



República Bolivariana de Venezuela

Universidad de Los Andes

Facultad de Ciencias

Departamento de Química

Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada



Estudio del Frente de Desplazamiento para Mejorar el Factor de
Recobro al Modificar la Mojabilidad Inicial del Sistema en
Rocas de Yacimiento.

Trabajo de Grado presentado ante la
Ilustre Universidad de los Andes por
el **Licdo. Hildemaro J. Meléndez Q.**,
para optar al título de **Magíster
Scientiae en Química Aplicada.**

Mérida, Marzo de 2014



República Bolivariana de Venezuela

Universidad de Los Andes

Facultad de Ciencias

Departamento de Química

Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada



Estudio del Frente de Desplazamiento para Mejorar el Factor de Recobro al Modificar la Mojabilidad Inicial del Sistema en Rocas de Yacimiento.

www.bdigital.ula.ve

Trabajