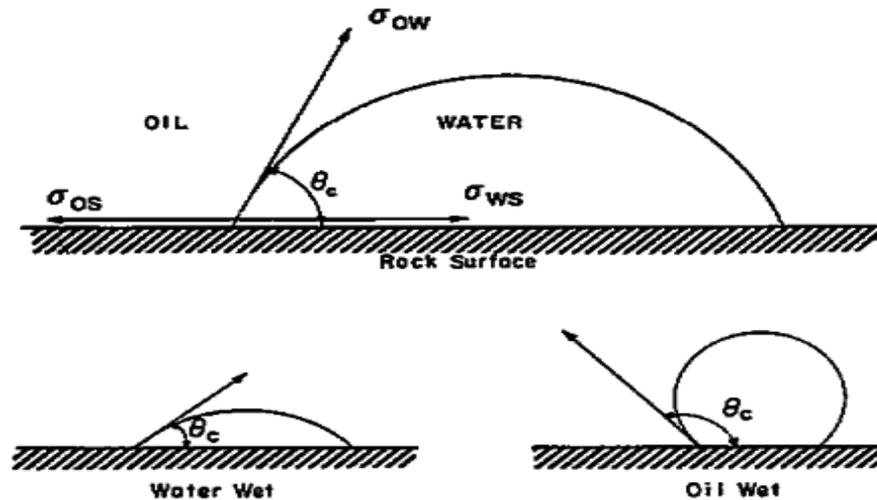


Figura 3.4: Mojabilidad en un sistema roca-agua-aceite (Anderson, 1986).

Si bien la mojabilidad está en función de fuerzas moleculares y superficiales, que originan que la roca sea mojada por uno u otro fluido, en ocasiones, la superficie sólida no presentará una afinidad total por un fluido en particular, dando como resultado zonas con distintas afinidades, dando lugar a una mojabilidad, fraccional, intermedia o mixta.

3.2.1. Mojabilidad Fraccional

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

3.2.2. Mojabilidad Intermedia

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

3.2.3. Mojabilidad Mixta

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

3.3. Tensión superficial y tensión interfacial

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

La tensión superficial se refiere cuando coexisten agua y gas; si bien el gas se encuentra en contacto con el agua, las moléculas de gas al tener mayor energía cinética, no permanecen en contacto con la superficie de la fase agua, por lo que la interfase será la superficie de la fase agua.

La tensión interfacial describe las fuerzas interfaciales de un sistema entre fluidos no miscibles. De esta manera, se habla de tensión interfacial (Interfacial Tension, IFT, sus siglas en inglés) entre agua-aceite y de tensión superficial entre agua-gas o aceite-gas.

La **Figura 3.5** ilustra qué es la tensión interfacial. Las moléculas de agua o aceite que se encuentren lejos de la zona de la interfase, están rodeadas por otras moléculas de agua o aceite, por lo que tendrán una fuerza resultante igual a cero en todas las direcciones. Sin embargo, una molécula en la interfase tiene una fuerza que actúa sobre ella que proviene de la fase aceite, localizada en la parte superior de la interfase y una fuerza que actúa sobre ella que proviene de la fase agua, la cual se localiza en la parte inferior de la interfase. Las fuerzas resultantes están desbalanceadas, debido a que la magnitud de las fuerzas son distintas, dando lugar a la tensión interfacial (Amyx et al., 1960).

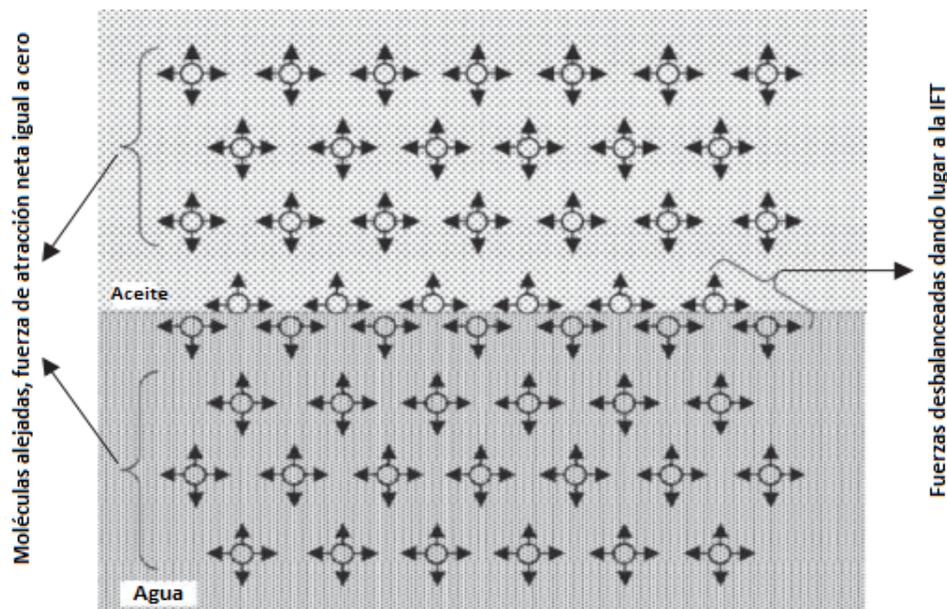


Figura 3.5: Conceptualización de la tensión interfacial (Dandekar, 2013).

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

3.4. Presión Capilar

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

La presión capilar (P_c) se define como la diferencia de presiones que existen entre dos o más fluidos inmiscibles a lo largo de la interfase curva que forman; se debe a la tensión que existe entre los fluidos de dichas fases dentro del espacio poroso. La presión capilar es la diferencia de presiones, entre el fluido de la fase no mojante (P_{nm}) y la fase mojante (P_m). Cuando la interfase no presenta curvatura o desnivel, la presión capilar es cero (Anderson, 1986).

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

$$p_c = p_{nm} - p_m, \quad (3.5)$$

donde:

p_c = presión capilar

p_{nm} = presión de la fase no mojante

p_m = presión de la fase mojante

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

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

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

4. FENÓMENOS ELECTROKINÉTICOS

La presencia de una interfase cargada eléctricamente origina una capa doble, compuesta por una capa fija (capa de Stern) y una capa móvil (capa difusa). Los fenómenos electrocinéticos son aquellos que originan una separación en el sistema conformado por partículas y el medio de dispersión, cuando se aplica una fuerza externa, involucrando el movimiento tangencial de un fluido sobre una superficie cargada eléctricamente. El estudio de estos fenómenos ha dado lugar al desarrollo de la teoría de la doble capa eléctrica y de las fuerzas electrostáticas, que explican los sucesos que se presentan en la interfase, cuando un fluido se encuentra en contacto con una superficie sólida.

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

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

4.1. Fenómenos electrocinéticos

Los fenómenos electrocinéticos son manifestaciones que ocurren en partículas sólidas en contacto con algún fluido o cuando hay flujo de algún fluido. Al ocurrir estos fenómenos, se origina una estructura de capa doble en la interfase, la cual está conformada por cargas iónicas. Cuando se aplica una fuerza externa (gradiente de presión, campo eléctrico o gravedad) sobre la capa difusa, se genera movimiento de un fluido con respecto a la superficie cargada (Dukhin et al., 1974).

Hermann von Helmholtz (1879) desarrolló una teoría acerca de los fenómenos electrocinéticos, y posteriormente comenzó con el desarrollo de la teoría de la doble capa eléctrica. Los fenómenos electrocinéticos son efectos debido al flujo en una superficie sólida.

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

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

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

Los estudios de la diferencia de potencial (streaming potential) producen una fuerza eléctrica debida al movimiento de un fluido; este potencial eléctrico medido permite conocer las lecturas del potencial zeta de la superficie.

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

Tabla 4.1: Fenómenos electrocinéticos

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

Los efectos electrocinéticos tienen lugar en la interfase, donde la fuerza que provoca movimiento puede originarse por causas mecánicas o eléctricas. Se muestran en la **Figura 4.1** esquemáticamente los efectos electrocinéticos.

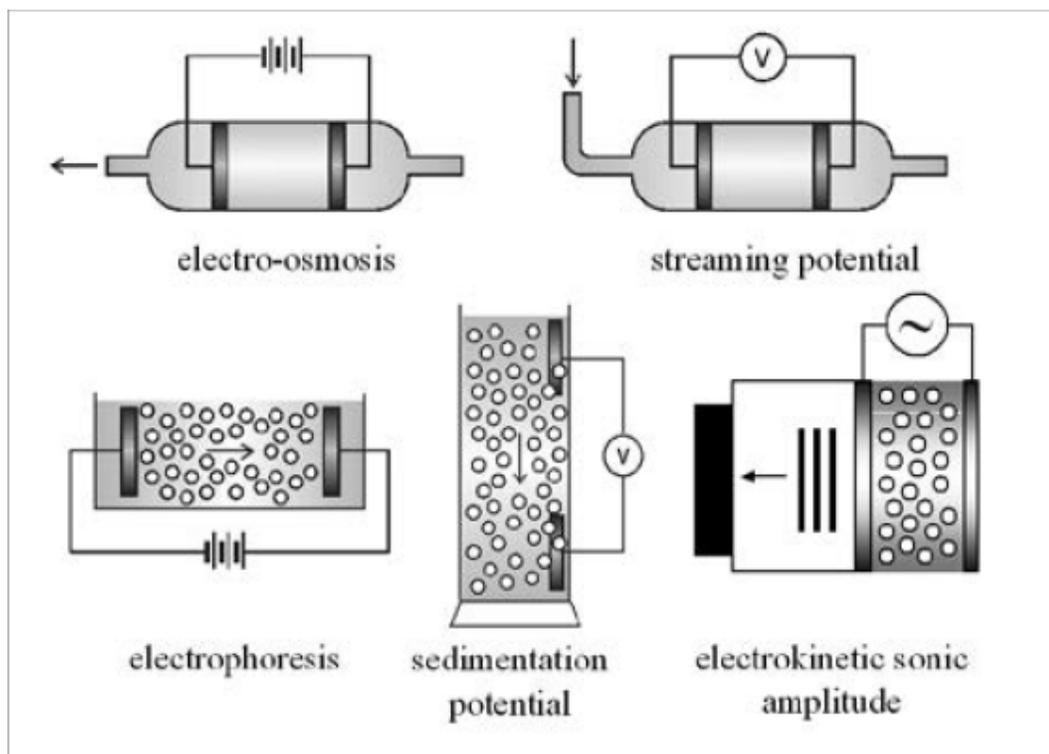


Figura 4.1: Representación esquemática de los efectos electrocinéticos (Luxbacher, 2014).

4.2. Teoría de Potencial Zeta

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

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

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

En 1879 Hermann von Helmholtz realizó una investigación acerca de la doble capa, la cual describe una correlación entre el potencial de corriente y la diferencia de potencial eléctrico en la interfase sólido-líquido. Propuso que la interfase cargada eléctricamente está rodeada por dos planos de iones con cargas contrarias. Gouy y Chapman a principios del siglo XX aplicaron la teoría molecular cinética para describir la región difusa de iones; sin embargo, su modelo se basó en un punto estadístico, el cual únicamente ofrecía resultados precisos cuando el potencial de superficie era bajo o la concentración de electrolitos no era demasiado alta.

En 1924, el físico alemán Otto Stern, propuso un nuevo modelo, en el cual divide la doble capa en dos secciones: una capa interior (capa de Stern), en donde los iones experimentan fuerzas electrostáticas demasiado fuertes, permaneciendo inmóviles, y una capa exterior difusa. En la capa de Stern, se considera el tamaño de los iones, mientras que los iones presentes en la capa difusa están representados por el modelo de Gouy-Chapman. La capa de Stern tiene un radio aproximado de un ion de espesor, y se define por la superficie del sólido y el plano de Stern (límite exterior) (Glawdel, 2008). Los iones localizados fuera del plano de

Stern, experimentan atracción electrostática débil, creando la capa difusa móvil de la doble capa. La **Figura 4.2** muestra el límite que separa estas dos regiones, definido como plano de corte (Shear plane).

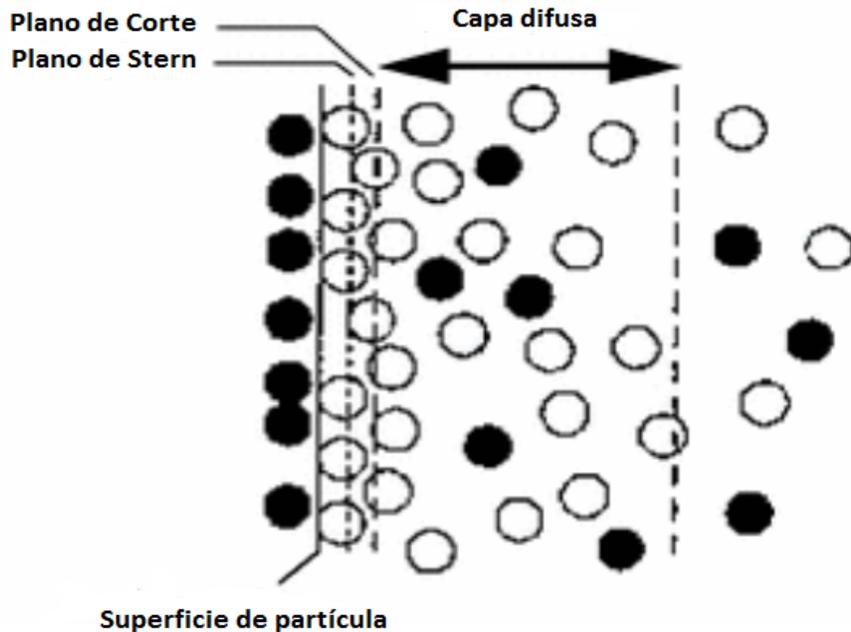


Figura 4.2: Representación de la doble capa (Glawdel, 2008).

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

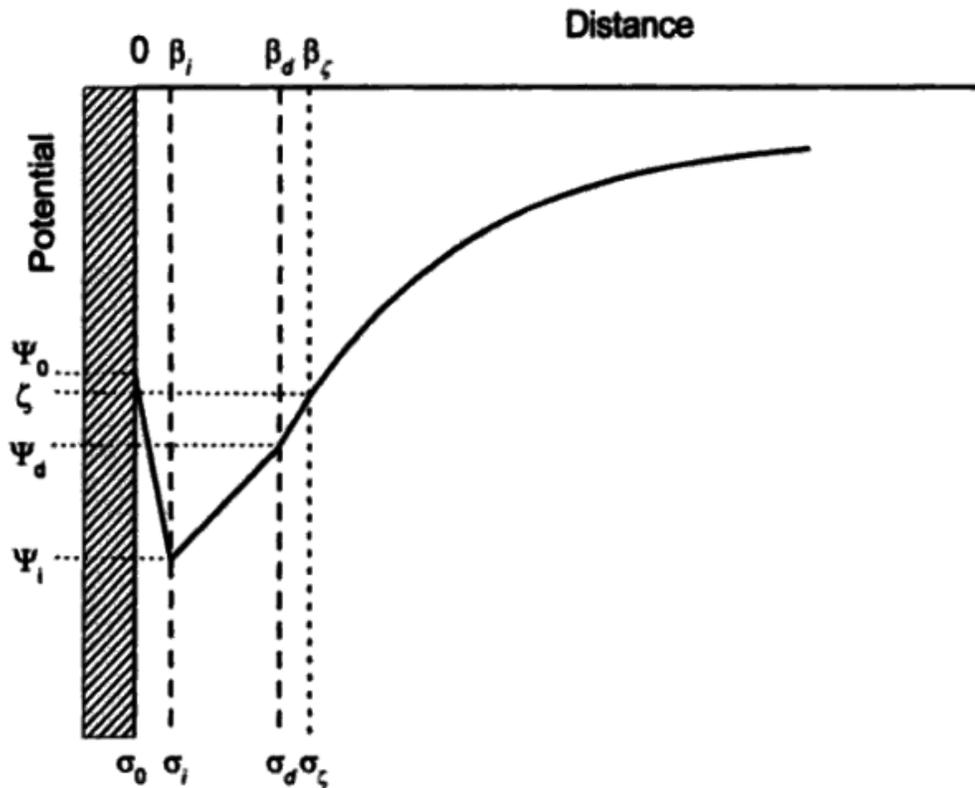


Figura 4.3: Representación esquemática de distribución de potencial (Delgado, 2002).

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

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

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

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

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

4.3. Relación pH-Potencial Zeta

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

La adsorción de estos iones en la superficie de un material, cambia su carga superficial (modificando el valor de potencial zeta). En las soluciones ácidas, los iones H^+ se encuentran en mayor concentración, incrementando el valor del potencial zeta positivamente. De modo inverso, en las soluciones alcalinas, la cantidad de iones OH^- es mayor, por lo que el potencial zeta disminuirá. Los valores del potencial zeta se vuelven más negativos conforme el pH aumenta; el potencial zeta se incrementa positivamente conforme el valor del pH disminuye. El valor de pH en el cual hay un equilibrio de cargas positivas y negativas (potencial zeta igual a 0 [mV]), se le conoce como punto isoeléctrico (isoelectric point, IEP).

La tendencia en la relación entre el potencial zeta y pH son muy similares para distintos tipos de roca. En esos casos, la carga superficial es positiva en agua de formación, cuya concentración salina es alta, lo cual incrementa la mojabilidad al aceite. Sin importar la salinidad, las lecturas de potencial zeta mostraron una gran dependencia con respecto al pH. En carbonatos mostraron cargas superficiales positivas en agua de formación con alta

concentración salina; una disminución en la salinidad conduce a un potencial zeta negativo (Mahani et al., 2015).

4.4. Factores que influyen en la medición de Potencial Zeta

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

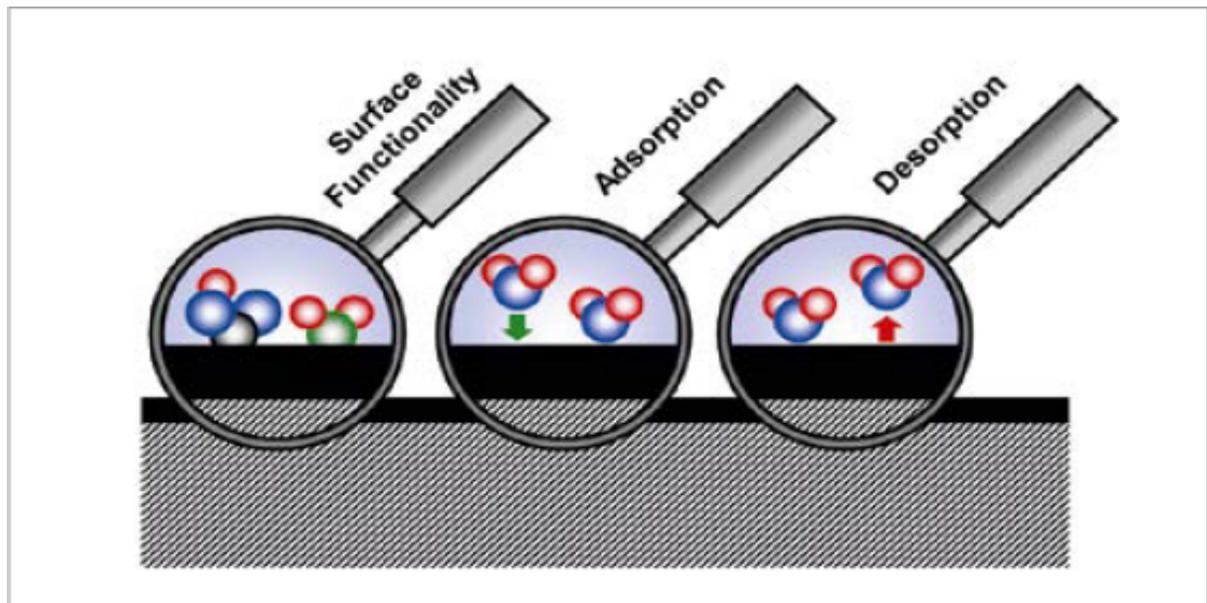


Figura 4.4: Fenómenos de adsorción, desorción y grupos funcionales que producen al potencial zeta (Luxbacher, 2014).

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

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

4.5. Cálculo de Potencial Zeta

En 1809 Ferdinand Friedrich Reuss observó el movimiento de partículas pequeñas cuando un campo eléctrico se aplica en una solución, fenómeno llamado electroforesis, así como el flujo de un fluido a través de un medio poroso mediante la aplicación de voltaje (electro-ósmosis). Estos fenómenos, llamados fenómenos electrocinéticos fueron la base para describir correlación entre el potencial de corriente y la diferencia de potencial de la interfase sólido-líquido.

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

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

donde:

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

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

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

Sin embargo, para la aplicación de las ecuaciones de Helmholtz-Smoluchowski, se requiere saber la geometría de la muestra, por lo que existen derivaciones de la ecuación que se aplican para el cálculo del potencial zeta cuando la geometría es irregular.

Al realizar pruebas experimentales en cuerpos porosos, cuya geometría no es regular, es necesario utilizar una derivación.

Utilizando la definición de la conductividad eléctrica:

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

y sustituyéndola en la ecuación 4.2, se tiene:

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

donde:

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

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

5. YACIMIENTOS CARBONATADOS

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

Para aplicar la ingeniería de yacimientos, se debe conocer, estudiar, analizar e interpretar cada uno de los aspectos del sistema roca-fluidos, para que de esa manera, el estudio en general de los sistemas esté regido de acuerdo a parámetros previamente estudiados. La evaluación de los yacimientos se realiza mediante una previa caracterización del sistema, definiendo las propiedades del sistema roca-fluido, así como la interacción entre ambos.

El objetivo de la caracterización de los yacimientos es determinar cuantitativa y cualitativamente, las características del sistema roca-fluido, realizando estudios geológicos y petrofísicos, con la finalidad de establecer condiciones óptimas de producción, desarrollando técnicas de exploración, producción y manejo de hidrocarburos.

Cada yacimiento tiene características que lo hacen único, por lo que es necesario establecer un enfoque de estudio específico para cada uno de ellos, haciendo uso de técnicas y métodos que nos permitan predecir el comportamiento de éstos. Los yacimientos carbonatados poseen características únicas debido al proceso de sedimentación que sufren las partículas, por lo que son medios que presentan heterogeneidad, baja permeabilidad, porosidad, y fracturas debido a la de diagénesis que sufren cambios físicos, químicos y bioquímicos, que ocurren en las rocas sedimentarias después de del depósito, ocasionados por el movimiento de los fluidos, procesos fisicoquímicos. Los yacimientos carbonatados al generarse en ambientes de depósito, sus sedimentos sufren varios cambios, afectando de esa manera las propiedades de la roca.

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

La heterogeneidad de los yacimientos carbonatados es una de las mayores razones por la que los procesos de recuperación de hidrocarburos son tan complejos. Los volúmenes de hidrocarburos recuperados de yacimientos carbonatados están en gran parte limitados por las variaciones de la permeabilidad que tienen lugar debido a la heterogeneidad (Chilingarian et al., 1996).

5.1. Mojabilidad en carbonatos

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

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

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

6. INYECCIÓN DE AGUA INTELIGENTE (SMART WATER)

6.1. Antecedentes de la inyección de agua inteligente

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

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

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

Los iones potenciales son aquellos que se encuentran en cierta concentración en el fluido de inyección y son los responsables del cambio de mojabilidad; efectúan el intercambio iónico. Debido a la carga positiva de la superficie carbonatada, en presencia del agua de formación de alta salinidad, se genera un exceso de iones sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-) en la superficie, bloqueando el acceso de los iones potenciales hacia la roca (Fathi, 2012).

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

Sin embargo, a pesar del conocimiento de este método como modificador de la mojabilidad, existen conclusiones inconsistentes, debido a las altas temperaturas, salinidad del agua de formación, litología, presentándose casos en los que el agua inteligente no representan un gran aporte de recuperación.

6.2. Comparación Inyección de Agua vs Agua Inteligente

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

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

La inyección de agua se considera un método de recuperación secundaria, debido a que las propiedades del sistema roca-fluido no se alteran. La inyección de agua inteligente es un método de recuperación mejorada con el objetivo se realiza con la intención de modificar la mojabilidad del sistema roca-fluido. El agua inteligente puede mejorar el rendimiento del agua de inyección a través de la adición y/o remoción de iones.

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

Se ha comprobado el potencial de la implementación del agua inteligente comparado con la inyección de agua convencional. Experimentos de laboratorio y pruebas en campo exitosas (Lager et al., 2008; McGuire et al., 2005; Webb et al., 2004) han mostrado que la inyección de agua inteligente puede mejorar en areniscas. En cuanto a la aplicación en carbonatos, el caso documentado más importante de recuperación de hidrocarburos con ésta técnica se encuentra en el campo Ekofisk, en Noruega (Awolayo et al., 2014).

6.3. Inyección de agua inteligente como método de recuperación mejorada

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

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

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

El cambio de mojabilidad es una interacción entre los iones potenciales calcio, magnesio y sulfato (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}), y los componentes presentes en el crudo. El potencial de los iones que interactúan directamente con la superficie carbonatada dependen de la actividad química en la capa doble cercana a la superficie.

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

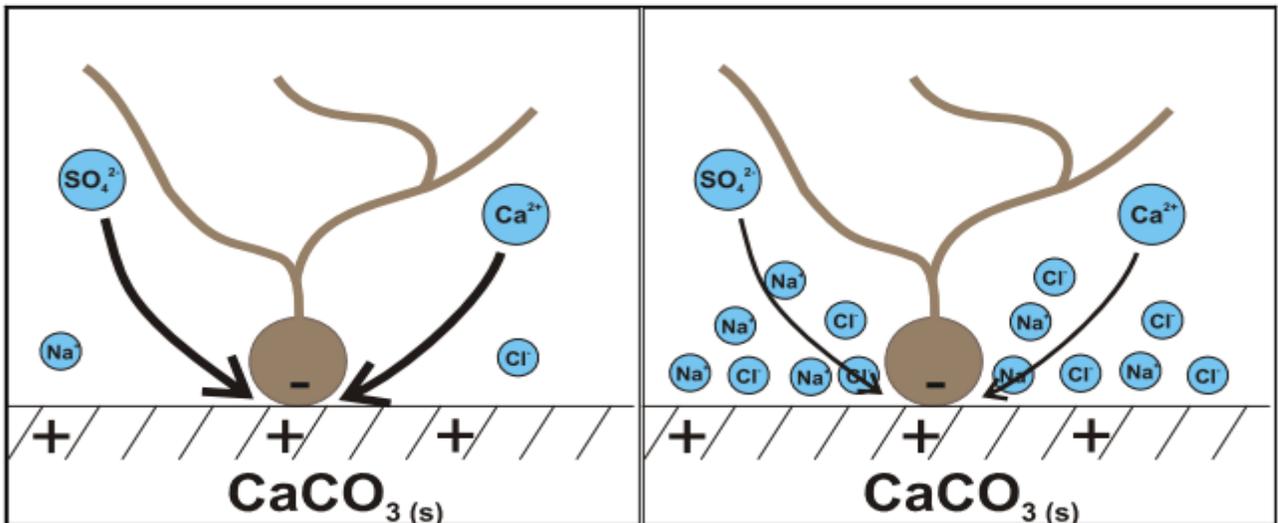


Figura 6.1: Esquema de interacción iónica entre el fluido de inyección y iones presentes en la roca (Fathi, 2012).

6.4. Potential Determining Ions

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

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

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

7. PRUEBAS EXPERIMENTALES

Se realizaron pruebas experimentales con el objetivo analizar la carga superficial en carbonatos, verificando si se presentan cambios de ésta cuando se encuentra en contacto con soluciones con cierta concentración de iones. Además de buscar una relación entre las lecturas de potencial zeta y ángulos de contacto, que permiten establecer un cambio en la mojabilidad. Para ello, se realizó la medición del potencial zeta durante pruebas de inyección. Se hace uso del Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas para medir el potencial zeta.

Inicialmente, se realizaron pruebas de potencial zeta en calcita limpia, inyectando únicamente agua, con la finalidad de conocer la tendencia de las lecturas del potencial zeta. Posteriormente, se realizó el mismo procedimiento, ahora en calcita añejada (medio que representa mojabilidad al aceite), con el mismo objetivo, siendo ambas lecturas, las líneas base y comparar con éstas el cambio en la carga superficial que se presenta en las pruebas de inyección. Posteriormente, se realizaron pruebas de potencial zeta tanto en calcita limpia como en calcita añejada, para analizar el cambio de carga en un rango de concentraciones de los iones minerales.

El medio poroso se representa con carbonato de calcio ($CaCO_3$), inyectando soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de calcio ($CaCl_2$), y cloruro de sodio ($NaCl$) para analizar el efectos de los iones sulfato (SO_4^{2-}), cloruro (Cl^-) y calcio (Ca^{2+}) sobre la superficie en presencia de carboxilatos. Debido a que la porosidad influyen en la medición, se realizó un tamizado del carbonato de calcio, con la finalidad de que en todas las pruebas realizadas se tuviera la misma granulometría. Finalmente se realizaron pruebas de medición de ángulo de contacto para determinar cambio de mojabilidad que pueda originarse como consecuencia de la presencia de los iones minerales sobre la superficie.

En la **Figura 7.1** se muestra el proceso experimental que se realizó.

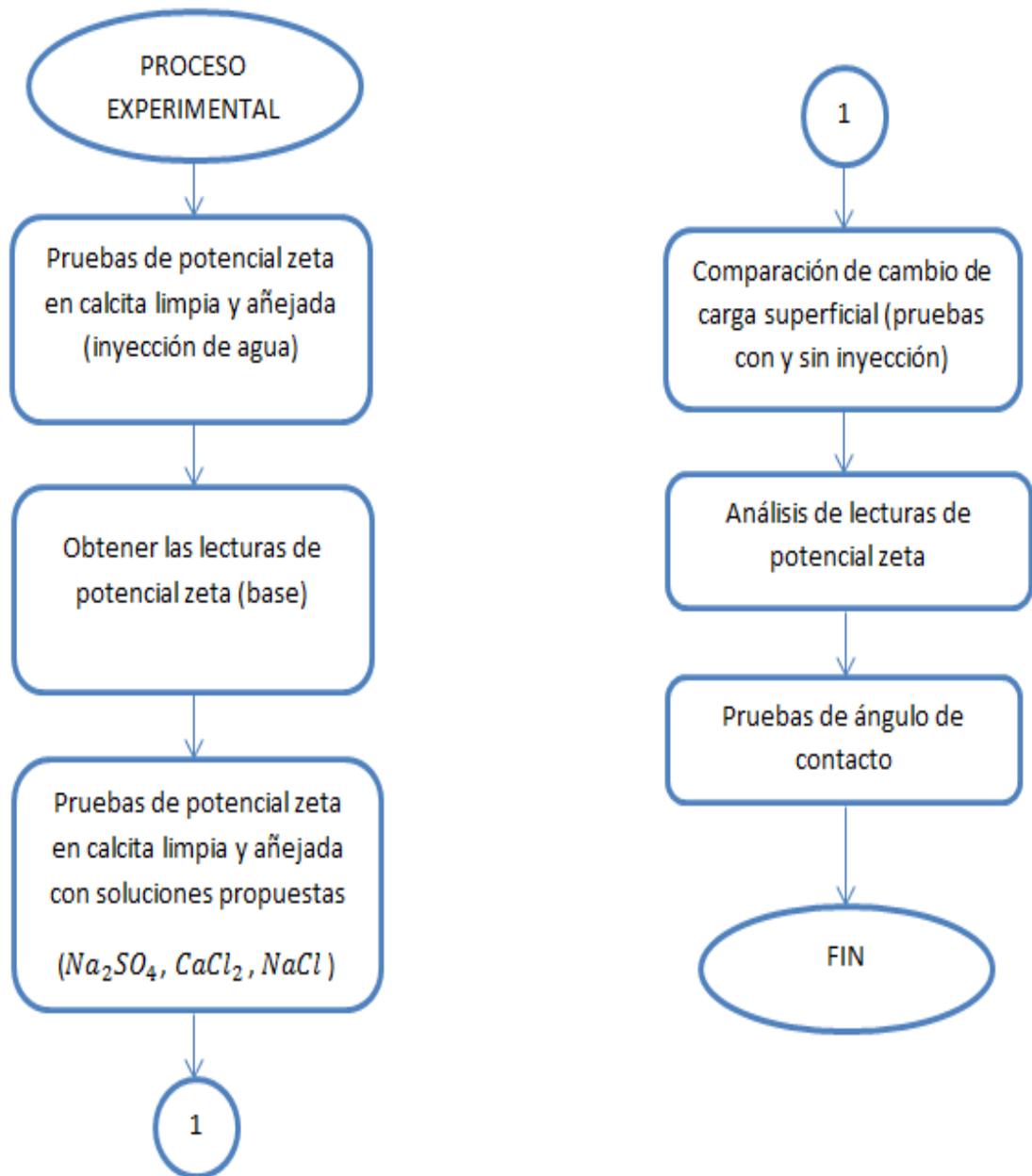


Figura 7.1: Diagrama de flujo del proceso experimental realizado.

7.1. Calcita

Las muestras de carbonato de calcio ($CaCO_3$) para la realización de la pruebas fueron adquiridas de la marca Reactivos Química Meyer (**Tablas 7.1 y 7.2**).

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

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

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

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

Para cada prueba de potencial zeta (SurPASS), se pesa 1 gramo de carbonato de calcio ($CaCO_3$). Este mismo reactivo de carbonato de calcio ($CaCO_3$) se sometió a un proceso de añejamiento para simular el medio poroso con mojabilidad al aceite.

7.2. Soluciones

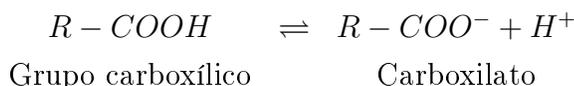
Las soluciones se realizaron con Agua Tipo I (especificaciones **Tabla B.1**). Se utilizaron las soluciones de cloruro de calcio ($CaCl_2$) (**Tablas B.2 y B.3**), sulfato de sodio (Na_2SO_4) (**Tablas B.4 y B.5**) y cloruro de sodio ($NaCl$) (**Tabla B.6**) (**Apéndice B**), con la finalidad de analizar el comportamiento del potencial en calcita limpia y añejada (presencia de carboxilatos) y los efectos de los iones sulfato (SO_4^{2-}), calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-).

7.3. Modelo de aceite (Material Carboxílico)

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

Los ácidos carboxílicos son aquellas cadenas de hidrocarburos que presentan un grupo carboxilo en un extremo ($-COOH$), cuya fórmula general es $R - COOH$, donde la R representa la cadena de carbonos. Están conformados por una cadena hidrofóbica y una cabeza hidrofílica (grupo carboxílico).

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



Para el añejamiento del carbonato de calcio ($CaCO_3$), se utilizó un ácido carboxílico de cadena 12, ácido láurico. El material carboxílico contenido en el crudo presenta carga negativa y la superficie carbonatada presenta carga positiva, creando la mojabilidad al aceite en la superficie, debido a interacciones iónicas.

En la **Figuras 7.2 y 7.3** se muestran la estructura del ácido láurico y su fórmula semi-desarrollada (12 carbonos).

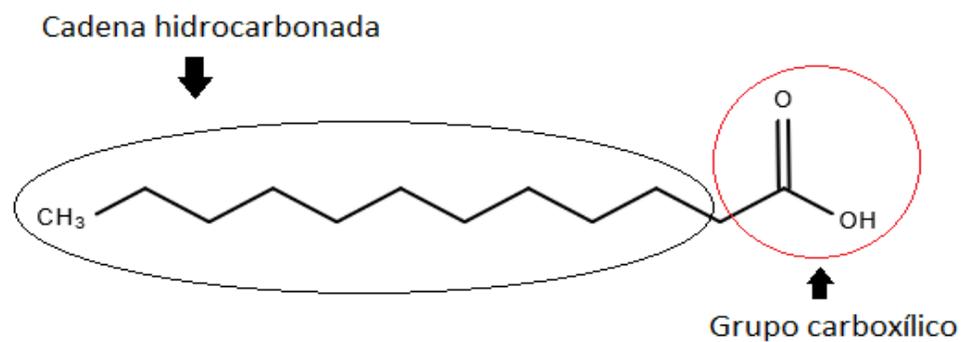


Figura 7.2: Estructura de un ácido saturado.

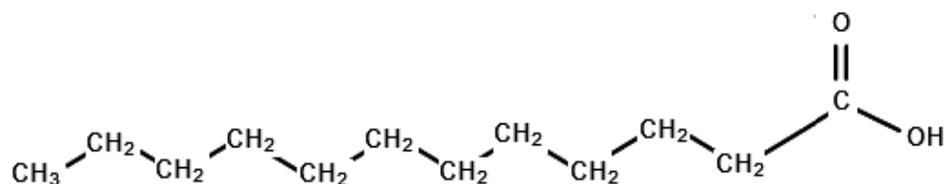


Figura 7.3: Fórmula semidesarrollada del ácido láurico.

Se preparó una solución de laurato de sodio, utilizando Agua Tipo I, a una concentración de 1.5 % m/v , en 500 mL, realizando una mezcla de ácido láurico e hidroxido de sodio ($NaOH$). Se pesaron 7.5 gramos de ácido láurico (**Tabla 7.3**), y mezcló con Agua tipo I en un vaso de precipitado, y se mantuvo en agitación y en calentamiento (a 30°C) durante todo el proceso para lograr su solubilidad. Se monitoreó el valor de pH durante todo el procedimiento y se fue agregando el hidroxido de sodio (a una concentración de 1 molar) en pequeños volúmenes (2.5 mL), con la intención de aumentar su pH a un valor de 10. Conforme aumenta la concentración de hidroxido de sodio, el valor de pH registrado aumentaba, así como su solubilidad. Al final del proceso, se inyectaron aprox. 42.5 mL de hidroxido de sodio ($NaOH$), logrando una solución con pH 10. Se deja enfriar para posteriormente aforar la solución en un matraz de 500 mL. La solución de laurato de sodio tiene una apariencia cristalina.

Tabla 7.3: Características del Ácido Láurico (Ácido dodecanoico)

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

Se muestra la metodología para la preparación del laurato de sodio (**Figura 7.4**).

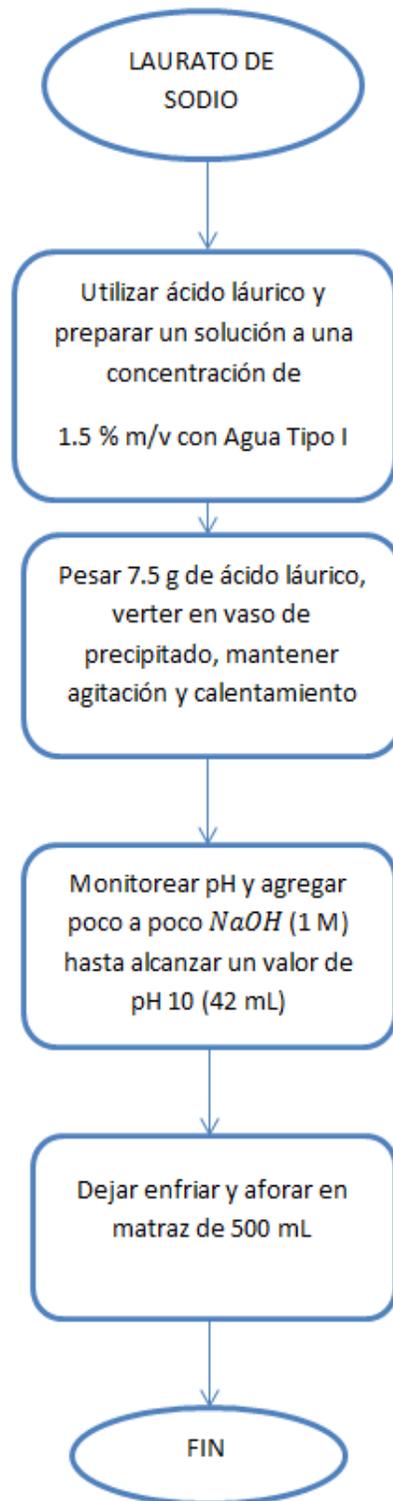
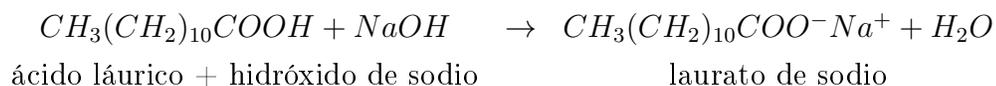


Figura 7.4: Diagrama de flujo del proceso de preparación de la solución de laurato de sodio.

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

Reacción química



Después de la preparación de la solución de laurato de sodio, se realizó una mezcla de carbonato de calcio ($CaCO_3$) y laurato de sodio, la cual se dejó en agitación por 72 horas, con la finalidad de asegurar la máxima adsorción de los carboxilatos en el carbonato de calcio ($CaCO_3$). Posteriormente se deja reposar, se decanta y se realiza un secado de la calcita en un horno con vacío, a una temperatura de 60 °C, para evaporar los restos de agua que pudiera contener.

Metodología para la preparación de la calcita añejada (**Figura 7.5**).

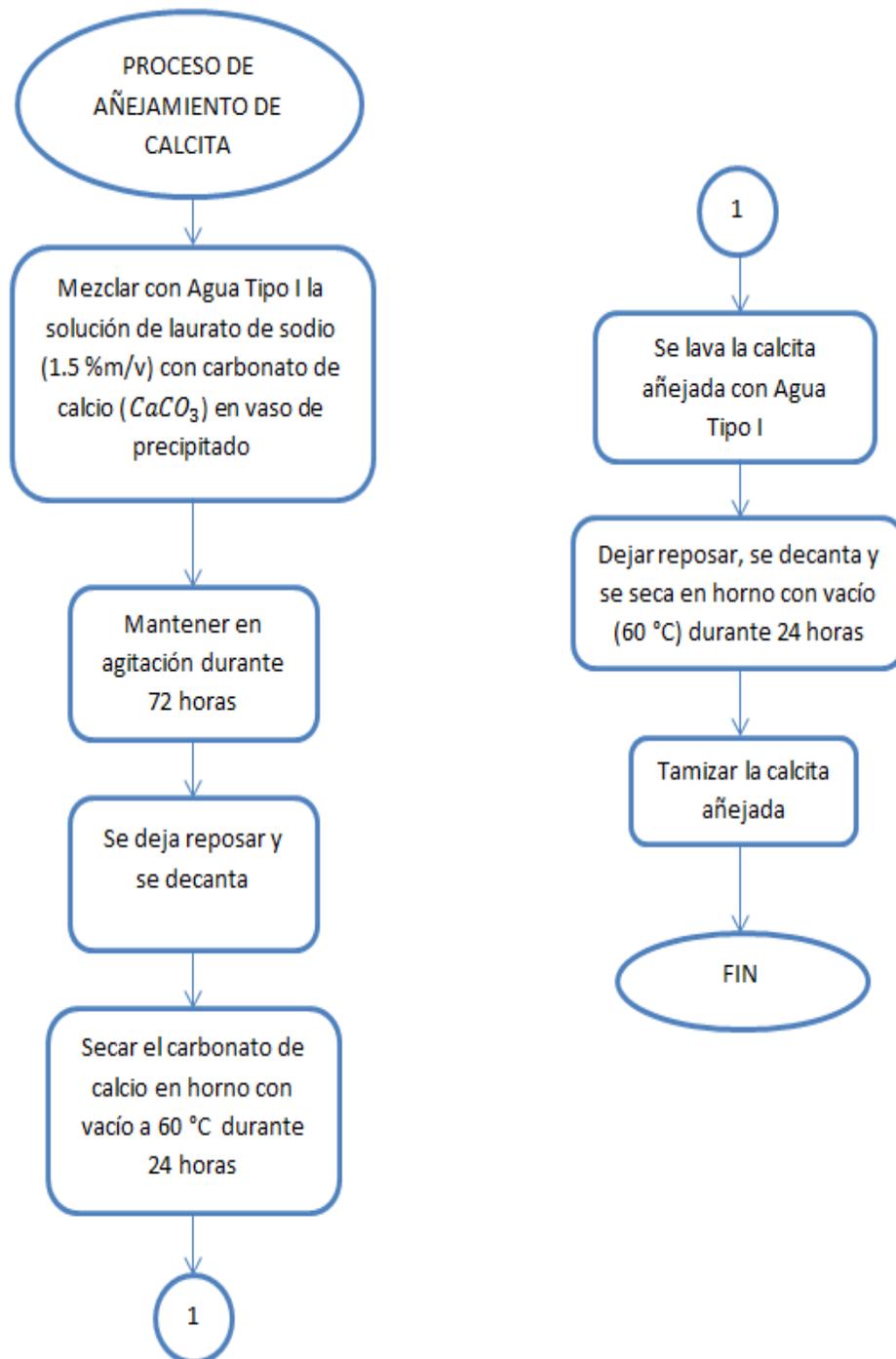


Figura 7.5: Diagrama de flujo de la preparación de la calcita añejada.

7.4. Equipo de Laboratorio

7.4.1. Surface Potential Analyzer for Solid Samples (SurPASS)

El Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas (Modelo SurPASS, **Surface Potential Analyzer for Solid Samples**) (**Figura 7.6**), permite cuantificar el potencial zeta de muestras sólidas mediante una serie de lecturas en los extremos de una celda cilíndrica. Se compacta la muestra sólida, carbonato de calcio ($CaCO_3$), simulando el medio poroso que se analizará. Se hace fluir una solución, mediante una serie de pasos de inyección, a través de una muestra sólida (medio poroso), generando un potencial de corriente, el cual se mide para obtener el potencial zeta.

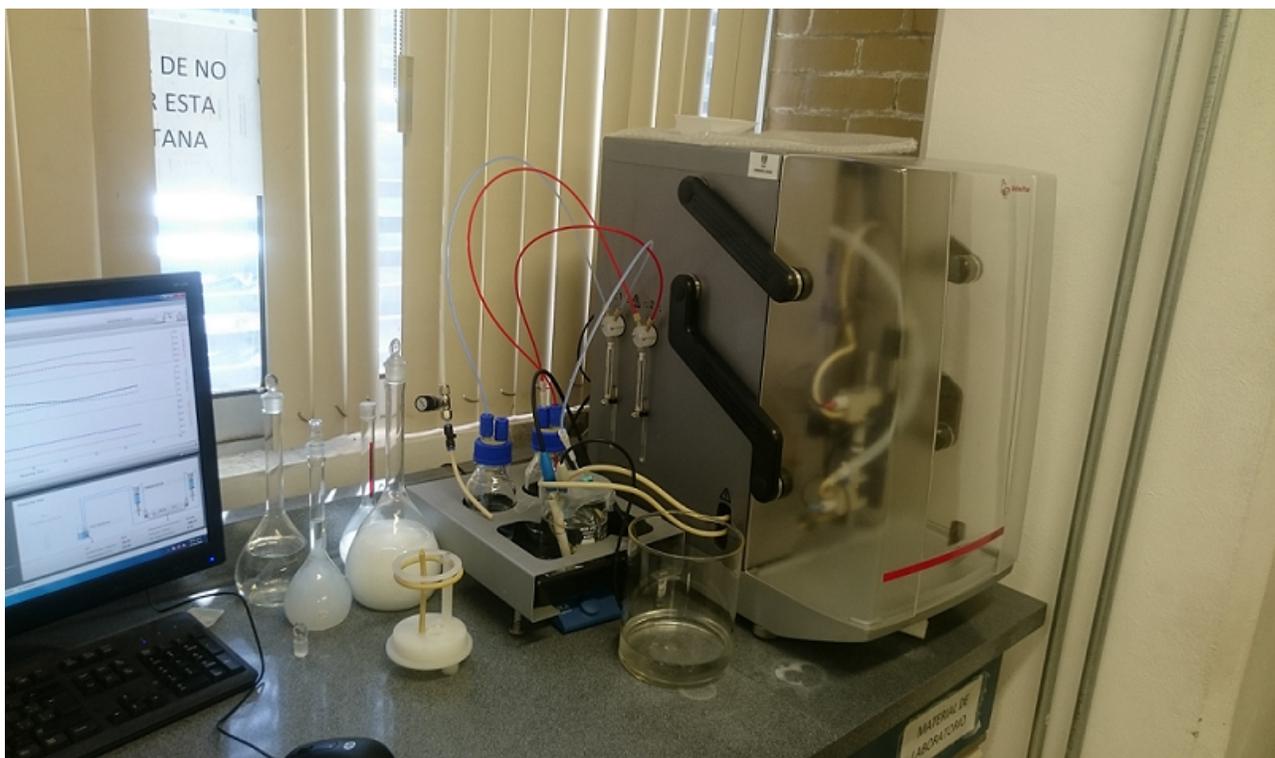


Figura 7.6: Analizador de potencial de superficies para muestras sólidas (SurPASS).

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

En la **Figura 7.7**, se observan los componentes del equipo analizador de potencial para muestras sólidas: válvulas que permite la entrada de la solución (**A**), jeringas que realizan la inyección (**B**), electrodos (**C**), celda de medición (**D**), electrodo para medición de pH (**E**) y medidor de conductividad (**F**).

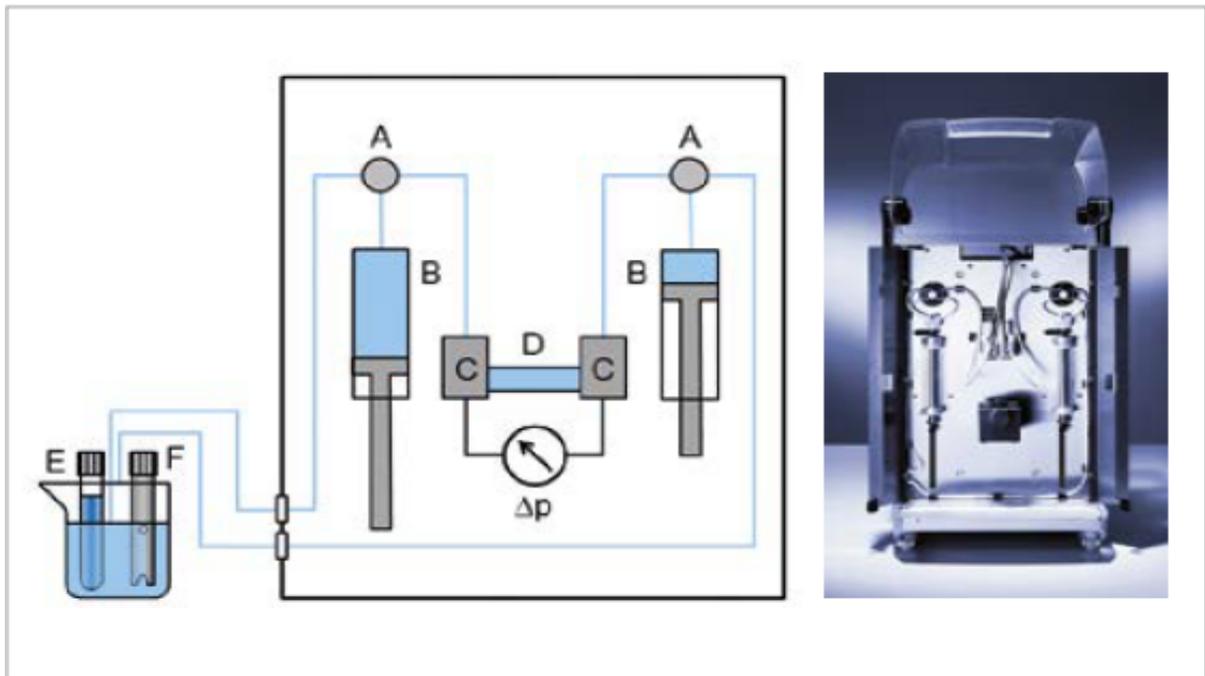


Figura 7.7: Componentes del equipo de laboratorio SurPASS (Luxbacher, 2014).

7.4.2. Equipo ángulo de contacto

Para la medición de ángulo de contacto en la roca, se utiliza el método de la gota cautiva (Captive bubble), utilizando un goniómetro, desarrollado por la USIP de la Facultad de Química (**Figura 7.8**).

Equipo de laboratorio:

- Bala de Agua desionizada (A)
- Bala de aceite (n-decano) (B)
- Bala de presión de confinamiento del medio, celda (C)
- Bomba (D)
- Sistema de iluminación (E)
- Cámara OCA (F)
- Software OCA & PCA para medición de ángulo de contacto (G)

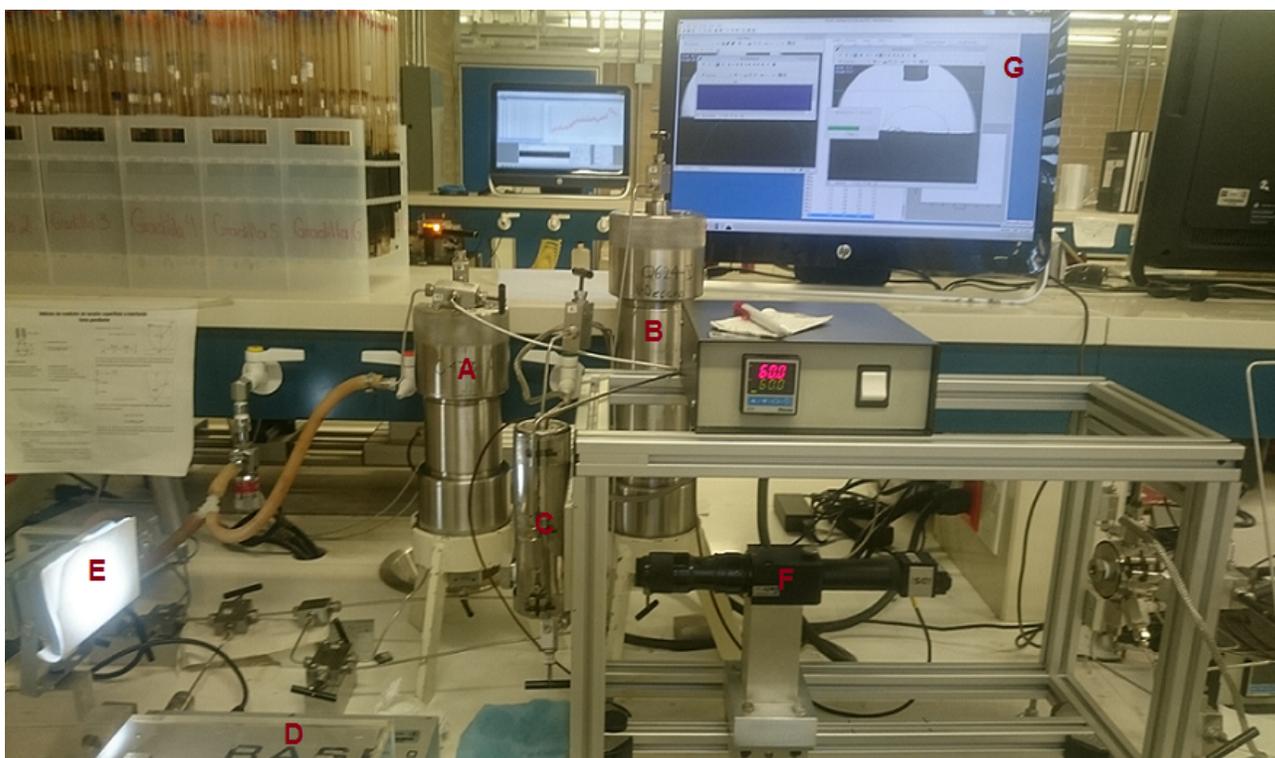


Figura 7.8: Representación de equipo de laboratorio para la medición de ángulo de contacto.

Con el método de gota cautiva (Captive bubble) se realiza la medición del ángulo de contacto (θ) de un fluido con la superficie sólida. En esta técnica, el sistema está conformado por dos fluidos no miscibles (gota de aceite y agua) y la superficie sólida (roca carbonatada). La gota de aceite (n-decano) se forma con un capilar, y por diferencia de densidad la gota asciende (Figura 7.9).

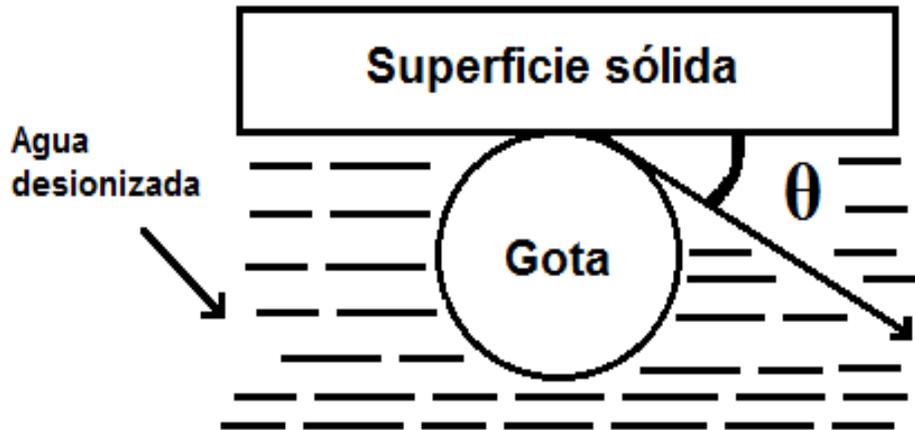


Figura 7.9: Método de la gota cautiva.

Así es como se observa durante la realización del experimento (**Figura 7.10**).



Figura 7.10: Método experimental de gota cautiva.

7.5. Técnica de medición de Potencial Zeta

Se coloca un medio capilar entre 2 superficies sólidas, y se hace fluir una solución a través de ésta mediante una diferencia de presión. El medio capilar puede ser tanto de forma irregular (partículas finas) como de forma regular (superficie plana). Cuando el fluido entra en contacto con el material sólido (superficie), se genera una carga superficial debido a la presencia de iones en el fluido (**Figura 7.11 a**). Cuando el fluido fluye a través del medio, se forman fuerzas que actúan en los iones de la superficie, provocando el movimiento de los iones en la dirección del flujo (**Figura 7.11 b**).

La separación de cargas en el medio durante el flujo del fluido, debido a la diferencia de presión, permite la medición del potencial eléctrico, en los electrodos colocados en los extremos del capilar (resistencia). La separación de cargas crea una fuerza eléctrica que contraresta el flujo. La separación de carga neta conduce a una diferencia de potencial eléctrico (**Figura 7.11 c**).

El movimiento de iones provocado por el flujo del fluido en el medio capilar, crea una corriente eléctrica, la cual es medida por un electrodo que se encuentra en el extremo (**Figura 7.11 d**).

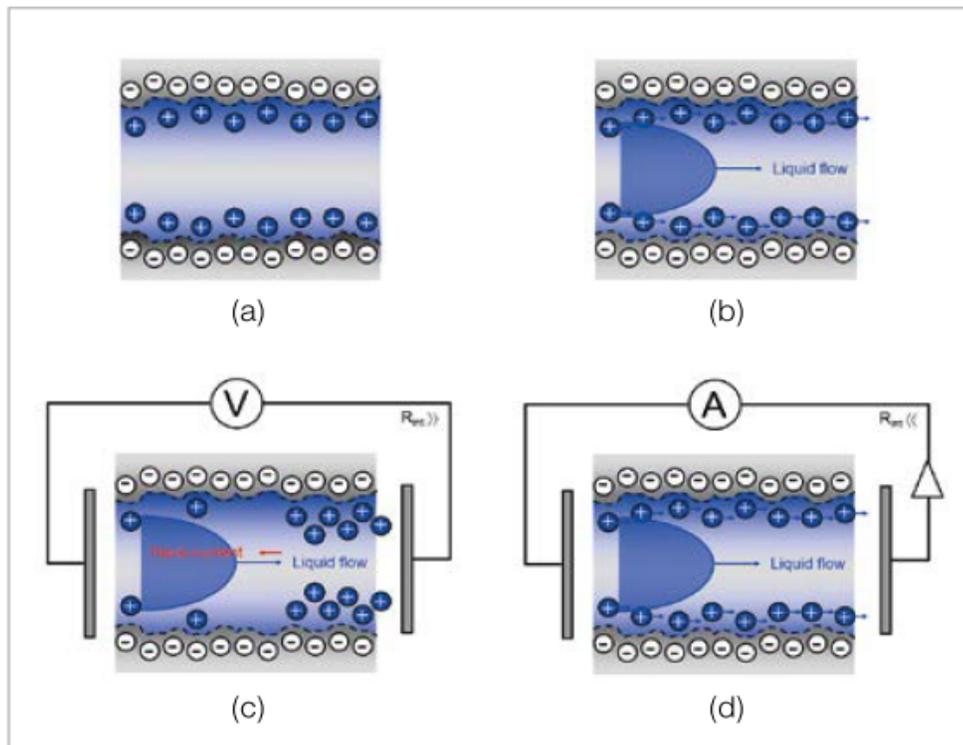


Figura 7.11: Figura esquemática para el cálculo de streaming potential y streaming current (Luxbacher, 2014).

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

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

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

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

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

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

7.6. Medición del Potencial Zeta

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

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

Material

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

Para la medición del potencial zeta a través del equipo de laboratorio es necesario acondicionar los materiales que se requerirán, esto incluye limpieza del equipo y material de laboratorio.

A continuación se describe a detalle los pasos para llevar a cabo las pruebas experimentales:

- Se realiza la limpieza del equipo de laboratorio; se hace circular a través de él agua desionizada, con la finalidad de remover impurezas que pudiera contener de pruebas anteriores. El monitoreo de la conductividad del agua desionizada nos indica la limpieza del equipo.
- Se mide la conductividad de alrededor de 0.10-0.13 [mS/m], indicando que el equipo se encuentra limpio (mide la conductividad del agua desionizada).
- Se lava con agua desionizada y se seca con aire el material restante: espátula, agitador, vasos de precipitado, cilindro de cristal, rodillo, filtros (2), discos sostenedores (4) (**Figura 7.12** y **Figura 7.13**).



Figura 7.12: Filtros de $25 \mu m$, discos sostenedores.



Figura 7.13: Celda cilíndrica de borosilicato.

- Se prepara agua de equilibrio en un vaso de precipitado de 500 ml (**Figura 7.14**). Se pesa 0.6 gramos de carbonato de calcio ($CaCO_3$), se llena con agua desionizada el vaso de precipitado, se tapa (para evitar que se contamine) y se agita por 20 minutos; se deja reposar, se decanta y se encuentra lista para ser el fluido de inyección junto con las soluciones.

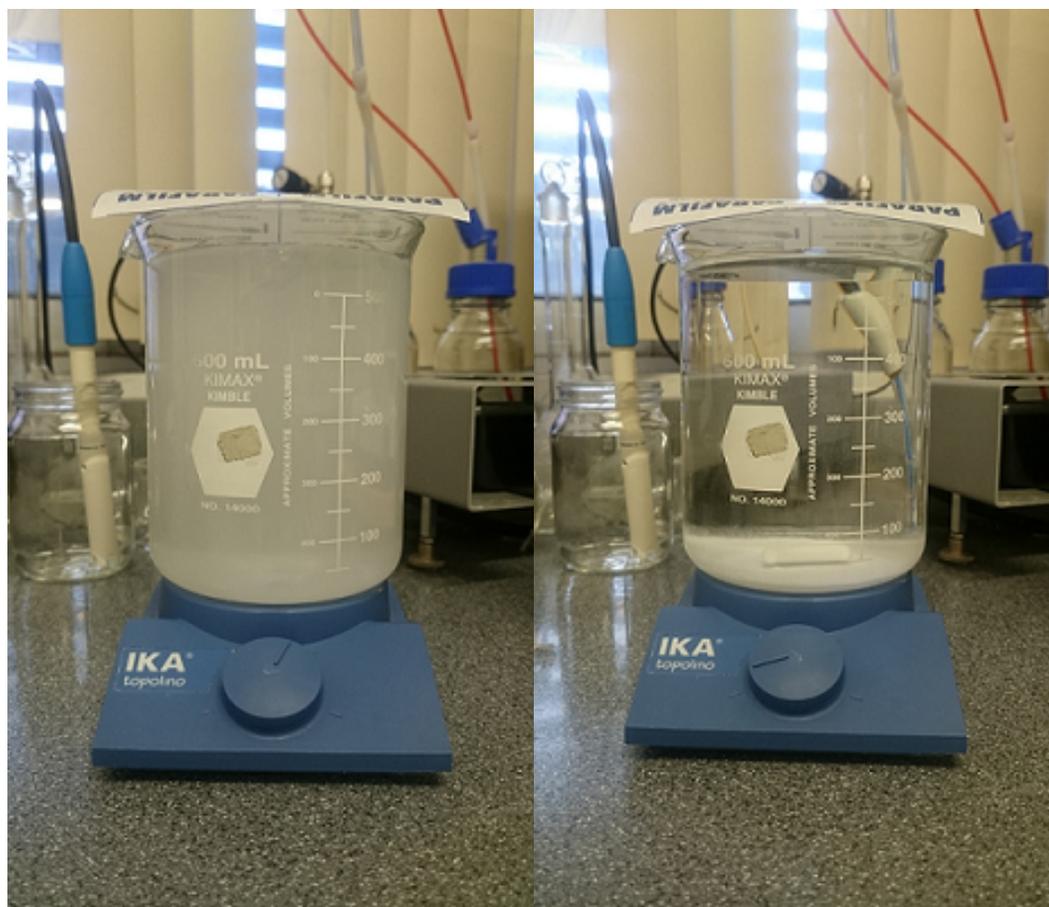


Figura 7.14: Preparación de agua de equilibrio.

- Se preparan las soluciones que se utilizarán como fluido de inyección. Los volúmenes de inyección se conectan a las unidades de titulación.

- El programa de cómputo **Attract 2.1** permite la medición del potencial de corriente (streaming potential). Se inicia el programa y se selecciona la técnica de medición (**Figura 7.15**).

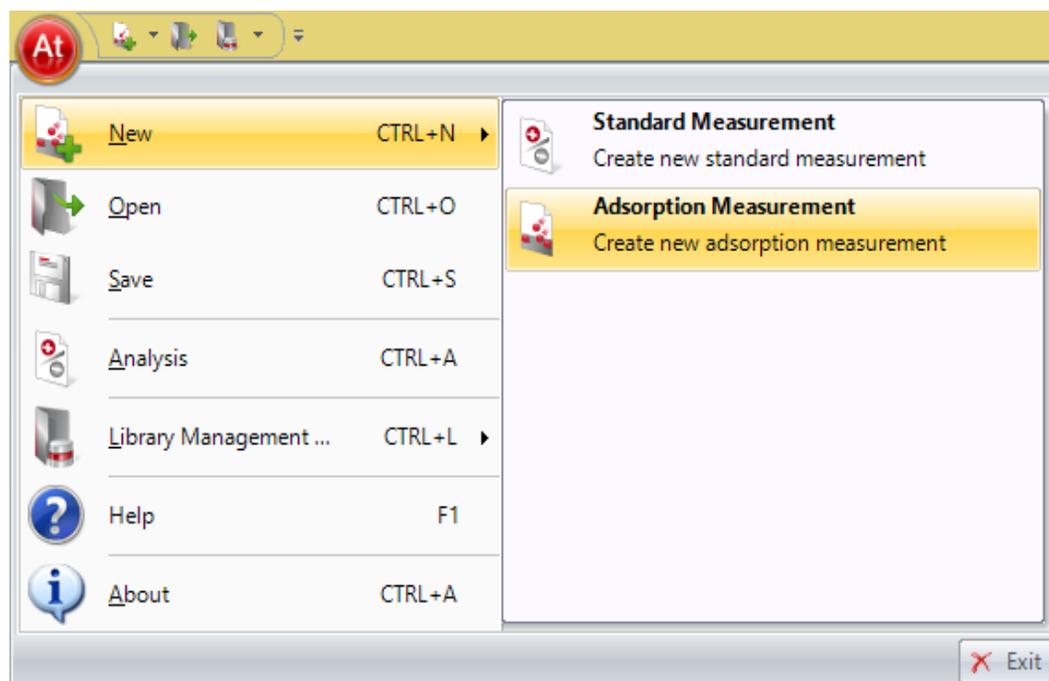


Figura 7.15: Selección de técnica de medición.

- Se programan las etapas de inyección, la unidad de titulación que se utilizará y los volúmenes de inyección que realizará el equipo. La inyección de la solución puede ser programa para ser realizada cada cierto periodo de tiempo o por volumen (**Figura 7.16**).

 **A_2016_01_20_112029**

General Info

Measurement Program with Streaming Potential

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

APT_2016_10_19_020903

Device Control

Figura 7.16: Programación de etapas de inyección en el equipo SurPASS.

- Los filtros de $25\ \mu\text{m}$ se colocan entre 2 discos sostenedores que mantendrán compactado al carbonato de calcio; se pesa 1 gramo y se coloca en la celda cilíndrica y se utiliza el rodillo para su compactamiento (**Figura 7.17**). El carbonato de calcio (CaCO_3) compactado forma un pequeño tapón que sirve como medio poroso, en el cual se analizará el potencial de corriente cuando esté en contacto con la solución.



Figura 7.17: Calcita empacada dentro de la celda.

- Se coloca la solución en el vaso de la unidad de titulación, se realiza un lavado de las mangueras de la unidad de titulación con la solución que se utilizará (**Figura 7.18**).
- La celda cilíndrica del equipo es desmontable, se coloca, se ajusta y se coloca en posición vertical (**Figura 7.19**).
- Se hace pasar un flujo de nitrógeno al agua de equilibrio por 15 minutos, con la finalidad de disolver el dióxido de carbono (CO_2) presente en la solución.
- Se verifica que el agua de inyección tenga una conductividad de 17-18 [mS/m], agregando 166 mililitros de cloruro de potasio (KCl). Se verifican los volúmenes de inyección y se realiza la medición.

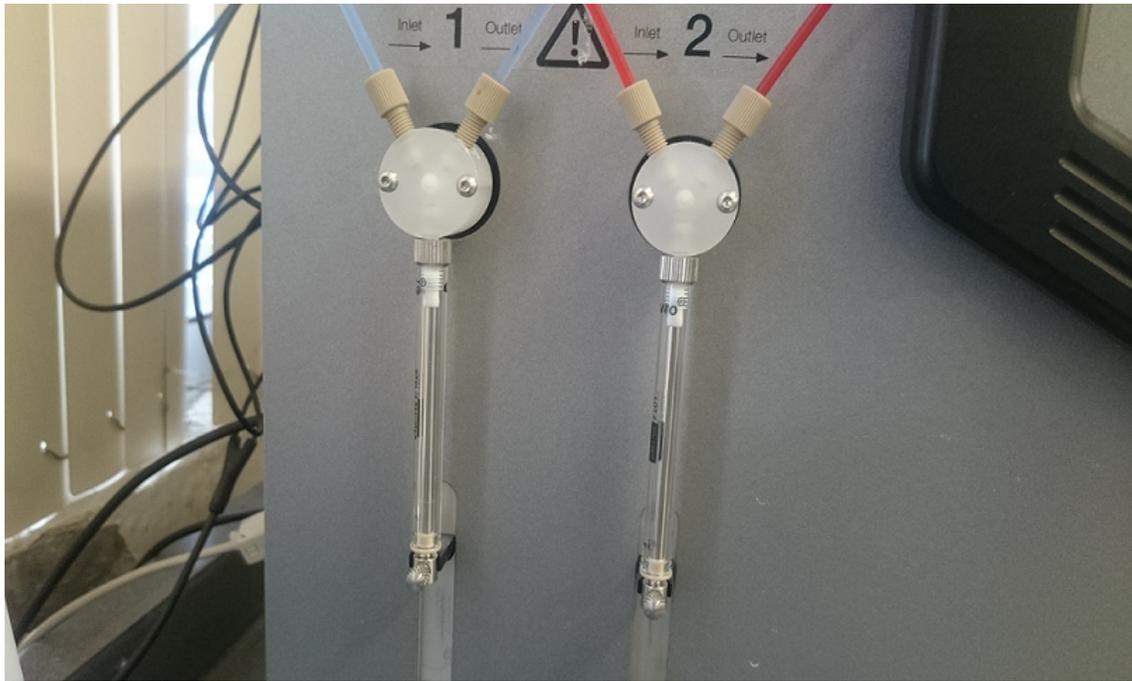


Figura 7.18: Unidades de titulación.

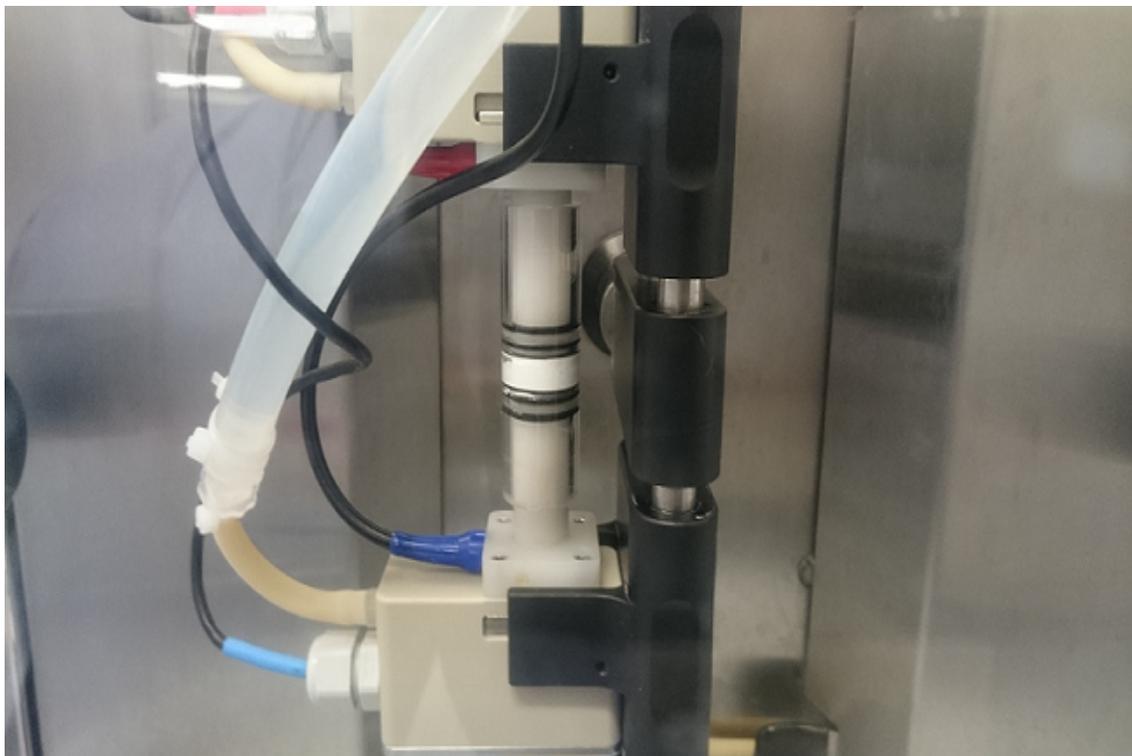


Figura 7.19: Ajuste de la celda en el equipo.

Metodología para la realización de pruebas de potencial zeta (**Figura 7.20**).

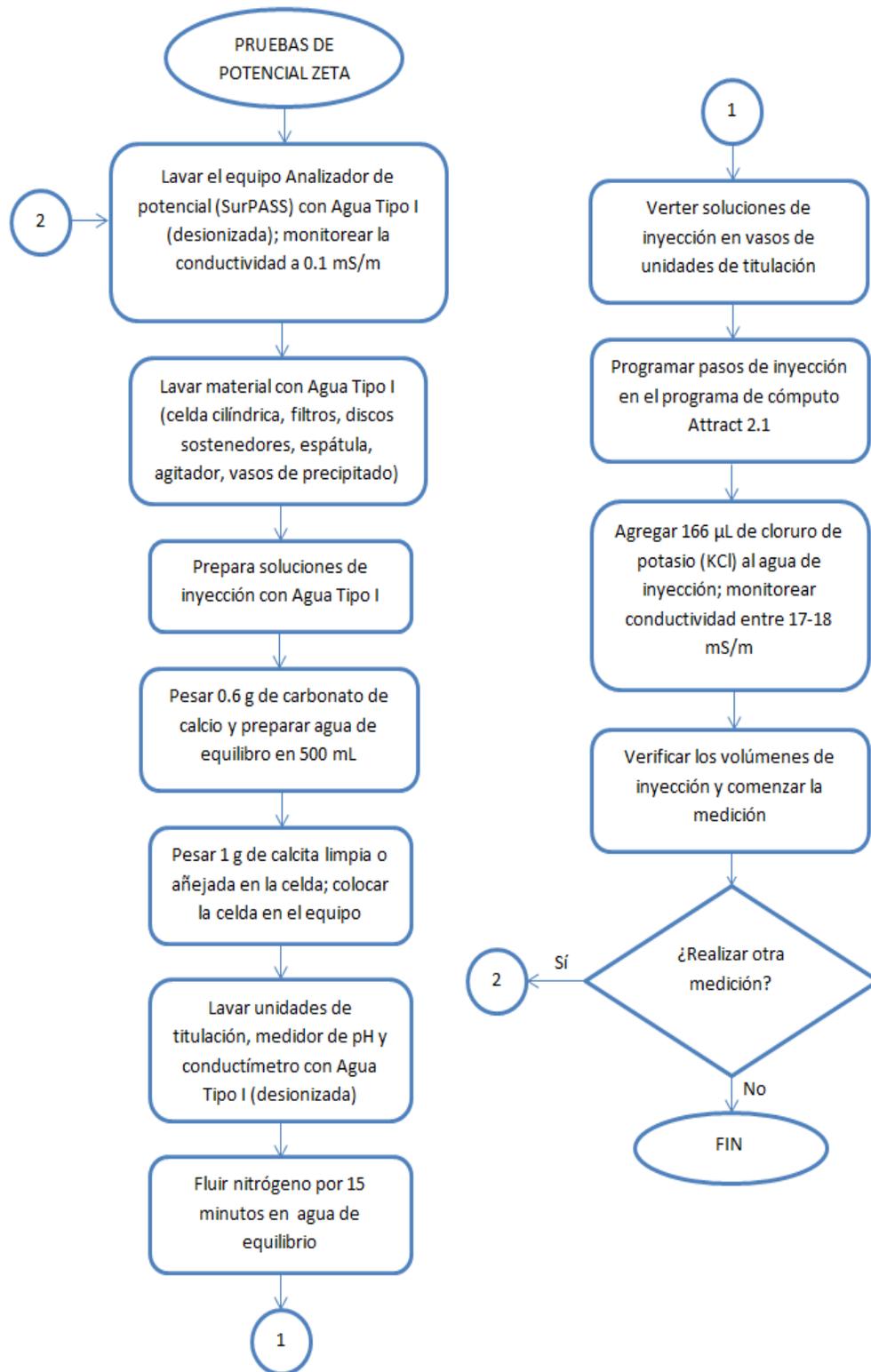


Figura 7.20: Metodología para la realización de pruebas de potencial zeta.

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

En la **Figura 7.21** se muestra un esquema del proceso de medición por el programa **Attract 2.1** del Analizador de potencial de superficies. Se observa en el esquema cómo es que en los extremos se realiza la medición del potencial de corriente [mV] mediante 2 electrodos, así como la diferencia de presión [$mbar$] que permite el flujo y el gasto [ml/min]. Las mediciones de pH, temperatura [$^{\circ}C$] y conductividad [mS/m], se realiza directamente de la solución con los medidores correspondientes.

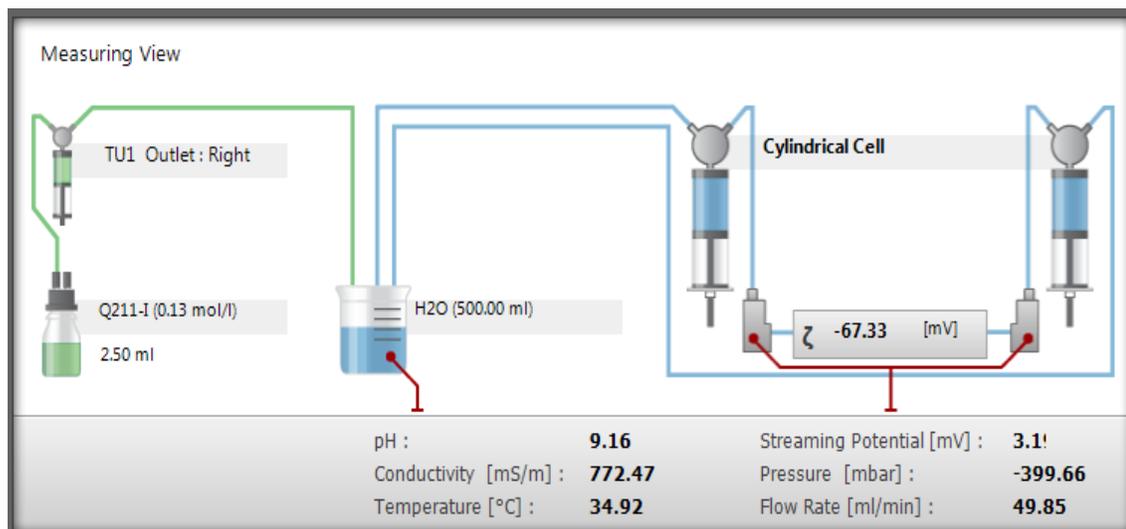


Figura 7.21: Esquema de medición SurPASS del programa Attract 2.1.

Se realiza la medición del potencial de corriente por medio de electrodos, localizados en los extremos de la celda de medición. Las unidades de titulación del equipo de medición, se programan, agregando los volúmenes de solución programados, registrando en cada etapa de titulación las variaciones de streaming potential, presión (mide la diferencia de presión), gasto de flujo, pH, conductividad y se calcula el potencial zeta.

7.7. Medición de ángulo de contacto

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

Se utilizaron soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de calcio ($CaCl_2$) y cloruro de sodio ($NaCl$) a 15000 ppm, para analizar el cambio de mojabilidad en superficies carbonatadas mojadas al aceite. Se realizó un tratamiento a la roca carbonatada para que fuera mojable al aceite (utilizando laurato de sodio); posteriormente se lava la roca con las soluciones, para cambiar nuevamente las propiedades de la roca y se mide el ángulo de contacto para determinar la mojabilidad de la roca.

Material

- Equipo de medición de ángulo de contacto desarrollado por la USIP
- Software OCA & PCA para medición de ángulo de contacto
- Muestra de roca
- Laurato de sodio

A continuación se describe el proceso que se realizó:

- Se tiene una muestra pequeña de caliza (0.3 cm x 0.7cm x 1.3 cm), la cual se remoja en un vaso de precipitado con laurato de sodio (concentración de 1.5 % m/v) durante 72 horas, para cambiar su mojabilidad al aceite (**Figura 7.22**).



Figura 7.22: Añejamiento de roca en laurato de sodio.

- Se seca la roca, se coloca dentro de la celda para medir el ángulo de contacto. Se utiliza n-decano para medir el ángulo de contacto en la roca.
- Se enciende el equipo de cómputo OCA & PCA para la medición de ángulo de contacto. Se coloca la muestra de roca en el pistón, dentro de la celda.
- Se purga el equipo y se presurizan las líneas (500 psi y 60° C). Se llena el ambiente de la celda con la bomba (Bala con Agua tipo I). Se enciende el controlador de temperatura y se controla la presión hasta que se estabilice.
- Se inicia con la dosificación de la gota de n-decano en el sistema; se abre la válvula y se dosifica a 0.5 $\mu L/s$, hasta que se forme la gota.

- Una vez creada la gota (n-decano), se cierra la válvula. Si la gota no ha caído sobre la muestra, se acerca el pistón para que la gota se pegue a la roca (**Figura 7.23**).

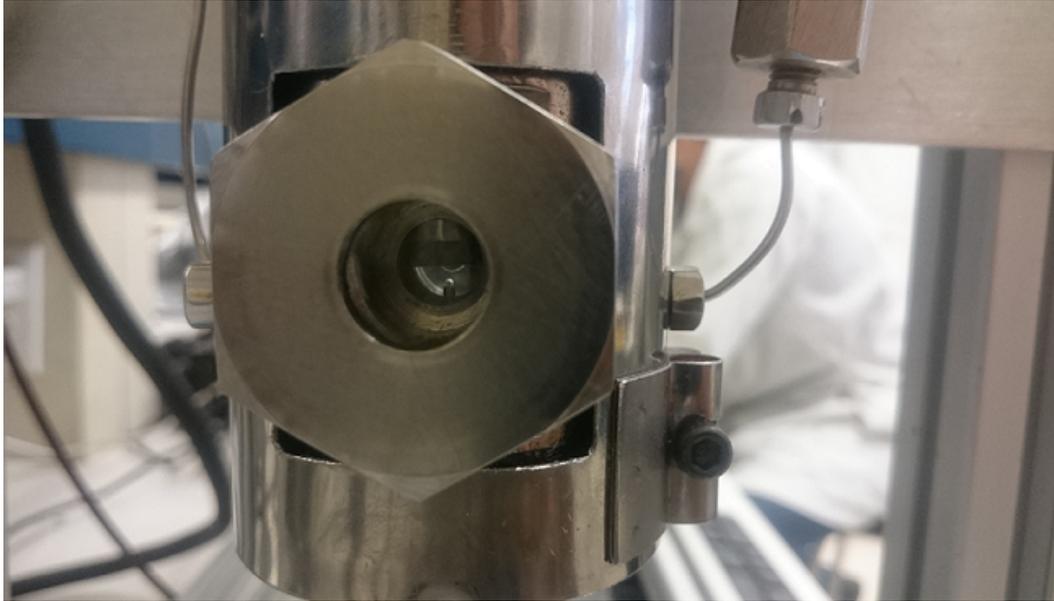


Figura 7.23: Imagen de gota de n-decano sobre la superficie carbonatada.

- Se ajusta el lente de la cámara y se mide el ángulo de contacto con el software SCA20-Software OCA & PCA, y se deja reposar durante 12 horas. Durante ese tiempo, se mide la variación del ángulo de contacto, tomando una foto de la roca (**Figura 7.24**).
- Posteriormente se seca la roca y se deja remojando con el fluido de inyección (Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $NaCl$) durante 72 horas. De esta manera, se remueve el material carboxílico previamente adsorbido debido a los iones.
- Se repite el procedimiento, se coloca la muestra en la celda, se forma la gota y se mide el ángulo de contacto. El equipo mide ángulo de contacto por la derecha y por la izquierda.

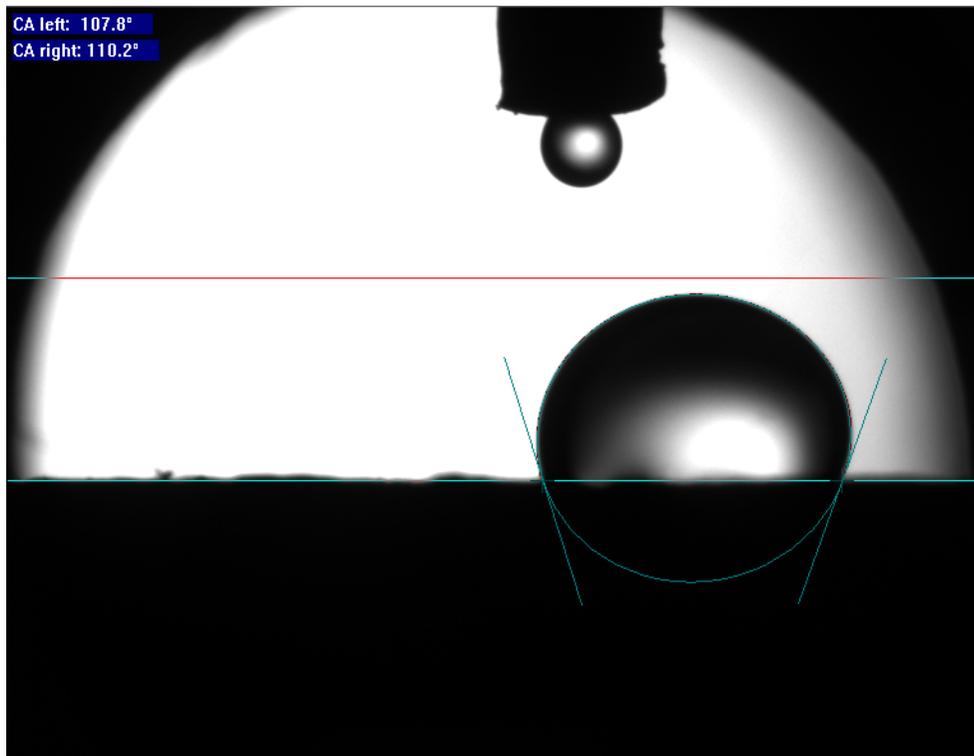


Figura 7.24: Prueba de medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva.

Los tratamientos que se realizan en la muestra, (primero con carboxilatos y después con el fluido de inyección) tienen la finalidad de modificar la mojabilidad. Con el tratamiento con laurato de sodio, la muestra se vuelve mojable al aceite, por los carboxilatos impregnados. Posteriormente, con la muestra remojándose en la solución (Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $NaCl$) con una concentración de 15000 ppm, se inyecta n-decano con el propósito de saber qué tanto cambió la mojabilidad de la muestra debido al contacto con las soluciones.

A continuación se muestra la metodología para la realización de las pruebas de ángulo de contacto (Figura 7.25).

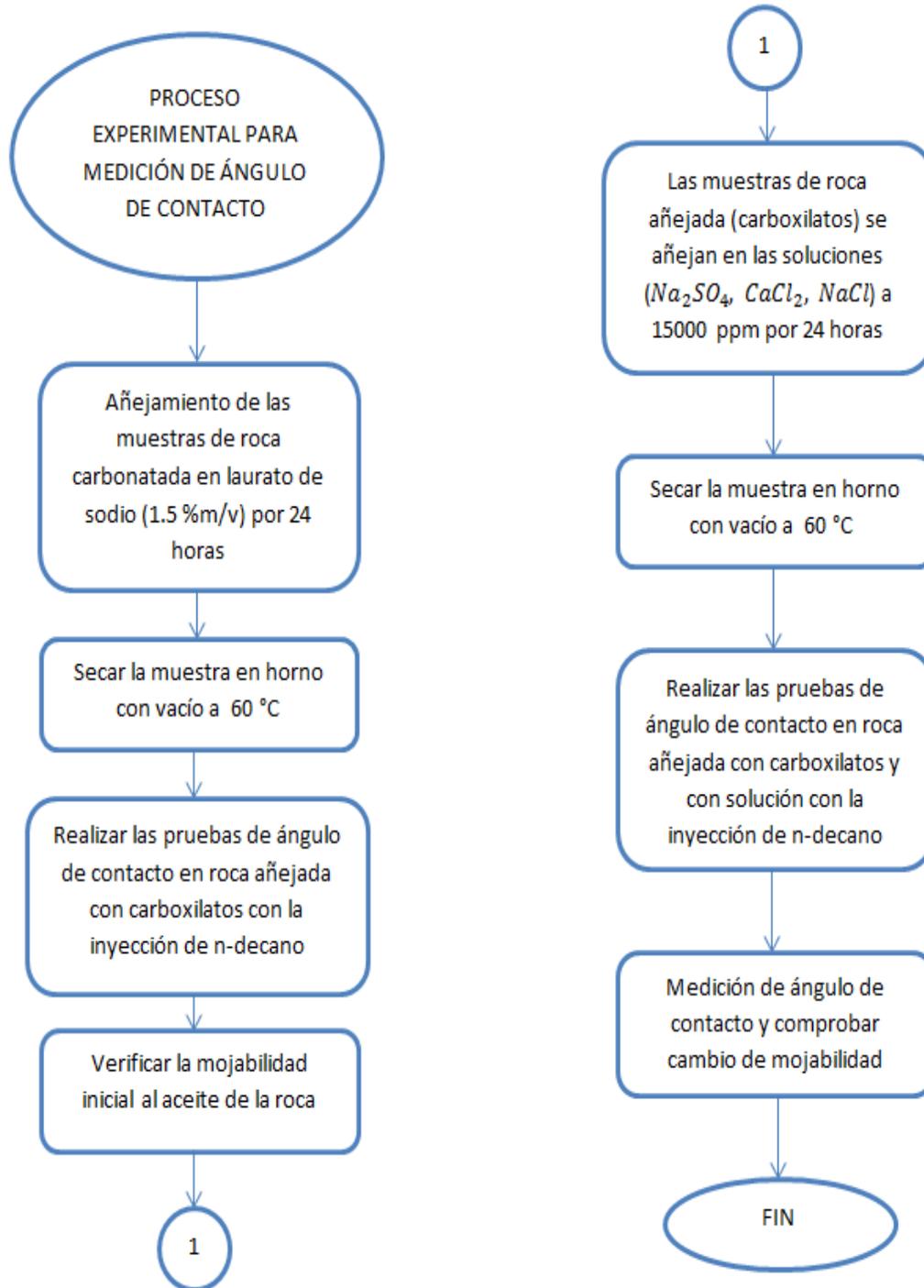


Figura 7.25: Metodología para la medición de ángulo de contacto.

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La mojabilidad se relaciona con las propiedades eléctricas de la interfase sólido-fluido y el potencial zeta describe potencial eléctrico. La manifestación de carga superficial se debe a la adsorción de iones presentes en el medio.

La mojabilidad en los carbonatos, es consecuencia de la adsorción de carboxilatos sobre la superficie de la roca como resultado de las interacciones iónicas, de la parte polar negativa de las moléculas de carboxilatos y la carga superficial positiva de la roca. La adsorción de carboxilatos hacen que la roca presente mojabilidad al aceite. Un cambio de mojabilidad al agua, se puede considerar como un método para incrementar la recuperación de hidrocarburos, favoreciendo el proceso de imbibición.

Durante la adsorción de los carboxilatos se neutralizan las cargas positivas de la superficie carbonatada (calcita); este proceso se puede registrar a través del potencial zeta. Existen varias opciones para desorber los carboxilatos y restaurar la condición de mojabilidad al agua de la superficie mineral, por ejemplo: la inyección de tensoactivos, vapor o iones.

En este trabajo se analizó el efecto de los iones minerales (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Cl^-) sobre la desorción de carboxilatos, con el propósito de restaurar la mojabilidad de la superficie mineral, haciéndola mojabable al agua. La adsorción fue medida a través del potencial zeta y su impacto sobre la mojabilidad se determinó a través del ángulo de contacto. En una primera etapa únicamente se analizó la adsorción de los iones minerales sobre la superficie carbonatada; posteriormente, ésta fue añejada en presencia de carboxilatos para simular el proceso que se presenta en el yacimiento y como consecuencia la superficie carbonatada adquiere la mojabilidad al aceite.

En una tercera etapa, esta superficie añejada, se puso en contacto con las soluciones de iones minerales, siguiendo también este proceso a través del potencial zeta. Finalmente, todo el proceso se repitió, siguiendo su evolución a través del ángulo de contacto.

8.1. Comportamiento del potencial zeta de una superficie carbonatada en función del pH

Un estudio en calcita sintética realizado por Durán (et al., 2016), muestra el rango de potencial zeta positivo en función del pH (**Figura 8.1**).

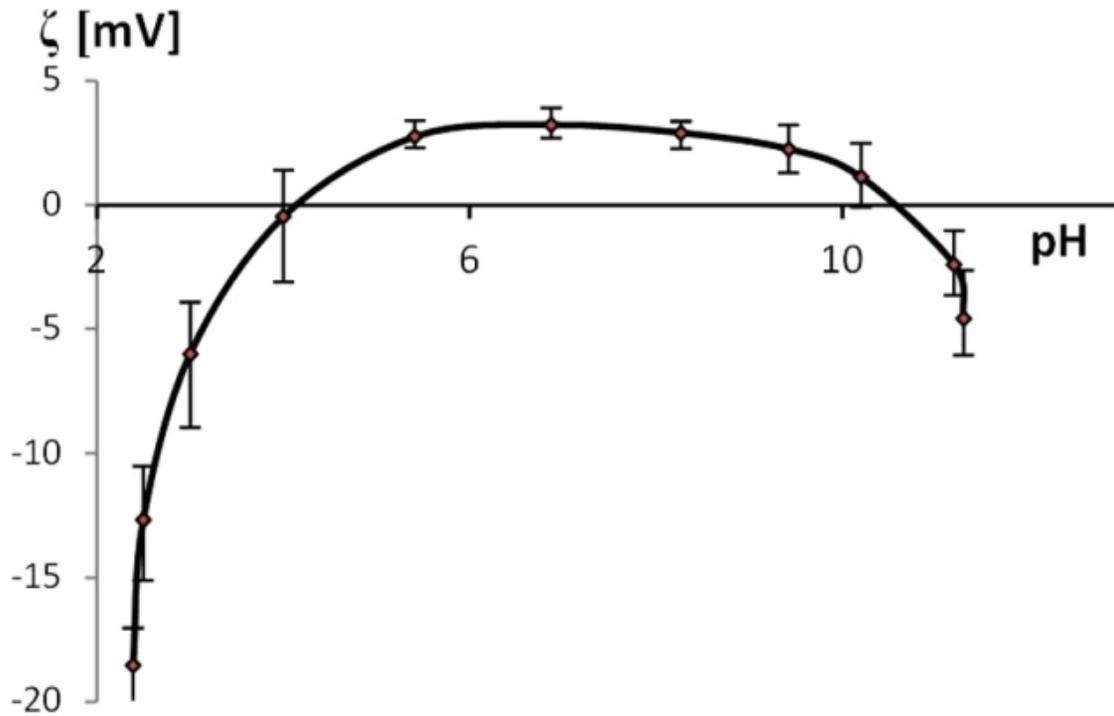


Figura 8.1: Potencial zeta en función del valor de pH (Durán et al., 2016).

Las pruebas realizadas se efectuaron en un rango de pH entre 8.6 y 9.7, mostrando la calcita valores positivos de acuerdo al estudio.

8.2. Análisis del potencial zeta en superficies carbonatadas en función de la concentración de iones

La **Figura 8.2** muestra la lectura de potencial zeta de calcita limpia en función de la concentración de sulfato de sodio (Na_2SO_4). Se observa que al incrementarse la concentración de sulfato de sodio, se modifica la carga superficial, teniendo un potencial zeta cada vez más negativo. Lo anterior sugiere que los iones sulfato (SO_4^{2-}), se adsorben sobre los sitios positivos de la superficie carbonatada, modificando la carga superficial de roca. A bajas concentración (de 0 a 150 mM), se aprecian valores positivos de la potencial zeta, debido a la interacción de los iones sodio (Na^+) sobre los sitios con carga negativa de la superficie; posteriormente, al incrementarse la concentración y adsorción de los iones sulfato, se observa que la carga superficial se vuelve más negativa.

Comparando las lecturas de potencial zeta en calcita limpia con inyección de sulfato de sodio, con la lectura en calcita limpia únicamente desplazando agua (lectura base de potencial zeta en calcita limpia), se observa el cambio el cambio en la carga superficial. El recuadro de color negro muestra la lectura base del potencial zeta (en el rango de pH previamente establecido), mientras que la línea de color morado representa el comportamiento de carga que se presenta, por la inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

Analizando la variación que se presenta entre ambas lecturas de potencial zeta, tomando como base la lectura que se presenta desplazando únicamente agua (aprox. -2 mV), el punto isoeléctrico de la calcita limpia mediante la inyección de sulfato de sodio se presenta a una concentración entre 166 y 175 mM; anterior a esa concentración, se muestra un potencial positivo. Al incrementarse la concentración, la variación de la carga superficial es 100 mayor a la lectura base (aprox. -211 mV) (**Figura 8.2**).

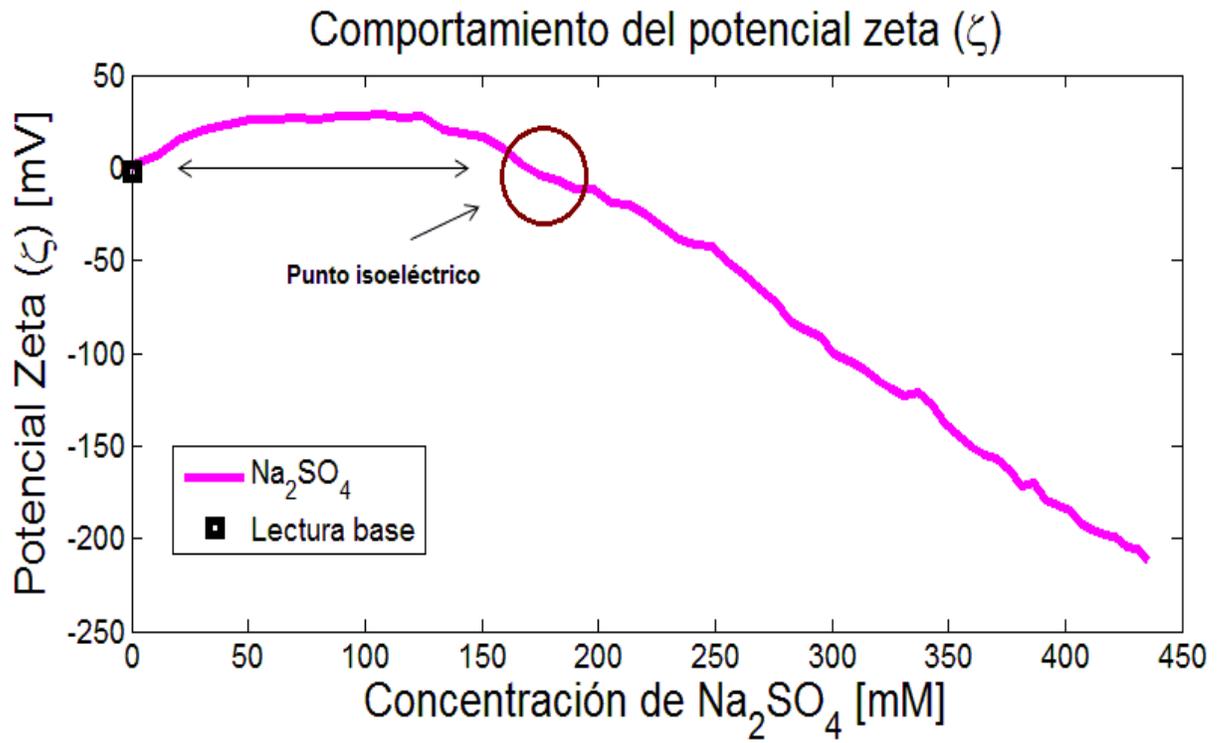
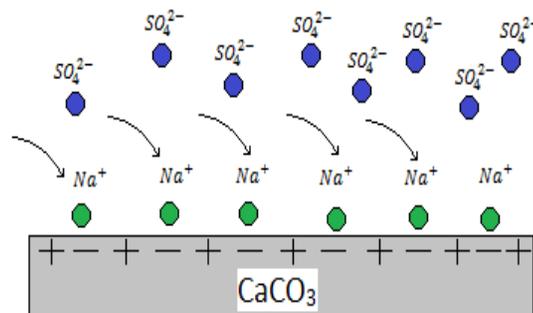
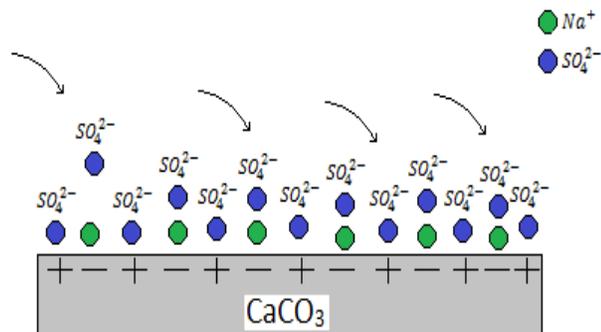


Figura 8.2: Variación de las lecturas de potencial zeta en calcita limpia con y sin inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

En la **Figura 8.3** se muestra el posible efecto y acomodo iónico por parte de los iones sulfato, basado en las lecturas de potencial zeta. Al comienzo se muestran lecturas de potencial zeta con valores positivos, como resultado de la adsorción de los iones sodio (Na^+); al aumentar la concentración, los iones sulfato (SO_4^{2-}) interactúan sobre los iones sodio, mostrando lecturas de potencial zeta negativas.



a)



b)

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

Se realizaron pruebas con cloruro de calcio ($CaCl_2$); se observa en la **Figura 8.4**, a bajas concentraciones (aprox. 60 mM), la lectura de potencial zeta muestra valores positivos de la carga superficial, debido a la interacción de los iones calcio (Ca^{2+}). Sin embargo, al aumentar la concentración de cloruro de calcio, se aprecia un cambio en la carga superficial de la calcita, comparado con la lectura base, presentando valores negativos conforme se incrementa la concentración de cloruro de calcio, debido a la adsorción de iones cloruro (Cl^-).

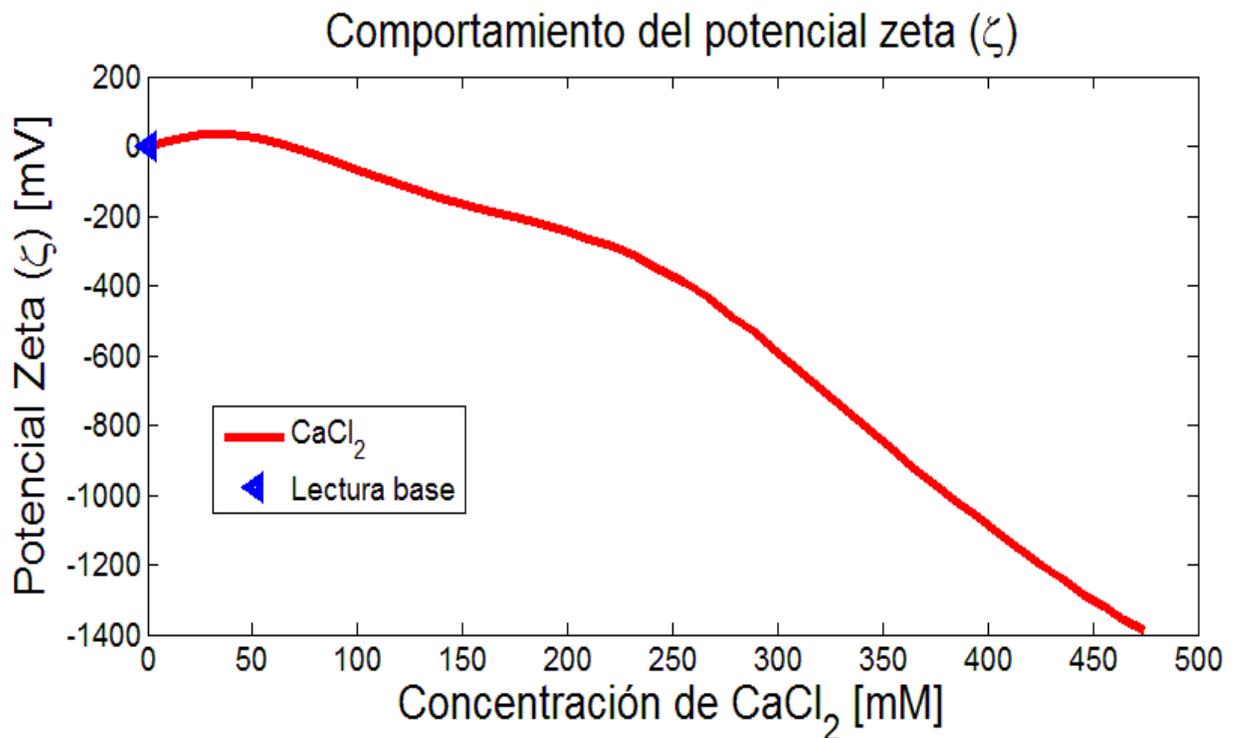


Figura 8.4: Lecturas de potencial zeta en calcita limpia con y sin inyección de cloruro de calcio ($CaCl_2$).

Se considera que los iones calcio (Ca^{2+}) reaccionan sobre los posibles sitios con carga negativa que puede tener la superficie carbonatada (**Figura 8.5 a**). Al incrementarse la concentración, los iones cloruro (Cl^{-}) forman enlaces con la superficie de carga positiva, ocasionando lecturas negativas de potencial zeta (**Figura 8.5 b**).

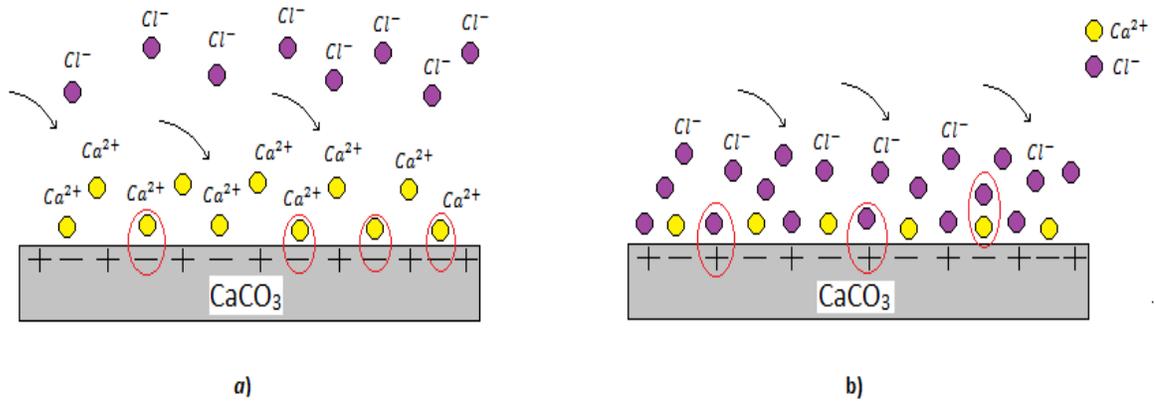


Figura 8.5: Distribución de iones calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^{-}) sobre superficie carbonatada.

En la **Figura 8.6** se muestra la lectura de potencial zeta con la inyección de cloruro de sodio ($NaCl$). Se observa un comportamiento estable del potencial zeta, con valores de -3 [mV], sugiriendo que la interacción de los iones sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-) sobre la superficie carbonatada se produce de una manera similar. Los iones sodio (Na^+) interactúan sobre los sitios negativos de la superficie, mientras que los iones cloruro (Cl^-) interactúan sobre los sitios positivos que pueda presentar la superficie carbonatada y con los iones sodio previamente adsorbidos.

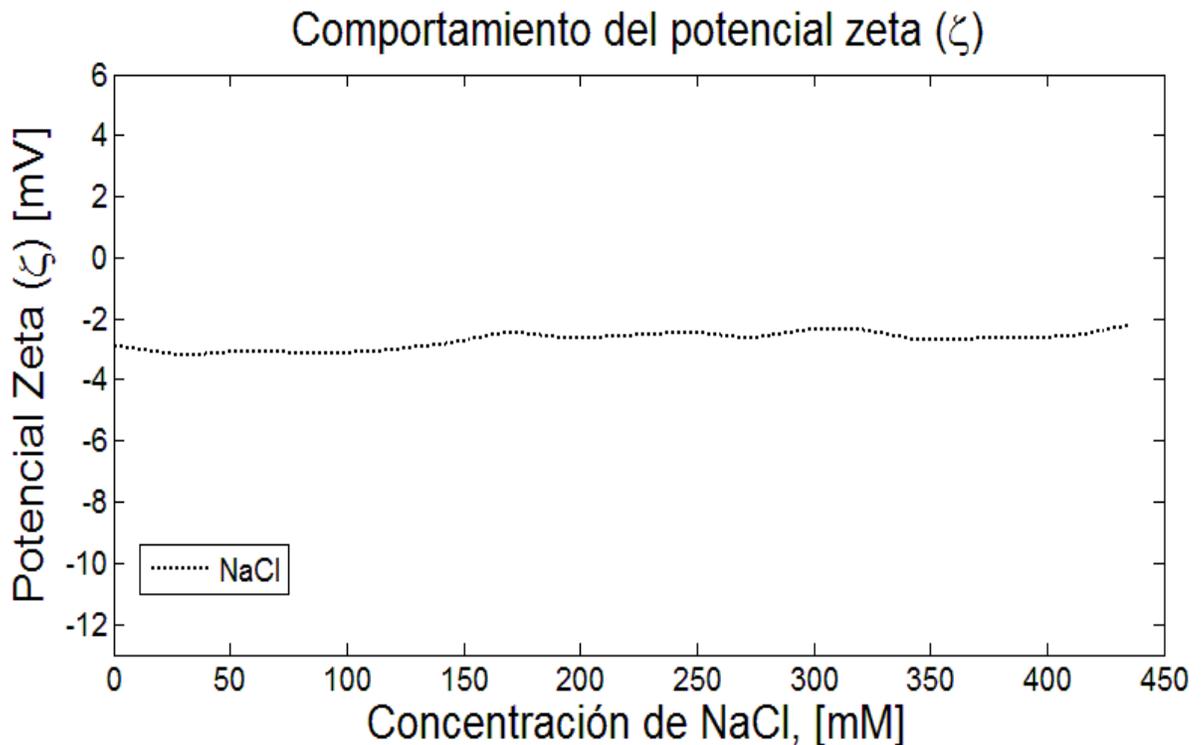


Figura 8.6: Comportamiento del potencial zeta en calcita limpia en presencia de cloruro de sodio ($NaCl$).

8.3. Comparación de comportamiento de potencial zeta en superficies carbonatadas

En la **Figura 8.7** se muestra el comportamiento del potencial zeta en calcita limpia en presencia de las soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de calcio ($CaCl_2$) y cloruro de sodio ($NaCl$). Se observa que el comportamiento del potencial zeta varía dependiendo de los iones. Con sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$), se observa un cambio en la carga superficial conforme se incrementa la concentración de iones. Sin embargo, con la solución de cloruro de sodio ($NaCl$), se muestra un comportamiento de potencial zeta estabilizado (-3 [mV]), sin grandes variaciones, a lo largo del rango de concentración establecido, debido a la interacción entre los iones sodio (Na^+), cloruro (Cl^-) y sobre la superficie limpia. La variación más significativa se presenta con la solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$), adsorbiéndose en ella una mayor cantidad de iones calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-), lo que resulta en valores de potencial zeta más negativos (-1400 [mV]), en comparación con los mostrados con sulfato de sodio (Na_2SO_4).

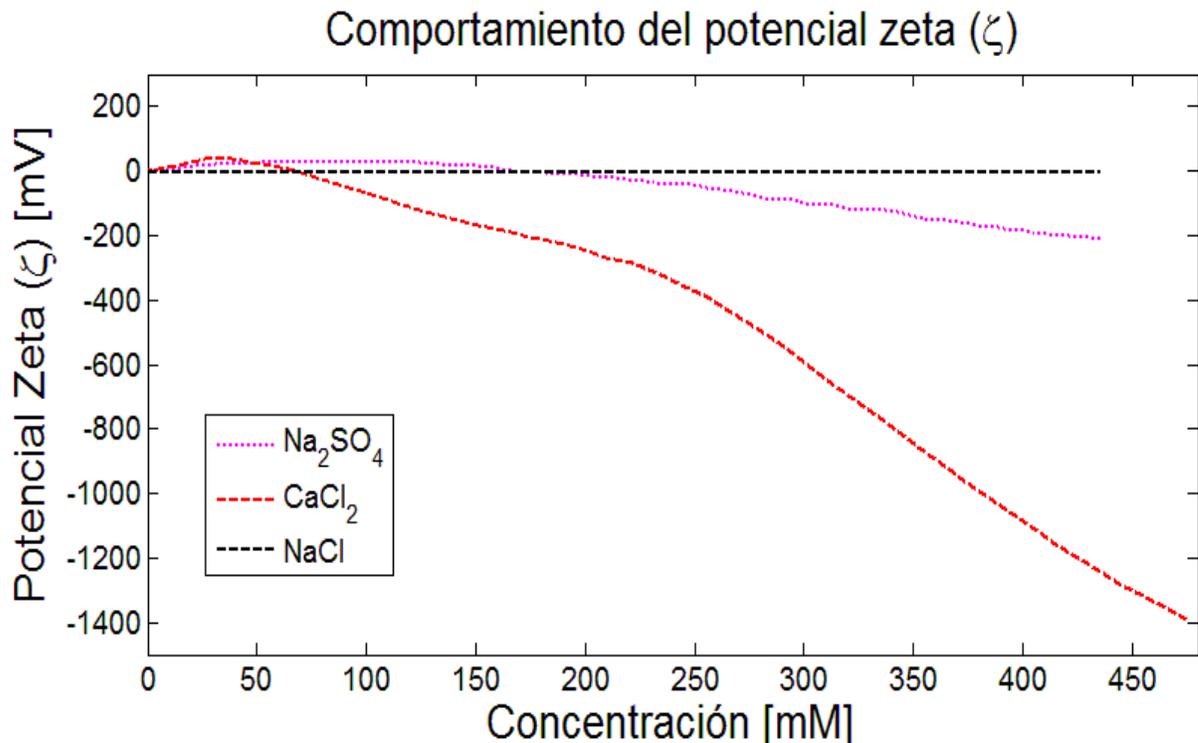


Figura 8.7: Comportamiento del potencial zeta en calcita limpia en presencia de las soluciones propuestas.

8.4. Análisis del potencial zeta en superficies carbonatadas añejadas

Después de realizar pruebas de potencial zeta en superficies carbonatadas limpias y comprobar el cambio en su carga superficial como consecuencia de la interacción de los iones sulfato (SO_4^{2-}), calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-), se continuaron las pruebas experimentales, ahora sobre superficies carbonatadas añejadas, con el objetivo de analizar la desorción de los carboxilatos debido a la presencia de esos iones. Se comparó la carga superficial que presentan en estas pruebas con la lectura base en calcita añejada (únicamente desplazando agua).

Se analizó la lectura de potencial zeta en calcita añejada, con inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4). En la **Figura 8.8** se observa que a lo largo del rango de concentración establecido, la lectura de potencial zeta es negativa, debido a la presencia de carboxilatos sobre la superficie carbonatada.

La desorción de carboxilatos se produce a lo largo del proceso de inyección, como resultado de la interacción de los iones sodio (Na^+) con los carboxilatos. Los iones sulfato (SO_4^{2-}) interaccionan con la superficie carbonatada después de la desorción de los carboxilatos; los iones sodio remueven los carboxilatos de la superficie y de esa manera los iones sulfato se adhieren sobre ésta.

Se muestra que al aumentar la concentración de iones sulfato (SO_4^{2-}), el potencial zeta se vuelve más negativo. La aparente estabilidad (meseta) en la lectura del potencial zeta a altas concentraciones (mayores a 400 mM), indica una saturación de la superficie por la solución.

Se muestra la comparación de la lectura base de potencial zeta con el comportamiento que presenta como resultado de la inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4). La línea continua de color morado muestra el potencial zeta. Se observa el cambio de la carga superficial debido a los iones sulfato (SO_4^{2-}), siendo más negativa al aumentar la concentración de iones. La lectura base presenta un valor de -29 [mV]. La variación máxima que se presenta es 29 veces mayor, comparado con la lectura base, al final del proceso de inyección (**Figura 8.8**).

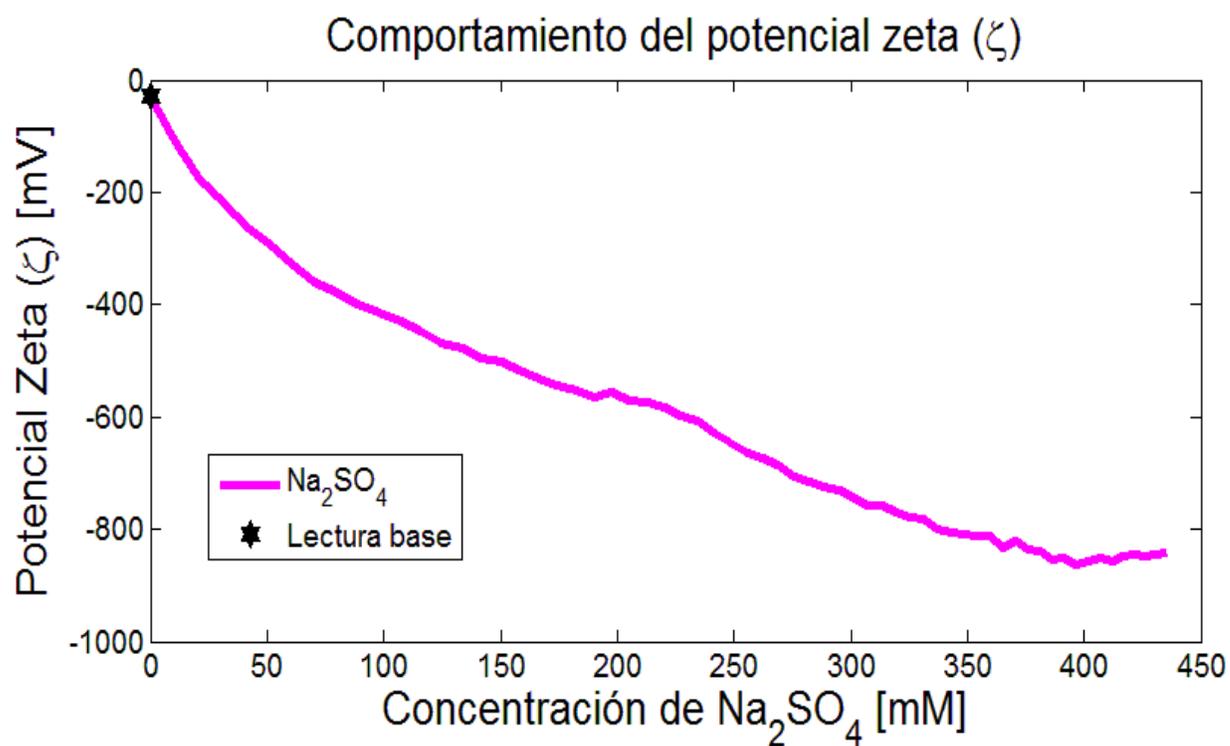
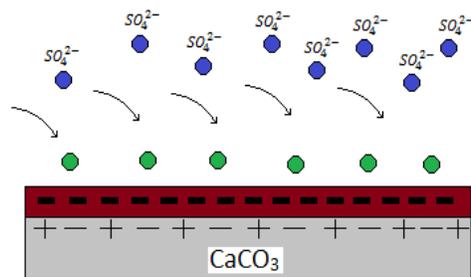


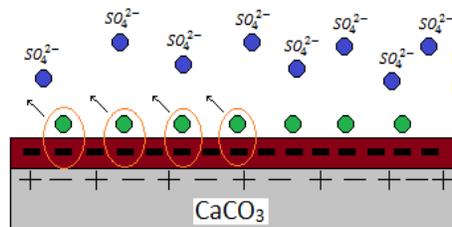
Figura 8.8: Variación de las lecturas de potencial zeta en calcita añejada con y sin inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

Tanto los iones sodio (Na^+) como los iones sulfato (SO_4^{2-}) interactúan sobre la superficie. Se establece que los iones sodio reaccionan con los carboxilatos adsorbidos sobre la superficie (**Figura 8.9 a**), provocando la desorción de éstos (**Figura 8.9 b**). Posteriormente, los iones sulfato se adsorben sobre la superficie carbonatada (**Figura 8.9 c**), presentando las lecturas de potencial zeta cada vez más negativas conforme se incrementa la concentración de sulfato de sodio (Na_2SO_4).



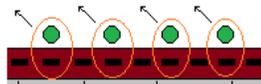
a)

Interacción entre iones y carboxilatos adsorbidos en la superficie.

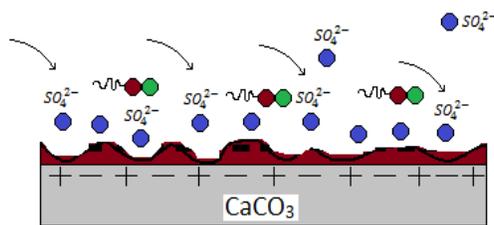


b)

Desorción de carboxilatos



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



c)

Figura 8.9: Esquema de interacción de iones sulfato (SO_4^{2-}) sobre superficie con carboxilatos adsorbidos.

Se analizó el cambio de carga superficial de la calcita con la presencia de carboxilatos adsorbidos, mediante la inyección de una solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$). La **Figura 8.10** muestra el potencial eléctrico de la superficie carbonatada. Se observa que a bajas concentraciones (de 0 a 250 mM) se presentan lecturas positivas de potencial zeta. Esto es por la interacción de los iones calcio (Ca^{2+}) con los carboxilatos, provocando una desorción y de ese modo valores positivos.

Sin embargo, al incrementarse la concentración de cloruro de calcio, los valores del potencial zeta muestran un cambio de signo, siendo negativos a partir de una concentración cercana a 250 mM. Los iones calcio (Ca^{2+}) absorbidos en la superficie, reaccionan con los iones cloruro (Cl^-), modificando la carga superficial, presentando valores negativos conforme aumenta la concentración de cloruro de calcio ($CaCl_2$).

Comparando el comportamiento del potencial zeta con la lectura base de calcita añejada, se observa una variación de la carga superficial, debido a la interacción de los iones calcio y cloruro.

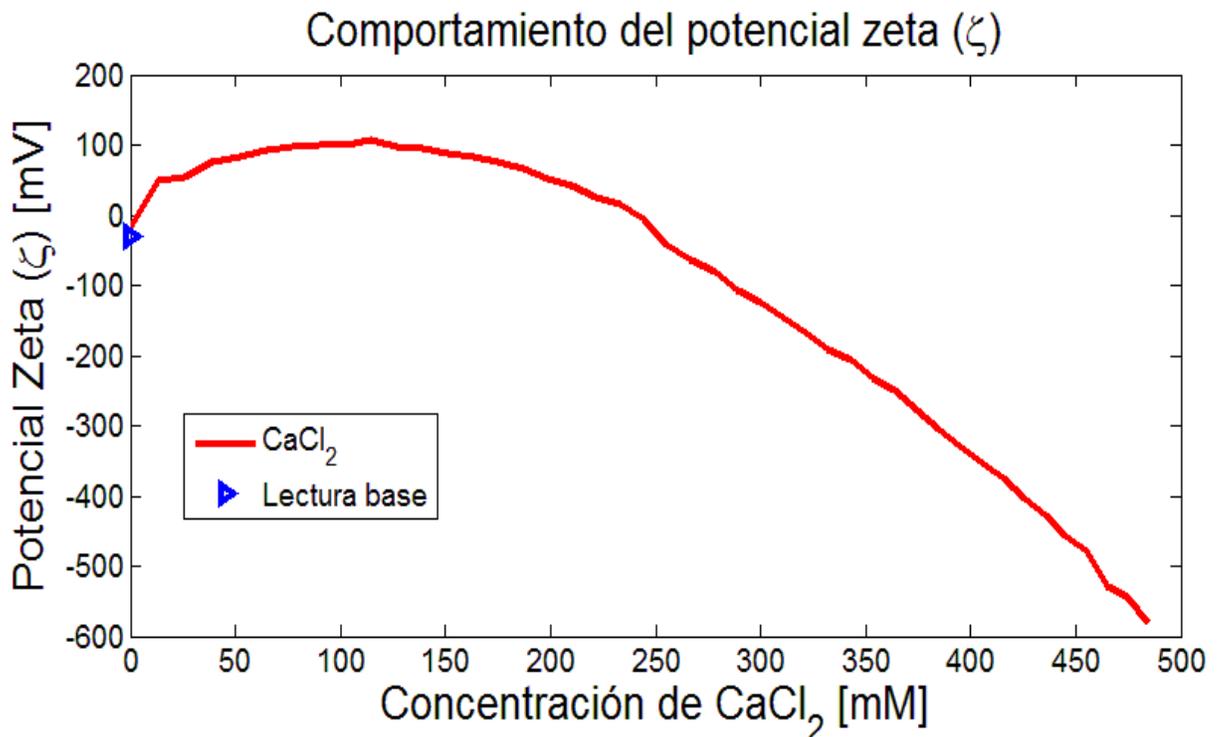
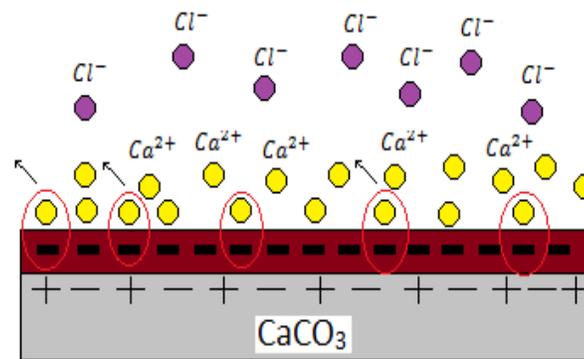
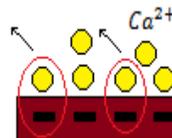


Figura 8.10: Lecturas de potencial zeta en calcita añejada con y sin inyección de cloruro de calcio ($CaCl_2$).

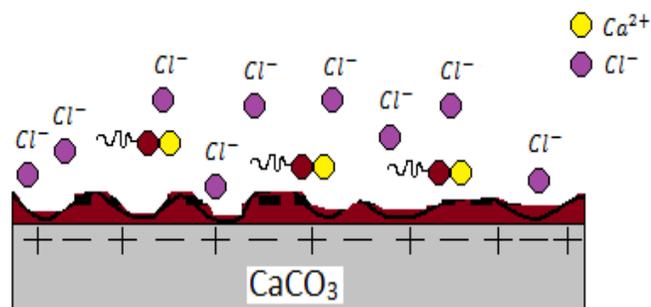
Las lecturas positivas de potencial zeta a bajas concentraciones son resultado de la interacción de los iones calcio (Ca^{2+}) con los carboxilatos adsorbidos en la superficie. Los iones calcio (carga positiva) forman enlaces con los carboxilatos (carga negativa), ocasionando una desorción de éstos (**Figura 8.11 a**). Se observan valores positivos debido a estos enlaces a bajas concentraciones (hasta 250 mM). Posteriormente, los valores de potencial zeta presentan un cambio de signo a una concentración mayor a 250 mM. Se establece que los iones cloruro interaccionan sobre la superficie carbonatada (**Figura 8.11 b**).



a)



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



b)

Figura 8.11: Desorción de los carboxilatos y adsorción de iones cloruro (Cl^-).

Se muestra en la **Figura 8.12** la lectura del potencial zeta en calcita añejada con inyección de cloruro de sodio ($NaCl$). Se observa un comportamiento estable a lo largo del intervalo de concentración, lecturas de - 11 [mV], indicando que no hay cambios en la carga superficial, debido a la baja reacción entre los carboxilatos y los iones sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-).

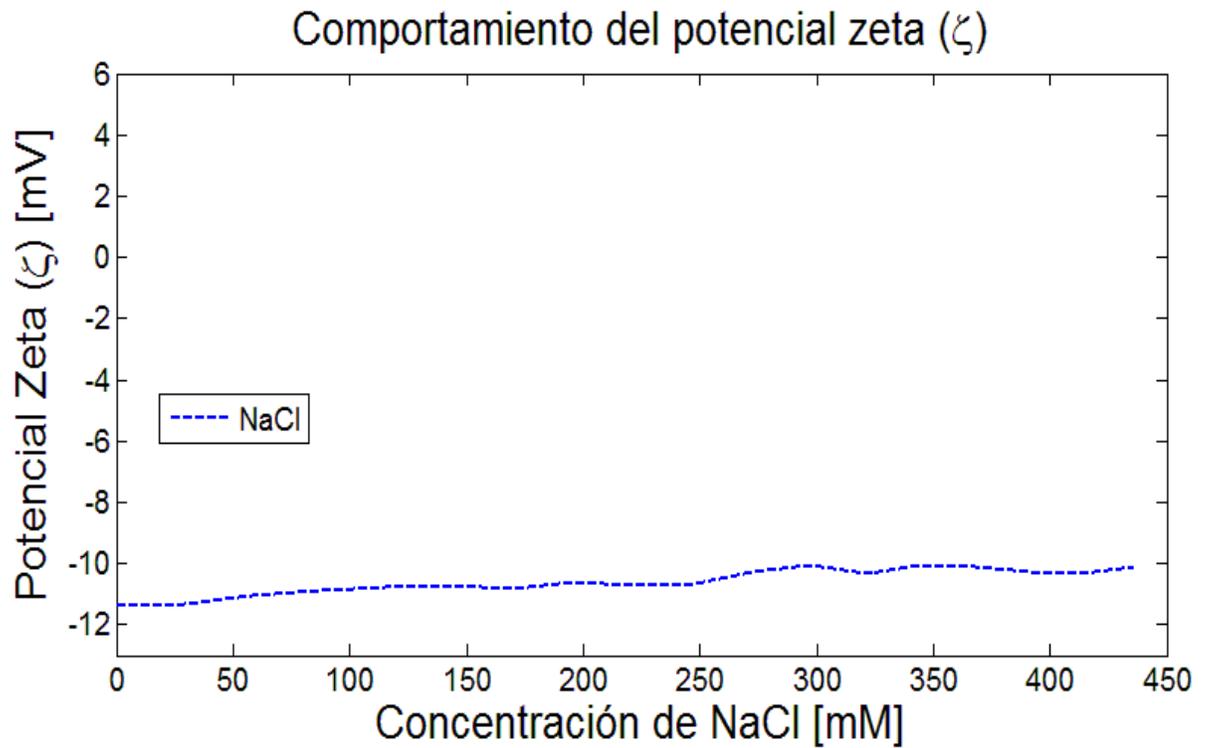


Figura 8.12: Lectura de potencial zeta en calcita añejada con inyección de cloruro de sodio ($NaCl$).

8.5. Comparación del potencial zeta entre superficies carbonatadas limpias y añejadas

Después de realizar las pruebas de inyección tanto en superficies carbonatadas limpias como en añejadas, se observa la variación del potencial eléctrico, dependiendo de la naturaleza de la superficie.

La **Figura 8.13** muestra la comparación del comportamiento del potencial zeta en calcita limpia y añejada (carboxilatos) con la inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4). Se muestra la diferencia de potencial eléctrico que presentan ambas superficies, debido a sus características; una superficie limpia con carga positiva (línea de color morado), la cual incrementa su potencial electrocinético negativamente, debido a la interacción de iones sodio (Na^+) y sulfato (SO_4^{2-}), y la segunda (línea de color rojo) por la desorción de carboxilatos y adsorción de iones sulfato.

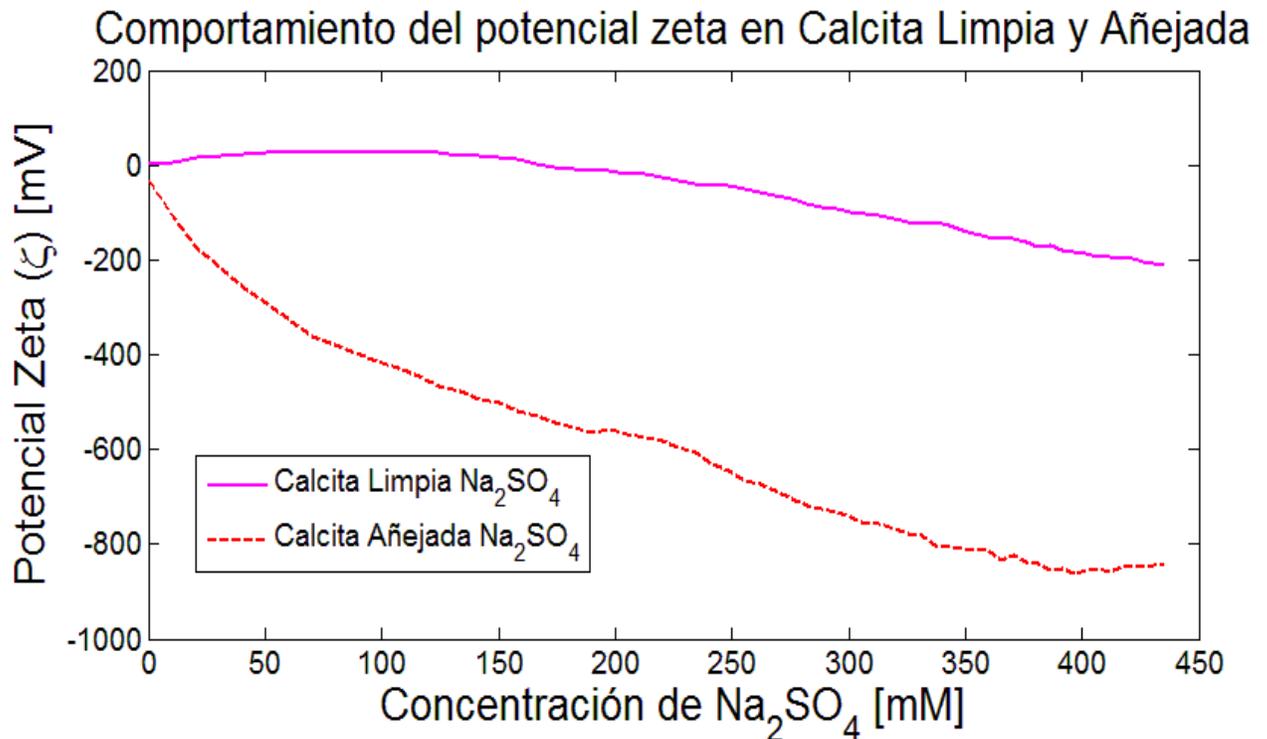


Figura 8.13: Potencial Zeta en calcita limpia y calcita añejada en solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

El comportamiento del potencial zeta con la inyección de cloruro de calcio muestran valores positivos a bajas concentraciones (por la interacción de los iones calcio), hasta 70 mM y 250 mM en calcita limpia y añejada respectivamente. Posteriormente las lecturas de potencial se incrementan negativamente conforme aumenta la concentración de iones cloruro sobre la superficie carbonatada. En calcita limpia, se observa valores más negativos que en la superficie carbonatada añejada, debido a la presencia de carboxilatos y iones cloruro (Cl^-) sobre la superficie positiva (**Figura 8.14**)

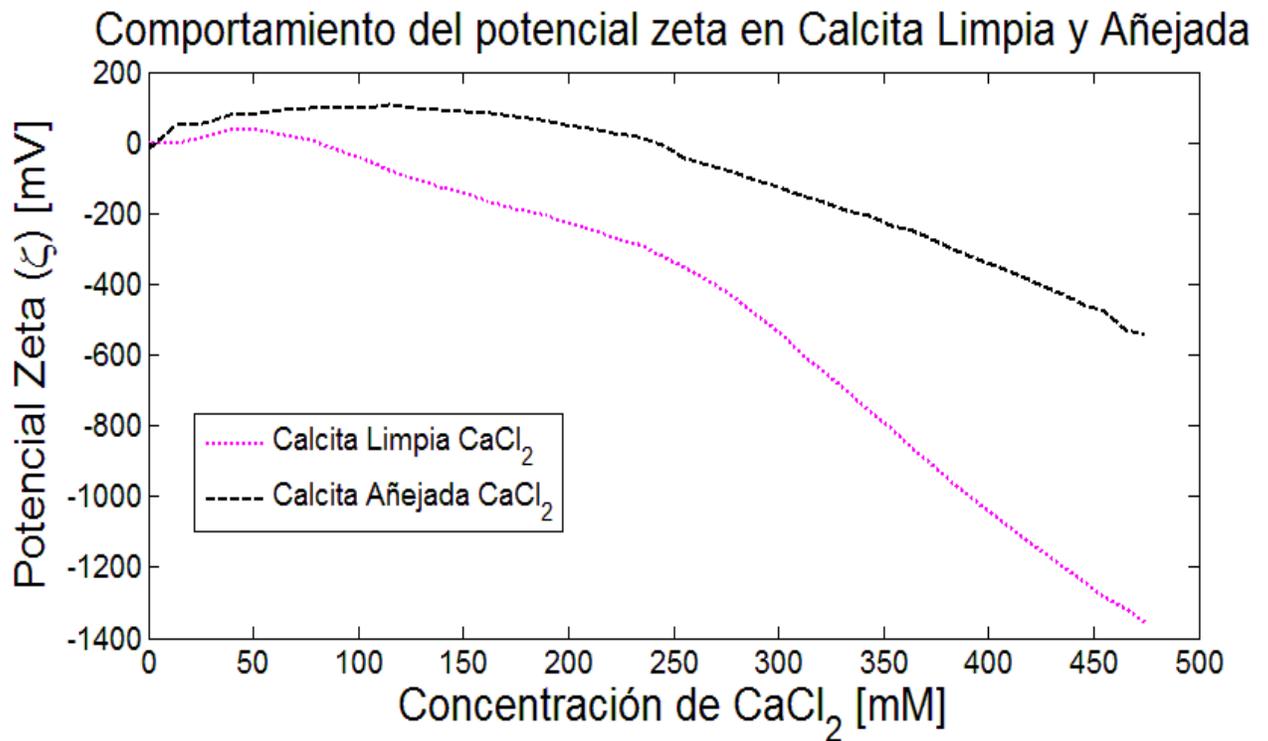


Figura 8.14: Potencial Zeta en calcitas limpia y añejada, en solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$).

Se muestra la lectura de potencial zeta inyectando cloruro de sodio ($NaCl$), en calcita limpia y añejada, mostrando lecturas con una tendencia de -3 y -11 [mV] respectivamente, estableciendo que los iones sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-) interactúan con los carboxilatos adsorbidos de una manera similar. La variación que se presenta al comparar los valores de potencial zeta entre calcita limpia y añejada, es superior al 300 % (**Figura 8.15**).

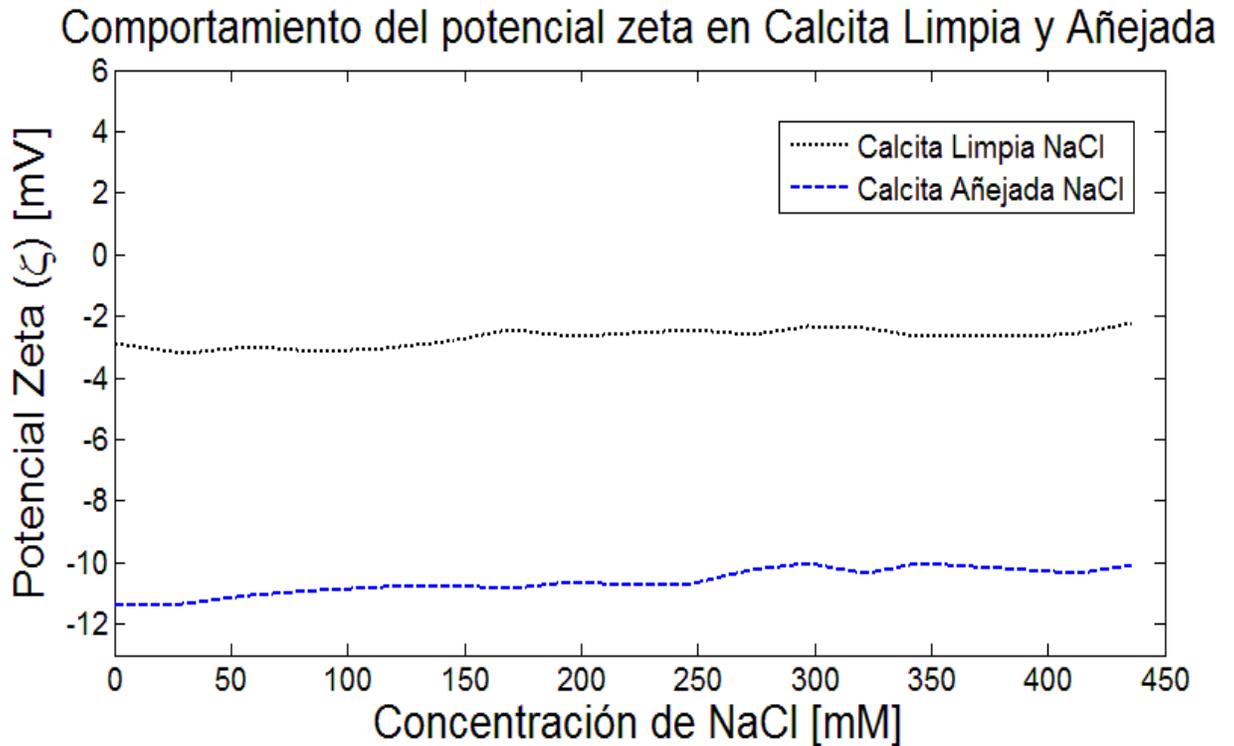


Figura 8.15: Potencial zeta en calcitas limpia y añejada, con solución de cloruro de sodio ($NaCl$).

8.6. Comparación de potencial zeta en superficies carbonatadas añejadas

En la **Figura 8.16** se muestran las lecturas de potencial zeta en calcita añejada en contacto con sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de calcio ($CaCl_2$) y cloruro de sodio ($NaCl$). Comparando el comportamiento de cada lectura, se observa que el mayor cambio en la carga superficial se produce con la inyección de sulfato de sodio (valores de -435 [mV]). El potencial zeta con la inyección de cloruro de calcio presenta valores positivos (hasta 250 mM) y a altas concentraciones valores negativos. La solución de cloruro de sodio muestra un comportamiento constante (valores de -11 [mV]).

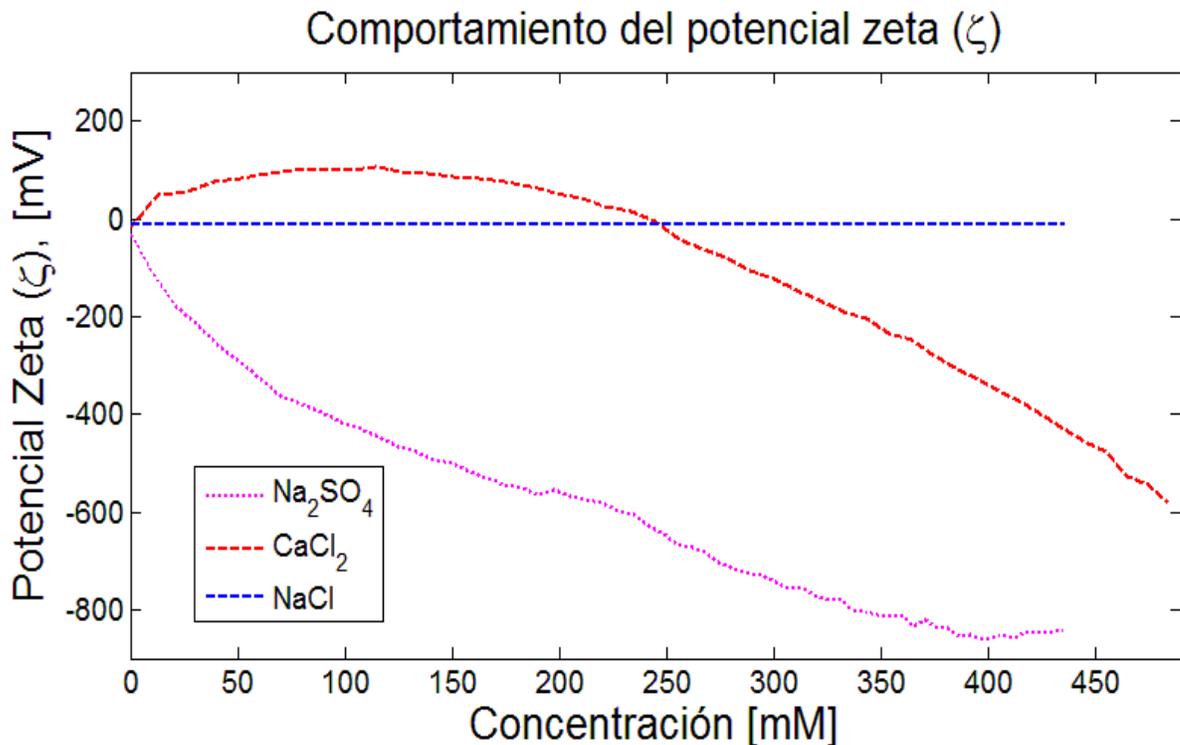


Figura 8.16: Comportamiento del potencial zeta en calcita añejada en presencia de las soluciones propuestas.

8.7. Pruebas de ángulo de contacto en superficies carbonatadas

Para determinar el cambio de mojabilidad por acción de los iones sulfato (SO_4^{2-}), calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-), se realizaron pruebas de ángulo de contacto en superficies carbonatadas. Las pruebas se realizaron en 3 etapas; inicialmente se verificó mediante el criterio de ángulo de contacto la mojabilidad de la superficie carbonatada (no presenta mojabilidad al aceite), posteriormente se comprobó la mojabilidad al aceite (añejando las superficies carbonatadas en presencia de carboxilatos).

Finalmente se determinó el impacto de los iones en el cambio de mojabilidad (añejamiento de las superficies en las soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de calcio ($CaCl_2$) y cloruro de sodio ($NaCl$), a una concentración de 15000 ppm). El fluido que se utilizó como aceite para las pruebas fue n-decano.

Se muestra en la **Figura 8.17**, la prueba de mojabilidad inicial de la superficie carbonatada limpia. Se inyecta una gota de n-decano para determinar su mojabilidad. Se observa que la superficie carbonatada no presenta mojabilidad al aceite, debido a que la gota cubre la menor área posible sobre la superficie sólida.

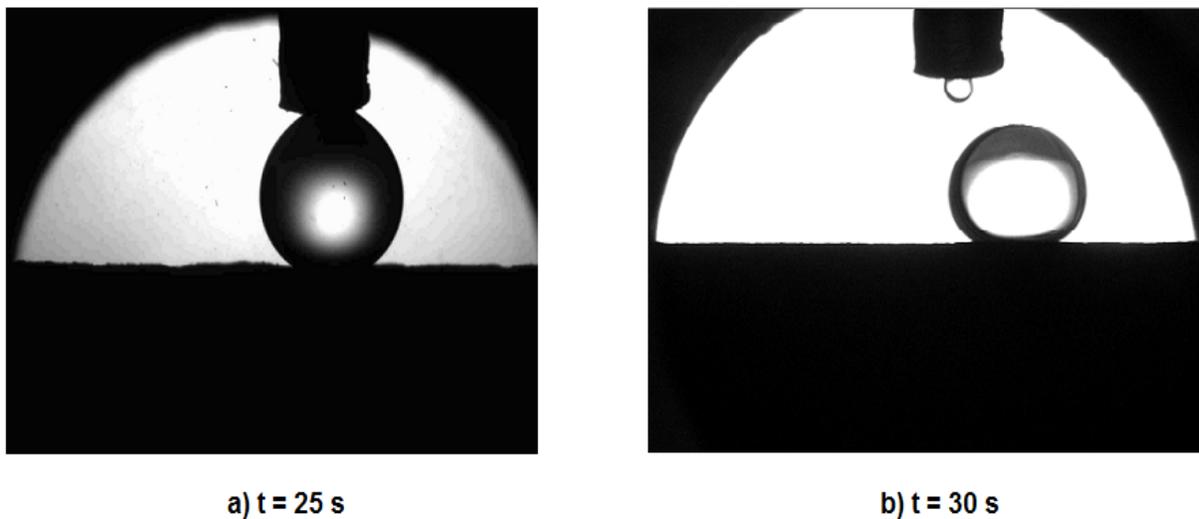


Figura 8.17: Prueba de ángulo de contacto para determinar la mojabilidad inicial de la superficie carbonatada.

Para determinar el impacto de los iones sulfato, calcio y cloruro como modificadores de mojabilidad, es necesario que la superficie carbonatada presente mojabilidad al aceite. Para ello se realiza un tratamiento de añejamiento con carboxilatos y con las soluciones propuestas.

Se muestra en la **Figura 8.18** la mojabilidad de la roca con carboxilatos a diferentes tiempos, inyectando n-decano. Se inyecta la gota de n-decano (**Figura 8.18 a**); al tener contacto con la roca (**Figura 8.18 b y 8.18 c**), comienza a tener una mayor área de contacto. La gota comienza a extenderse sobre la superficie (**Figura 8.18 d**).

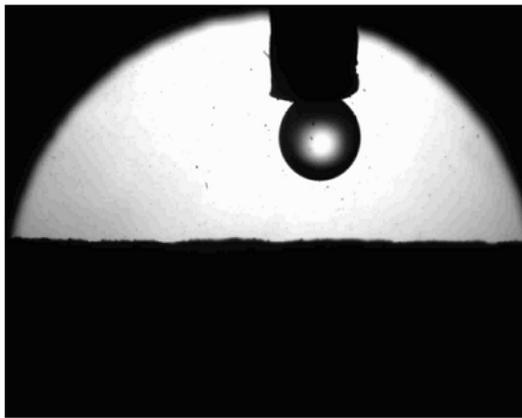
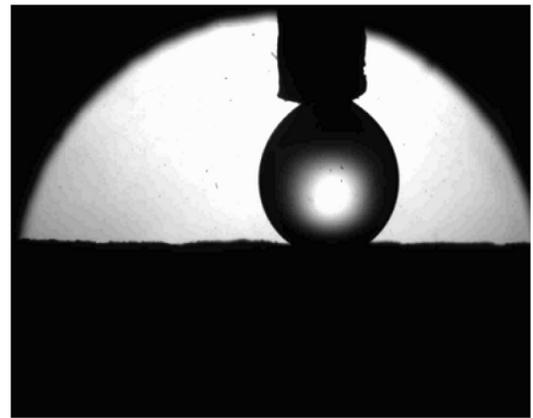
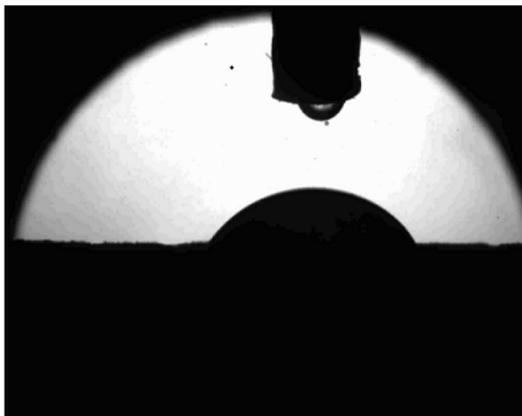
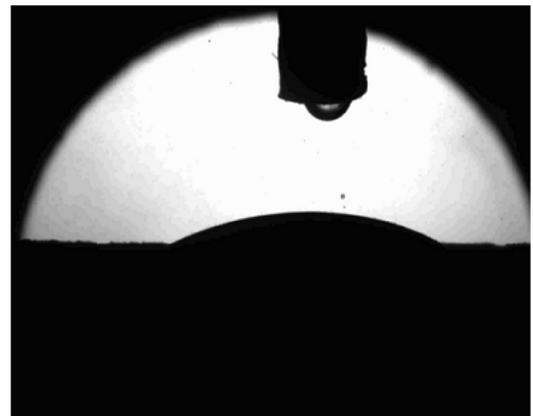
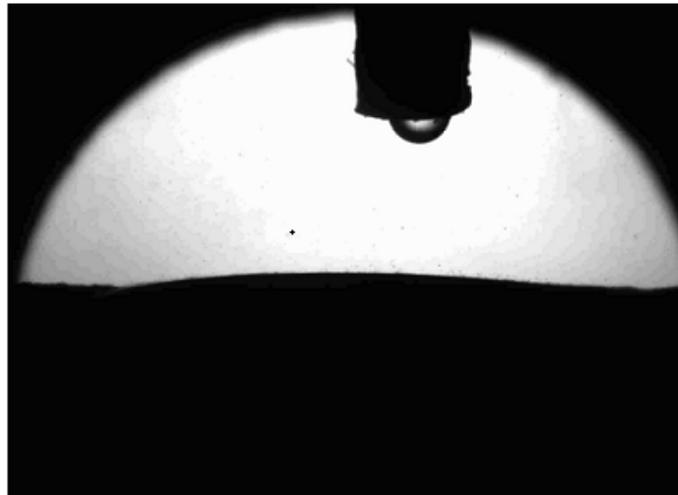
a) $t = 120$ sb) $t = 300$ sc) $t = 600$ sd) $t = 645$ s

Figura 8.18: Roca añejada con carboxilatos, presentando mojabilidad al aceite, con inyección de n-decano.

La gota se extiende por completo (Figura 8.19), comprobando la mojabilidad al aceite de la roca.



e) $t = 660 \text{ s}$



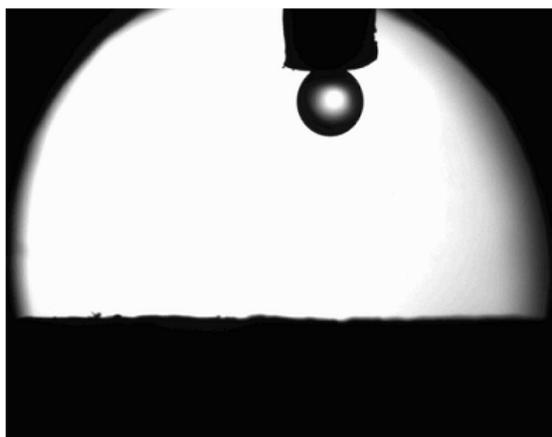
f) $t = 1500 \text{ s}$

Figura 8.19: Mojabilidad al aceite por el método de ángulo de contacto.

Este procedimiento se realizó en cada muestra de roca, posteriormente se añeja cada una en las soluciones sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de calcio ($CaCl_2$) y cloruro de sodio ($NaCl$), con la finalidad de determinar el cambio de mojabilidad mediante el ángulo de contacto.

Sulfato de sodio (Na_2SO_4)

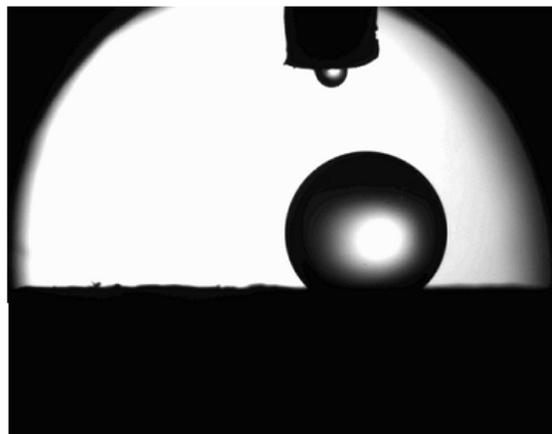
En la **Figura 8.20** se muestra la medición de ángulo de contacto en calcita añejada con carboxilatos y con sulfato de sodio (Na_2SO_4), con la finalidad de conocer el cambio de mojabilidad que ha sufrido la muestra de roca después del tratamiento. Se inyecta una gota de n-decano (**Figura 8.20 a**) y se pone en contacto con la superficie sólida (**Figura 8.20 b**). Se observa que la gota de n-decano tiene un área de contacto reducida (**Figura 8.20 c** y **8.20 d**).



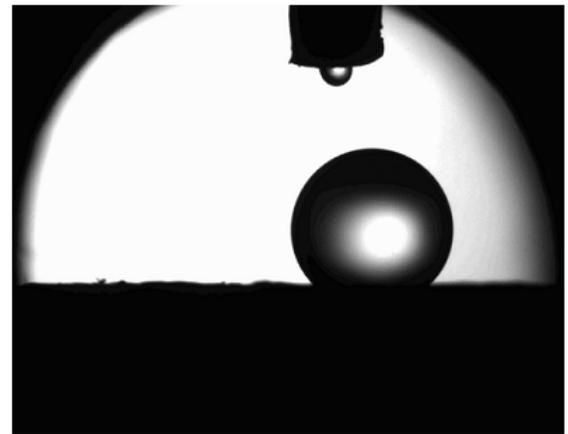
a) t = 3 s



b) t = 47 s



c) t = 96 s



d) t = 102 s

Figura 8.20: Prueba de mojabilidad mediante la inyección de n-decano en roca añejada en carboxilatos y sulfato de sodio.

Se muestra en la **Figura 8.21** la medición del ángulo de contacto mediante el programa de cómputo SCA20 Software for OCA & PCA, siendo un ángulo de 71° ; por lo que la solución de sulfato de sodio modifica la mojabilidad de la roca, de ser mojada por aceite a ser mojada por el fluido de inyección (Na_2SO_4). Con ésto se comprueba la desorción de los carboxilatos en la superficie carbonatada, por lo que los valores negativos de potencial zeta registrados se deben a los iones sulfato (SO_4^{2-}) adsorbidos sobre la superficie.

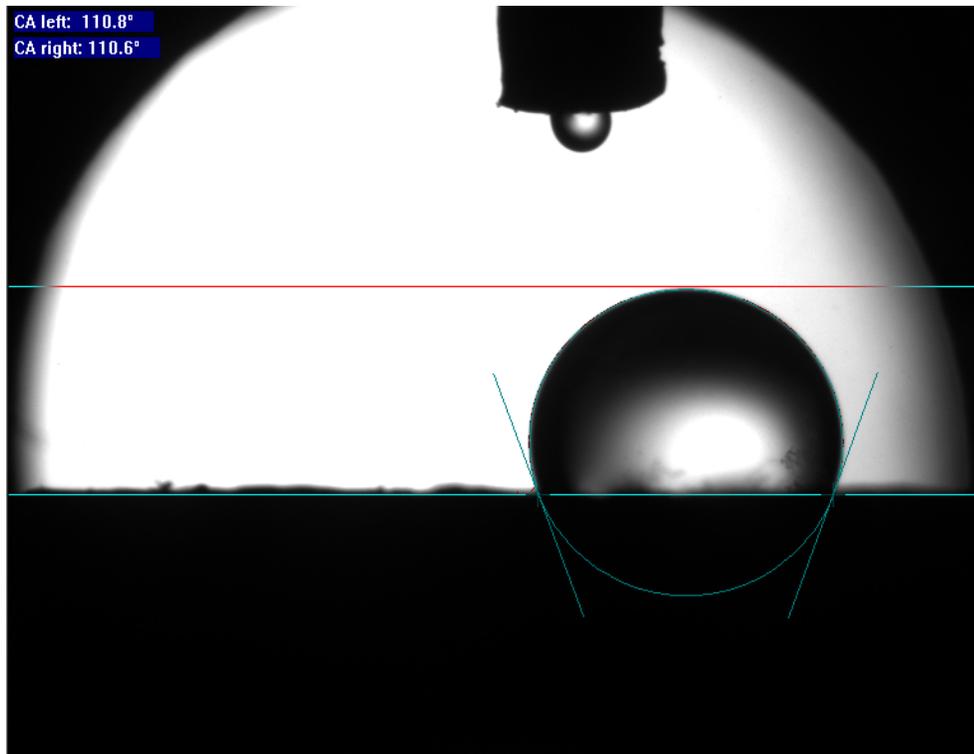


Figura 8.21: Ángulo de contacto en roca con carboxilatos y con sulfato de sodio (Na_2SO_4).

Cloruro de calcio ($CaCl_2$)

Se realiza la medición de ángulo de contacto en roca añejada con carboxilatos y con cloruro de calcio ($CaCl_2$), inyectando una gota de n-decano para determinar la mojabilidad de la roca. Se muestra en la **Figura 8.22** la inyección de n-decano sobre la roca. Se forma la gota lentamente (**Figura 8.22 a y 8.22 b**) y se coloca cerca de la roca para establecer contacto (**Figura 8.22 c**). La gota hace contacto con la superficie y se observa que tiene poca área de contacto (**Figura 8.22 d**).

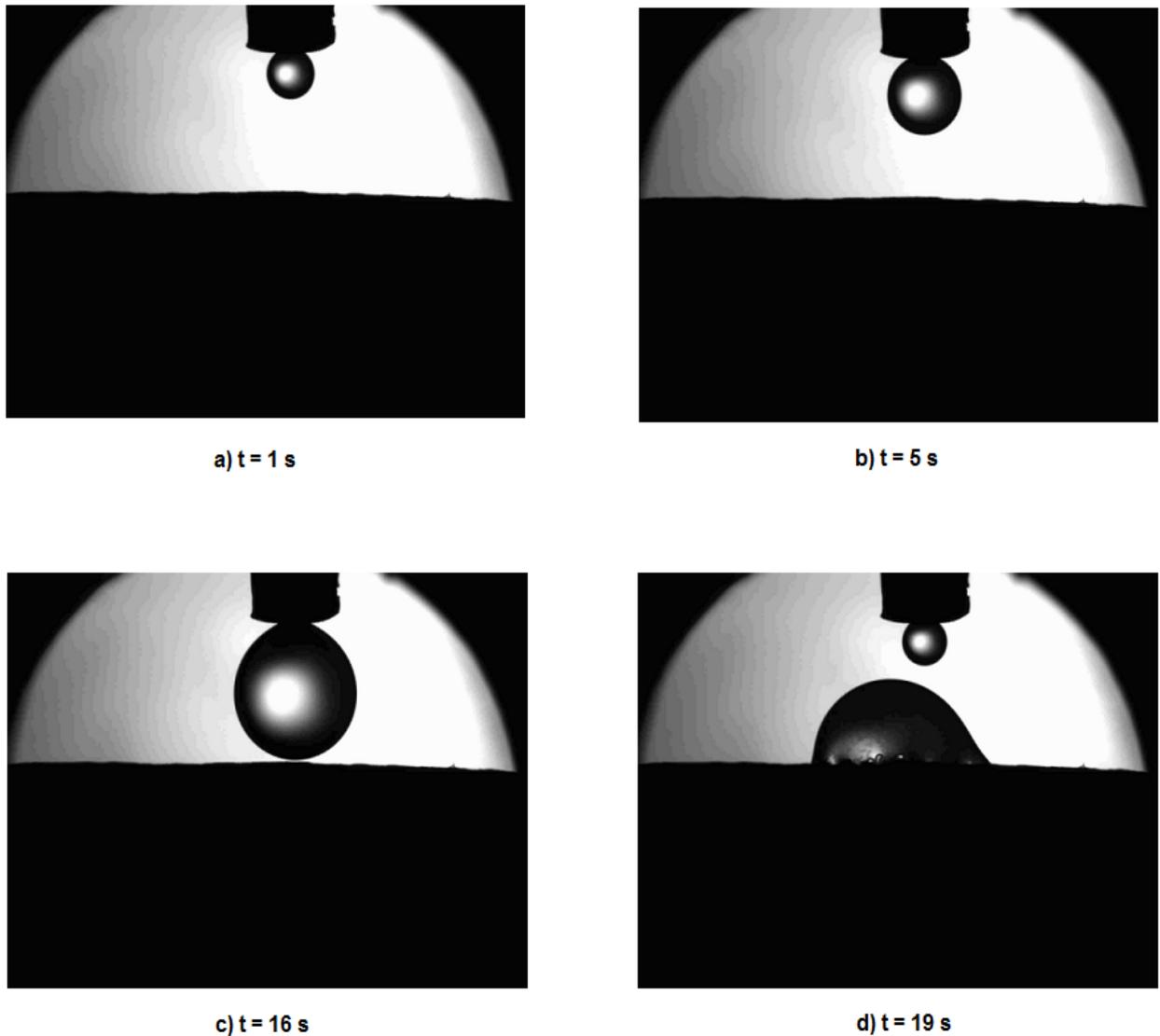


Figura 8.22: Prueba de mojabilidad mediante la inyección de n-decano en roca añejada en carboxilatos y cloruro de calcio.

Se muestra en la **Figura 8.23** la medición del ángulo de contacto en roca añejada en carboxilatos y cloruro de calcio ($CaCl_2$). La gota de n-decano tiende a cubrir una mayor área comparando con la roca añejada con sulfato de sodio, teniendo un ángulo de contacto superior a 120° (aprox. 130.2°); por lo que el cloruro de calcio no es tan efectivo como el sulfato de sodio (Na_2SO_4) para modificar la mojabilidad en superficie carbonatada. La roca sigue siendo más mojable al aceite.

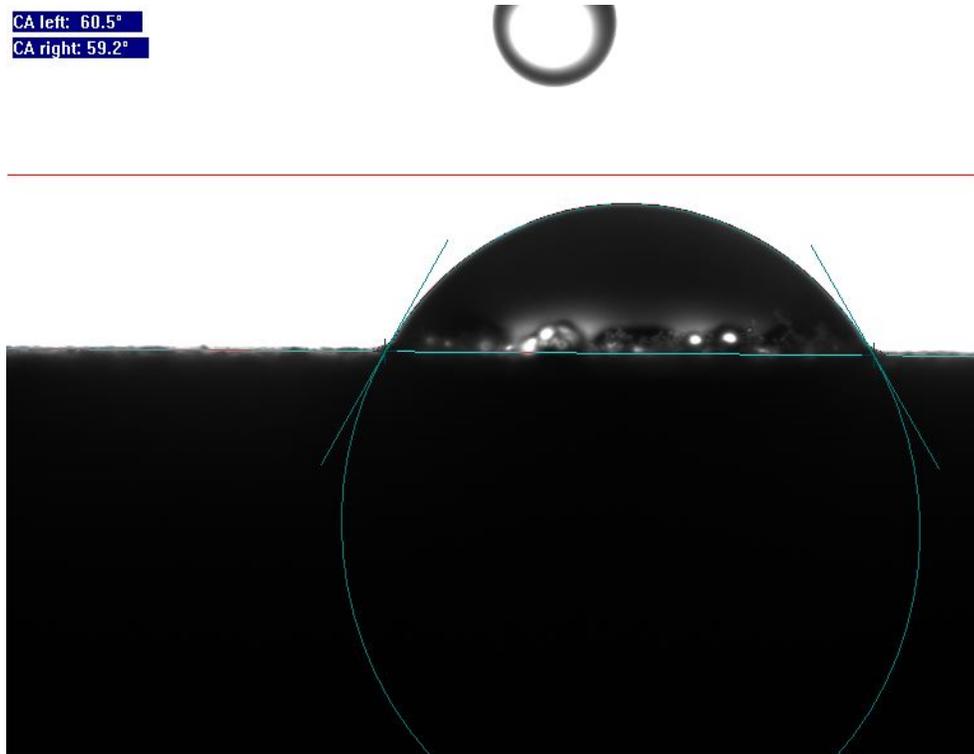


Figura 8.23: Ángulo de contacto en roca con carboxilatos y con cloruro de calcio ($CaCl_2$).

Los iones calcio y cloruro presentes en la solución no modifican la mojabilidad al aceite, por lo que no tienen gran impacto en la desorción de carboxilatos.

Cloruro de sodio ($NaCl$)

En la **Figura 8.24** se observa la prueba de medición de ángulo de contacto, con la inyección de una gota de n-decano en roca añejada con carboxilatos y con cloruro de sodio ($NaCl$).

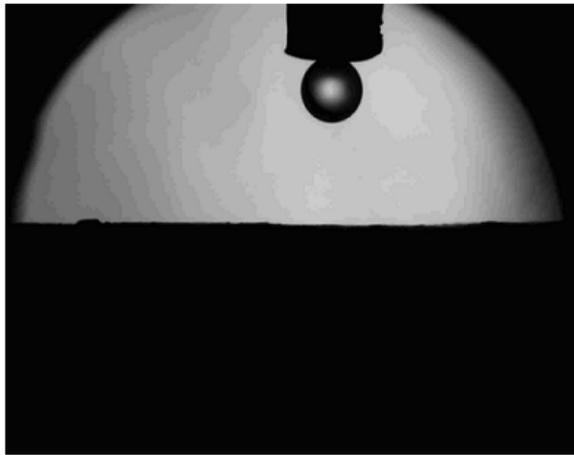
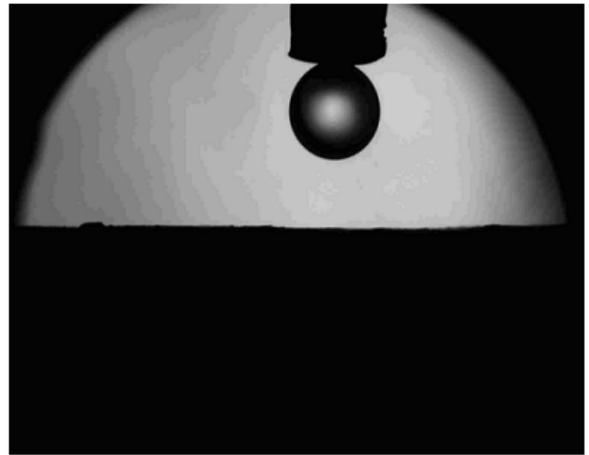
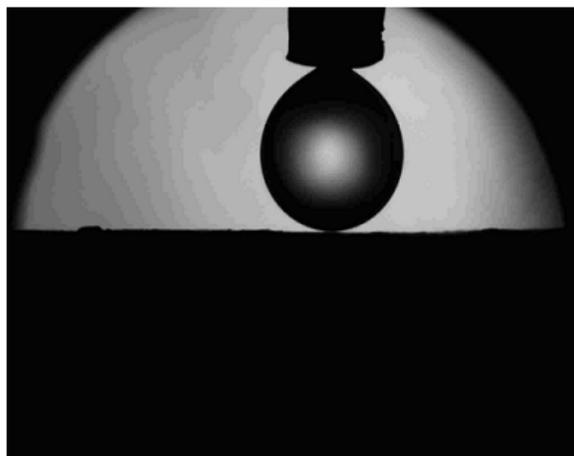
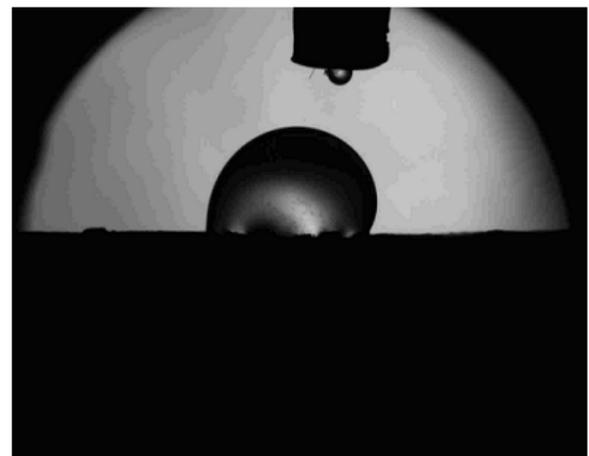
**a) t = 1 s****b) t = 5 s****c) t = 26 s****d) t = 30 s**

Figura 8.24: Prueba de mojabilidad mediante la inyección de n-decano en roca añejada en carboxilatos y cloruro de sodio.

Se mide el ángulo de contacto de la gota de n-decano en roca añejada con carboxilatos y con cloruro de sodio ($NaCl$), mostrando una mojabilidad intermedia (**Figura 8.25**), al tener un ángulo de contacto cercano a 90° (aprox. 88°).

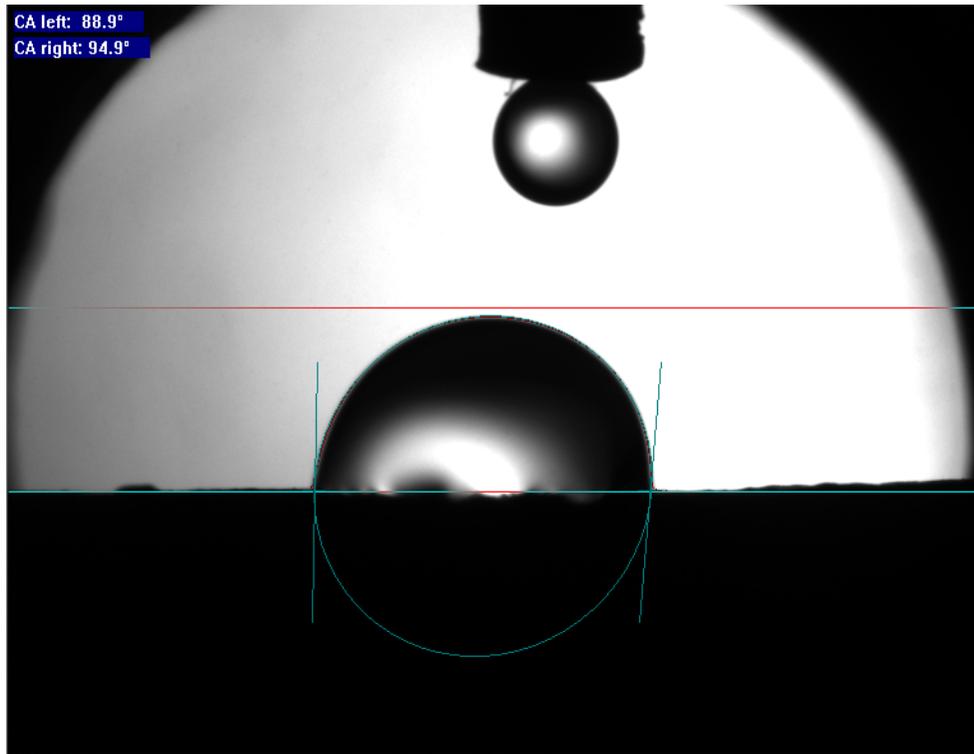


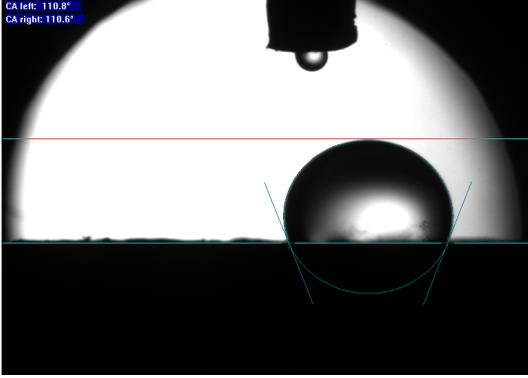
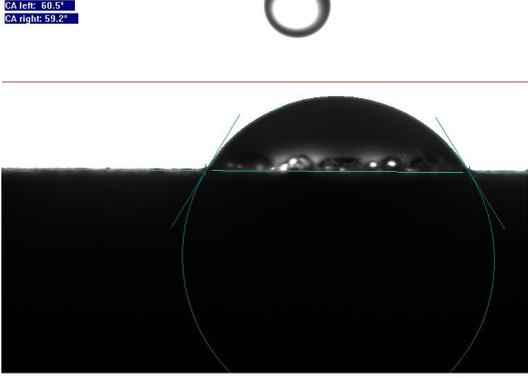
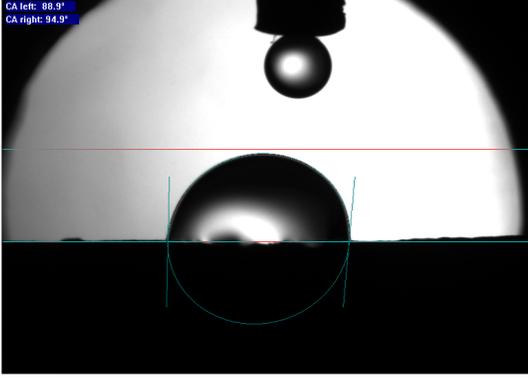
Figura 8.25: Ángulo de contacto en roca añejada con carboxilatos y con cloruro de sodio ($NaCl$).

Comparando la efectividad de las soluciones con el método de ángulo de contacto, se observa que el sulfato de sodio (Na_2SO_4) modifica la mojabilidad de la roca; de ser mojable por aceite (carboxilatos) a ser mojable por el fluido de inyección, debido a que la gota de hidrocarburo (n-decano) cubre un área de contacto pequeña, mostrando un ángulo de 71° . Las lecturas de potencial zeta muestran valores negativos debido a la adsorción de los iones sulfato (SO_4^{2-}) sobre la superficie carbonatada. Por otra parte, el cloruro de calcio ($CaCl_2$) no cambia la mojabilidad de la superficie carbonatada, mostrando un ángulo de cercano a 130° ; la roca sigue con mojabilidad al aceite. Los iones calcio y cloruro no contribuyen para la desorción de los carboxilatos. La solución de cloruro de sodio ($NaCl$) como fluido de recuperación no es muy eficiente, ya que muestra una mojabilidad intermedia (aprox. 90°) (**Tablas 8.1 y 8.2**).

Tabla 8.1: Mojabilidad de las soluciones de inyección.

Solución	Mojabilidad
Sulfato de sodio (Na_2SO_4)	Mojabilidad al agua
Cloruro de calcio ($CaCl_2$)	No altera mojabilidad; mojabilidad al aceite
Cloruro de sodio ($NaCl$)	Mojabilidad intermedia

Tabla 8.2: Comparación de las soluciones para cambio de mojabilidad.

Solución	Ángulo de contacto	Medición de ángulo de contacto
Sulfato de sodio (Na_2SO_4)	71°	
Cloruro de calcio ($CaCl_2$)	130.2°	
Cloruro de sodio ($NaCl$)	88°	

9. CONCLUSIONES

- Con la inyección de sulfato de sodio (Na_2SO_4) a baja concentración (hasta 150 mM) se muestran valores positivos de potencial zeta, debido a la interacción de los iones sodio (Na^+) sobre los sitios negativos de la calcita. Posteriormente, al aumentar la concentración, los iones sulfato (SO_4^{2-}) interaccionan sobre los sitios positivos de la superficie y los iones sodio (Na^+), dando como resultado lecturas negativas de potencial zeta. Con cloruro de calcio ($CaCl_2$), las lecturas de potencial zeta mostraron valores positivos a bajas concentraciones (hasta 50 mM), debido a la interacción de los iones calcio (Ca^{2+}) en los sitios posibles de la calcita con carga negativa; al incrementar la concentración, valores de potencial incrementan negativamente como consecuencia de la interacción de los iones cloruro (Cl^-). La solución de cloruro de sodio ($NaCl$) mantiene constante los valores de potencial zeta (-3 [mV]) a lo largo del rango de concentración debido a que los iones cloruro y sodio interaccionan entre ellos, teniendo poca influencia sobre la superficie carbonatada.
- Se compararon las lecturas base de potencial zeta en calcita limpia (inyección de agua) con las lecturas registradas con la inyección de las soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de calcio ($CaCl_2$) y cloruro de sodio ($NaCl$), verificando el cambio en la carga superficial como resultado de la acción de los iones sobre los carbonatos.
- Las pruebas de potencial zeta en calcita añejada con las soluciones mostraron distintos comportamientos, debido a la naturaleza de los iones minerales y de su interacción con la superficie con presencia de carboxilatos. Las lecturas con sulfato de sodio (Na_2SO_4) muestran valores negativos durante todo el proceso de inyección, los iones sodio (Na^+) y sulfato (SO_4^{2-}) interaccionan sobre la superficie provocando la desorción de carboxilatos. Con la inyección de cloruro de calcio ($CaCl_2$), se observan lecturas de potencial zeta positivas a bajas concentraciones (hasta 250 [mM]) como resultado de la interacción de iones calcio (Ca^{2+}), con los carboxilatos; al incrementarse la concentración de solución (a partir de 250 mM), las lecturas muestran un incremento negativo, por lo que se establece que los iones cloruro (Cl^-) interactúan con la superficie carbonatada. Finalmente con la solución de cloruro de sodio ($NaCl$) no hubo mayor cambio en el comportamiento del potencial zeta en calcita añejada, manteniendo una lectura constante durante la prueba, mostrando valores de -11 [mV].

- Se compararon las lecturas del potencial zeta en calcita limpia y añejada con el objetivo de observar el comportamiento de los iones minerales sobre superficies carbonatadas de distinta naturaleza. Con sulfato de sodio (Na_2SO_4), en calcita añejada, el potencial zeta muestra siempre valores negativos, incrementando su valor al aumentar la concentración (-800 [mV]), a diferencia de su comportamiento en calcita limpia, mostrando valores positivos de 0 a 160 [mM] y teniendo un valor máximo negativo de -211 [mV]. Con la solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$), las lecturas son similares, muestran valores positivos a bajas concentraciones (de 0 a 60 [mM] en calcita limpia y de 0 a 250 [mM] en calcita añejada) y valores cada vez más negativos al incrementarse la concentración. Sin embargo, el potencial zeta muestra valores mucho mayores en calcita limpia, mayores a -1200 [mV], siendo consecuencia de la adsorción de los iones cloruro (Cl^-) sobre los sitios positivos de la superficie. Con la inyección de cloruro de sodio ($NaCl$), ambas son similares, manteniéndose constantes a lo largo del rango de concentración y sin mostrar variaciones (-3 y -11 [mV] en limpia y añejada respectivamente).
- Con base en el criterio de ángulo de contacto, el sulfato de sodio (Na_2SO_4) modifica la mojabilidad al aceite, mostrando un ángulo de 70° , provocado por la desorción de los carboxilatos como consecuencia de la interacción de los iones sodio (Na^+) y sulfato (SO_4^{2-}). La roca muestra mojabilidad al agua, por lo que los iones sulfato (SO_4^{2-}) y sodio (Na^+) son iones modificadores de mojabilidad. De esta manera se comprobó la hipótesis acerca de la desorción de carboxilatos y los valores negativos de potencial zeta que se presentan son consecuencia de adsorción de iones sulfato sobre la superficie.
- Las pruebas de ángulo de contacto con la solución de cloruro de calcio ($CaCl_2$) mostraron un ángulo de 130° , por lo que la superficie continúa presentando mojabilidad al aceite, comprobando que los iones calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-) no logran la desorción de los carboxilatos. Se concluye que estos iones no modifican la mojabilidad. En las pruebas de potencial zeta en calcita añejada, se estableció que los iones calcio (Ca^{2+}) interactuaban sobre los carboxilatos adsorbidos en la superficie, sin embargo, con las pruebas de ángulo de contacto se comprobó que estos iones no logran la desorción de los carboxilatos, ya que la roca seguía presentando mojabilidad al aceite, por lo que las lecturas negativas de potencial zeta son por la presencia de carboxilatos sobre la superficie carbonatada. Se concluye que los iones calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-) no modifican la mojabilidad.

- Las pruebas de ángulo de contacto con cloruro de sodio ($NaCl$) mostraron un ángulo cercano a 90° , presentando una mojabilidad intermedia. Las lecturas de potencial zeta en calcita añejada no presentan variación en la carga superficial, comprobando la baja efectividad de los iones sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-), concluyendo que estos iones no tienen gran influencia sobre la superficie carbonatada.

Nomenclatura

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

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

Bibliografía

- Abdallah, W., Bucley, J. S., Carnegie, J. S. et al. 2007. Fundamentals of Wettability. *OilField Review* (Summer): 44-61.
- Aguilera, R. 1995. *Naturally Fractured Reservoirs*, second edition. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing.
- Amyx, J. W., Bass Jr., D. M. y Whiting, R. L. 1960. *Petroleum Reservoir Engineering*. New York: McGraw-Hill.
- Anderson, W. G. 1986a. Wettability Literature Survey –Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions of Core Handling on *Wettability*. *J Pet Technol* **38** (10): 1125-1144. SPE-13932-PA.
- Anderson, W. G. 1986b. Wettability Literature Survey –Part 2: Wettability Measurement. *J Pet Technol* **38** (11): 1246-1262. SPE-13933-PA.
- Anderson, W. G. 1986c. Wettability Literature Survey-Part 3: The Effects of Wettability on the Electrical Properties of Porous Media. *J Pet Technol* **38** (12): 1371-1378. SPE-13934-PA.
- Anderson, W. G. 1987. Wettability Literature Survey-Part 4: The Effects of Wettability on Capillary Pressure. *J Pet Technol* **39** (10): 1283-1300. SPE-15271-PA.
- Anderson, W. G. 1987b. Wettability Literature Survey-Part 5: The Effects of Wettability on Relative Permeability. *J Pet Technol* **39** (11): 1453-1468. SPE-16323-PA.
- Anderson, W. G. 1987c. Wettability Literature Survey –Part 6: The Effects of Wettability on Waterflooding. *J Pet Technol* **39** (12): 1605-1622. SPE-16471-PA.
- Awolayo, A., Sarma, H. y Al Sumati, A. M. 2014. A Laboratory Study of Ionic Effect of Smart Water for Enhancing Oil Recovery in Carbonate Reservoirs. Artículo presentado en la SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, marzo 31–abril 2. SPE-169662-MS.
- Chilingarian, V. G., Mazzullo, J. S. y Rieke, H. H. 1992. *Carbonate Reservoir Characterization: a Geologic-Engineering Analysis, Part I*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.

-
- Chilingarian, V. G., Mazzullo, J. S. y Rieke, H. H. 1996. *Carbonate Reservoir Characterization: A Geologic-Engineering Analysis, Part II*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
 - Craig Jr., F. F. 1971. *The Reservoir Engineering Aspects of Water Flooding*. Richardson, Texas: SPE, Monograph Series, Vol. 3.
 - Dandekar, A. Y. 2013. *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties*, second edition. Boca Raton, Florida: CRC Press.
 - Delgado, A. V., ed. 2002. *Interfacial Electrokinetic and Electrophoresis*. New York: Marcel Dekker.
 - Delgado, A.V., González-Caballero, F., Hunter, R. J. et al. 2007. Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science* **309** (2): 194-224.
 - Donaldson, E. C., Chilingarian, G. V. y Yen, T. F. 1985. *Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
 - Dukhin, S. S. y Derjaguin, B. V. 1974. Electrokinetic Phenomena. *Surface and Colloid Science*, ed. E. Matijevic, Vol. 7. New York: John Willey.
 - Durán Álvarez, A., Maldonado Domínguez, M., González Antonio, O. et al. 2016. Experimental-Theoretical Approach to the Adsorption Mechanism for Anionic, Cationic, and Zwitterionic Surfactants at the Calcite-Water Interface. *Langmuir* 32 (11): 2608-2616.
 - Ezekwe, N. 2011. *Petroleum Reservoir Engineering Practice*. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall.
 - Fathi, S. J., Austad, T. y Strand, S. 2012. Water-Based Enhanced Oil Recovery by “Smart Water” in Carbonate Reservoirs. Artículo presentado en la SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, abril 16-18. SPE-154570-MS.
 - Gachuz-Muro, H. y Sohrabi, M. 2014. Smart Water Injection for Heavy Oil Recovery from Naturally Fractured Reservoirs. Artículo presentado en la SPE Heavy and Extra Heavy Oil Conference: Latin America, Medellín, Colombia, septiembre 24-26. SPE-171120-MS.
 - Glawdel, T. y Ren, C. 2008. Zeta Potential Measurement. *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, ed. D. Li, Cap. 1702, 2199-2207. New York: Springer.

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

A. Apéndice A RESULTADOS (TABLAS DE DATOS)

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

Tabla A.1: Datos del potencial zeta en calcita limpia con inyección de Na_2SO_4

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

Tabla A.2: Datos del potencial zeta en calcita limpia con inyección de Na_2SO_4 (Continuación)

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

Tabla A.3: Datos del potencial zeta en calcita añejada con inyección de Na_2SO_4

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

Tabla A.4: Datos del potencial zeta en calcita añejada con inyección de Na_2SO_4 (Continuación)

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

Tabla A.5: Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de $CaCl_2$

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

Tabla A.6: Datos potencial zeta en calcita limpia con inyección de $CaCl_2$ (Continuación)

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

Tabla A.7: Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de $CaCl_2$

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

Tabla A.8: Datos potencial zeta en calcita añejada con inyección de $CaCl_2$ (Continuación)

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

B. Apéndice B FICHA TÉCNICA DE REACTIVOS

Tabla B.1: Especificaciones ASTM Agua Tipo I

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

CLORURO DE CALCIO ($CaCl_2$)

Tabla B.2: Propiedades del Cloruro de Calcio ($CaCl_2$)

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

Tabla B.3: Pureza del Cloruro de Calcio ($CaCl_2$)

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

SULFATO DE SODIO (Na_2SO_4)

Tabla B.4: Propiedades Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)

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

Tabla B.5: Pureza Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)

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

CLORURO DE SODIO ($NaCl$)

Tabla B.6: Propiedades Cloruro de Sodio ($NaCl$)

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

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

DECANO

Tabla B.7: Propiedades Decano ($C_{10}H_{22}$)

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

C. Apéndice C GRÁFICAS DE POTENCIAL ZETA CALCULADO

Con el objetivo de conocer el error experimental, las lecturas de potencial zeta medidas en laboratorio son comparadas con el cálculo del potencial zeta mediante la ecuación de **Helmholtz-Smoluchowski**. Las gráficas coinciden, presentando un error experimental, menor al 2%.

La **Figura C.1** muestra el cálculo de potencial zeta para una muestra de calcita limpia, utilizando la ecuación de **Helmholtz-Smoluchowski**.

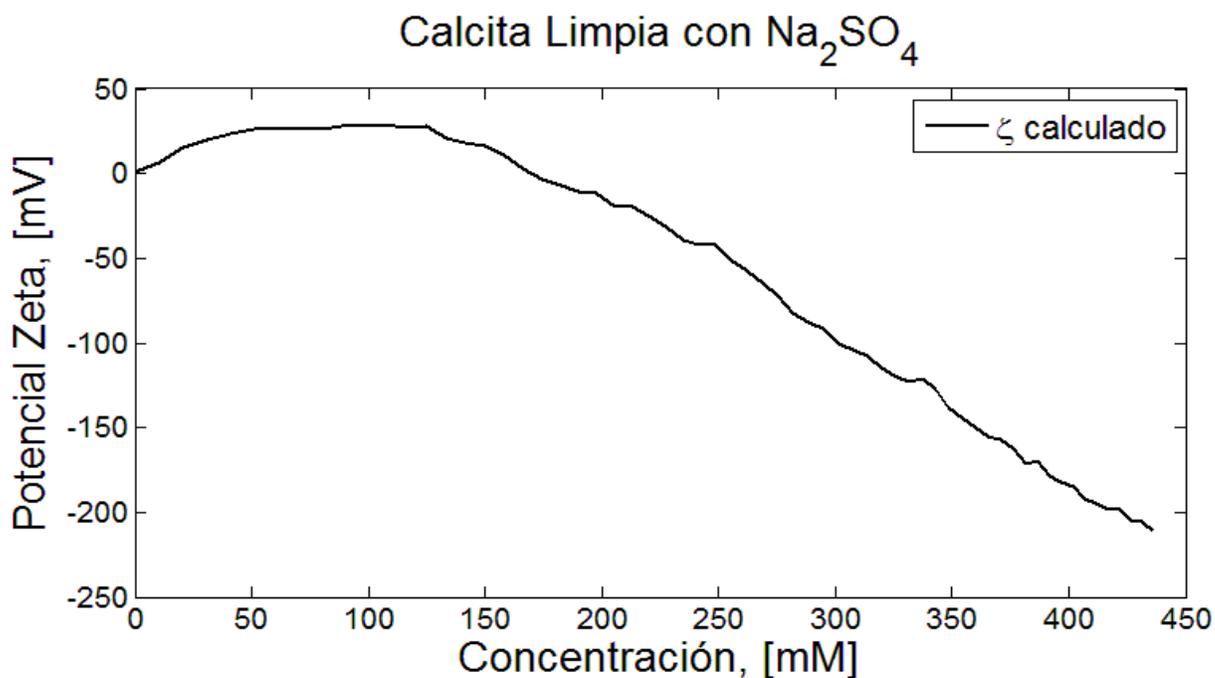


Figura C.1: Cálculo del potencial zeta en calcita limpia.

Se observa la lectura de potencial zeta obtenida analíticamente, muestra un comportamiento muy similar al que se obtuvo en laboratorio (**Figura C.2**).

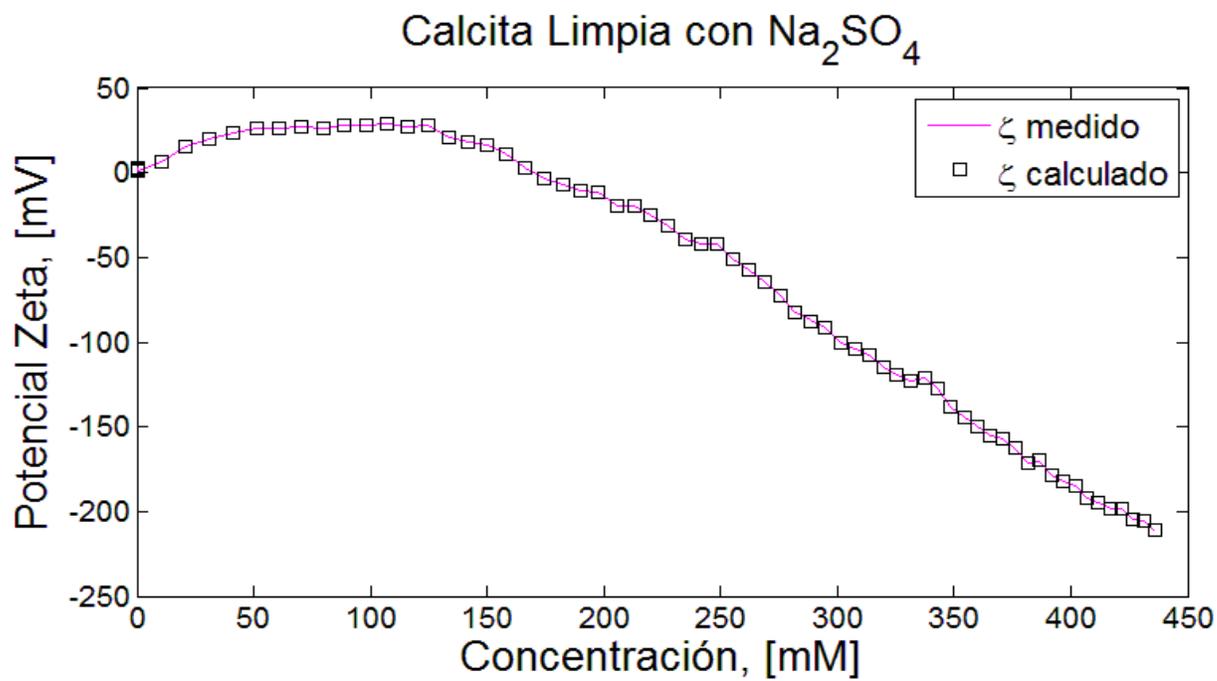


Figura C.2: Comparación de potencial zeta medido vs potencial zeta calculado.

Se muestra el cálculo de potencial zeta con la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (Figura C.3).

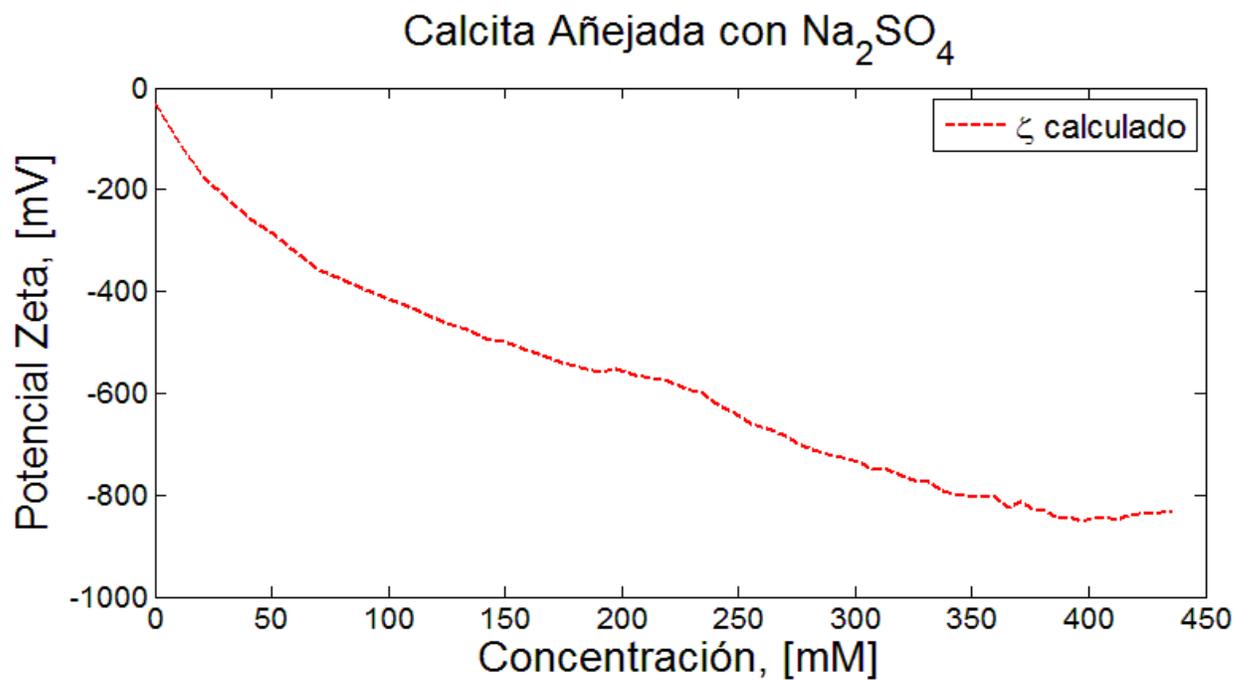


Figura C.3: Cálculo del potencial zeta en calcita añejada.

Se muestra el potencial zeta calculado comparado con la lectura de potencial zeta por parte del equipo. Los valores de potencial zeta calculados ajustan en todos los puntos de potencial medidos en laboratorio (**Figura C.4**).

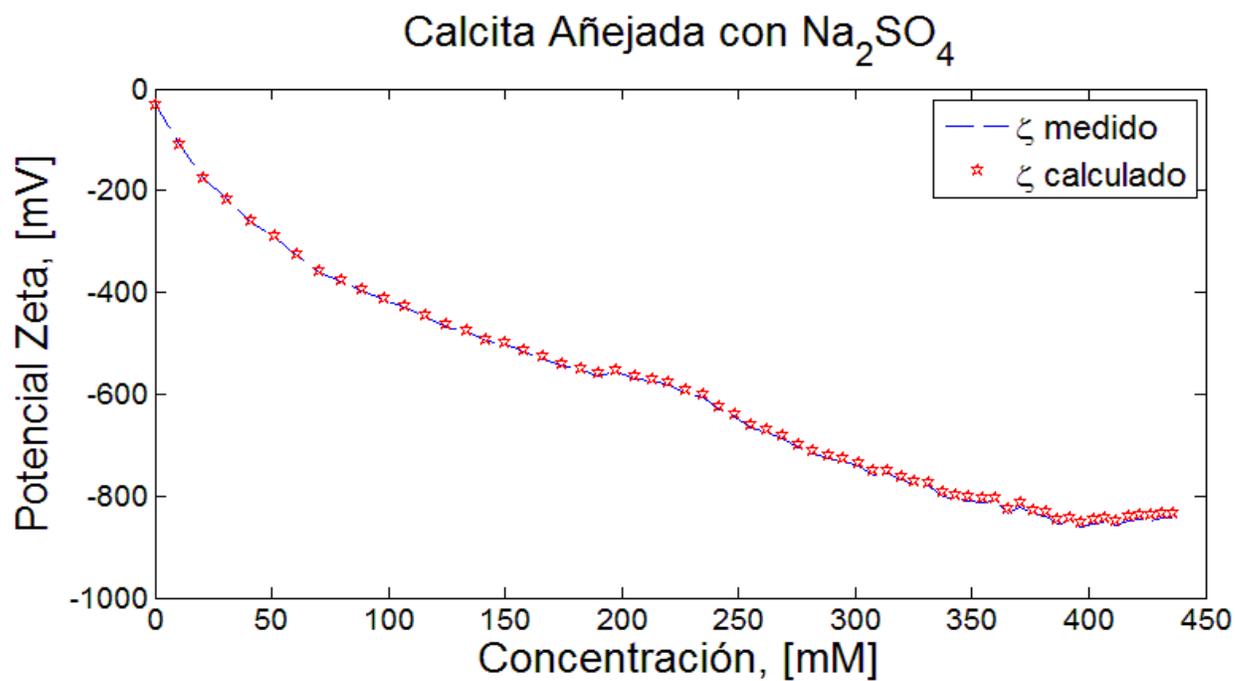


Figura C.4: Comparación potencial zeta medido vs potencial zeta calculado.

En la **Figura C.5** se observa el comportamiento de potencial zeta calculado durante la inyección de cloruro de calcio ($CaCl_2$).

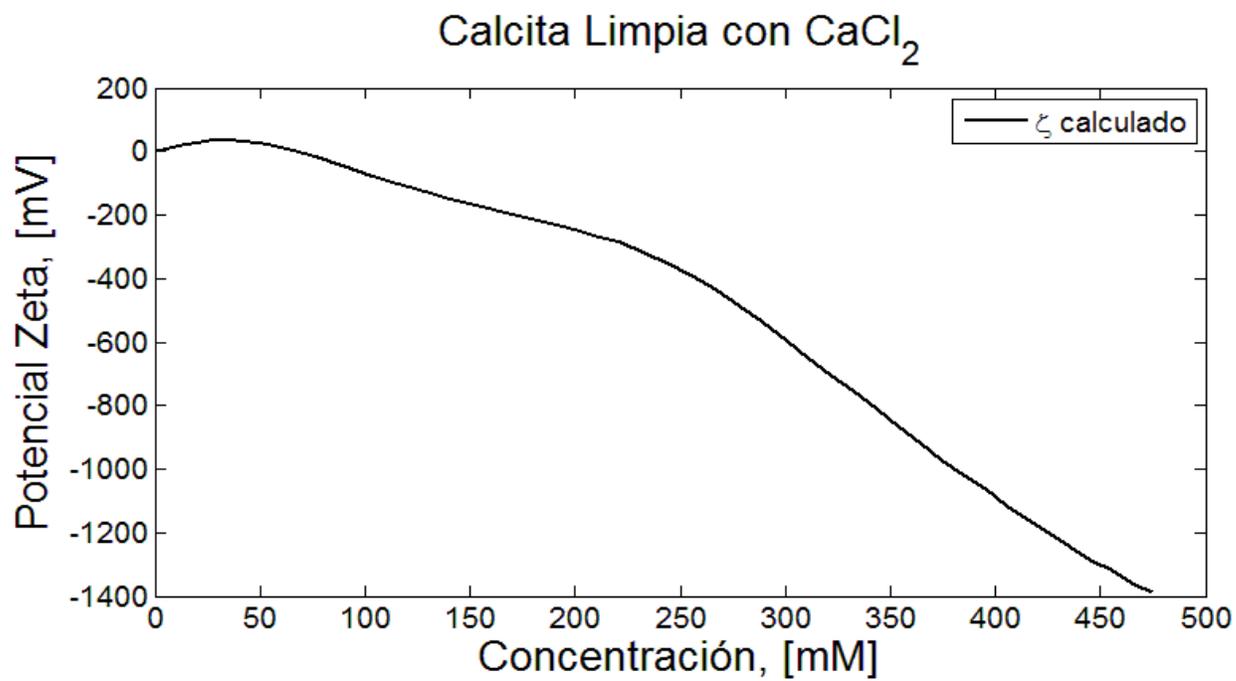


Figura C.5: Cálculo del potencial zeta en calcita limpia.

Los valores medidos y calculados ajustan de manera precisa en todos los puntos durante la inyección de la solución (**Figura C.6**).

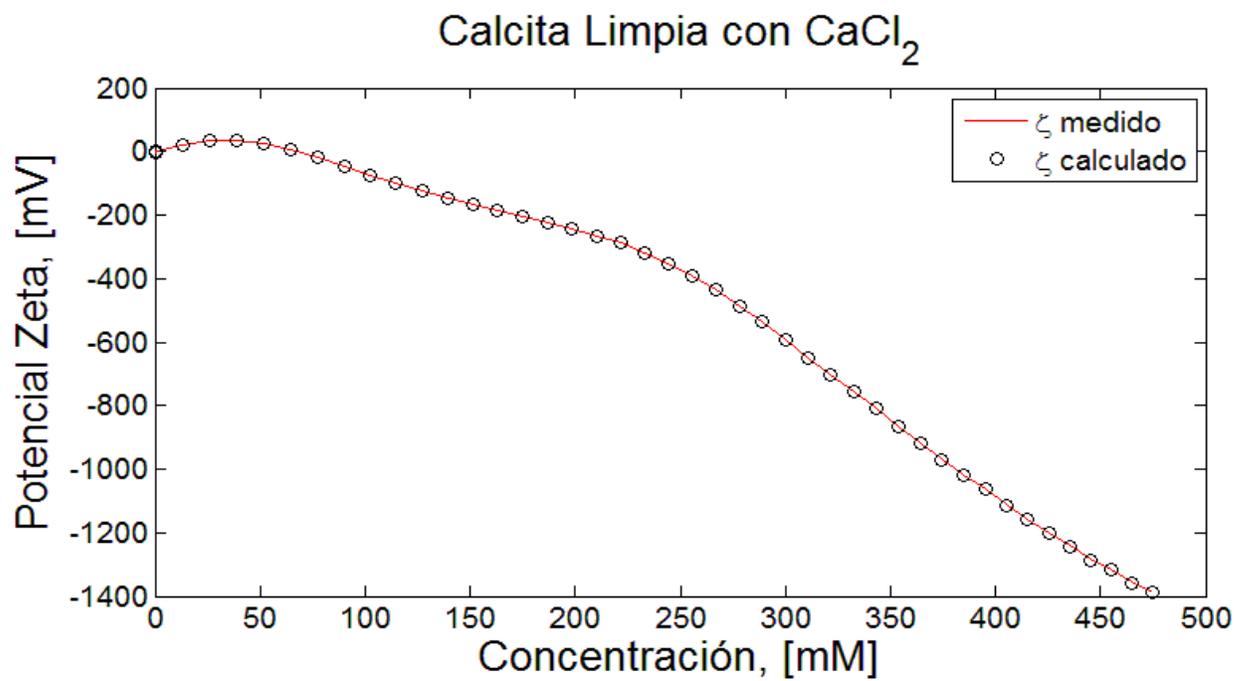


Figura C.6: Comparación del potencial zeta medido vs potencial zeta calculado.

Se muestra el potencial zeta calculado analíticamente (**Figura C.7**).

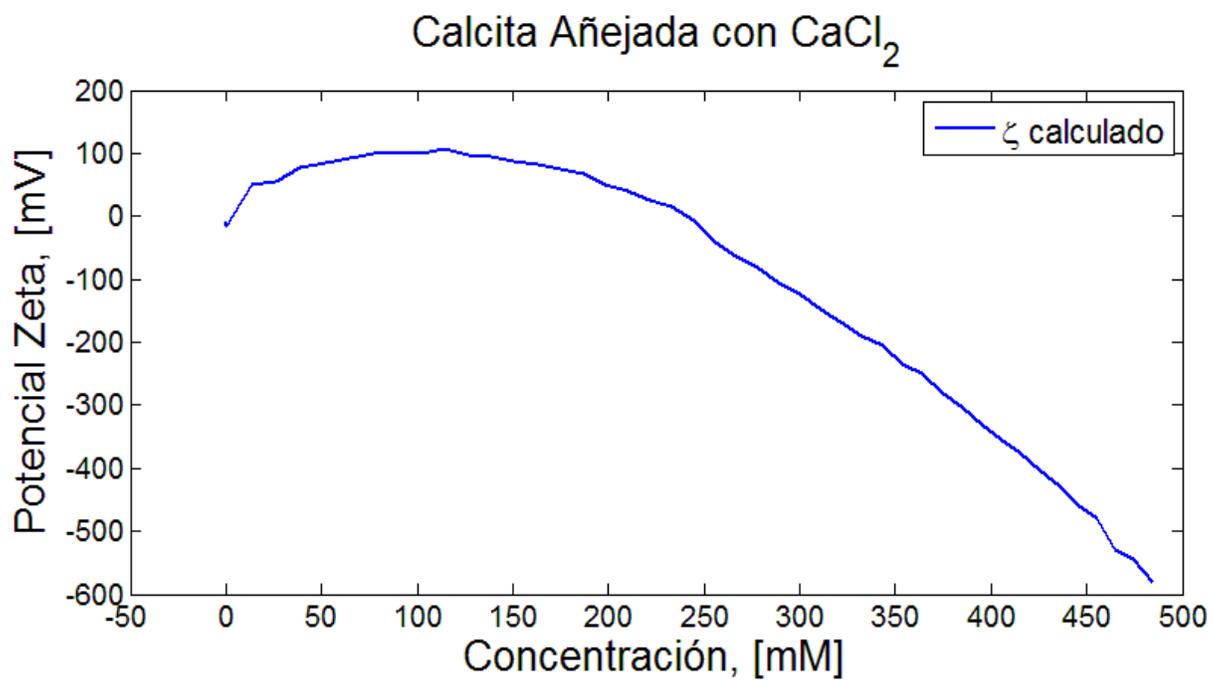


Figura C.7: Cálculo de potencial zeta en calcita añejada.

Se muestra la comparación de las lecturas de potencial zeta calculado experimental y analíticamente (**Figura C.8**).

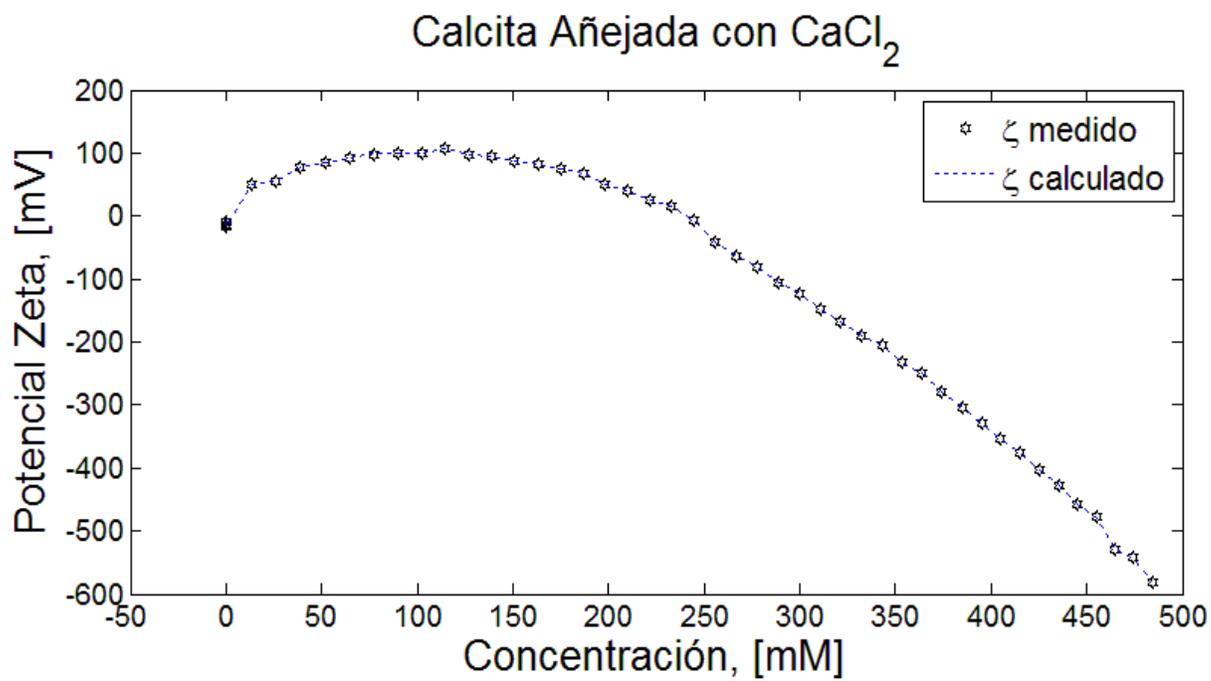


Figura C.8: Comparación potencial zeta medido vs potencial zeta calculado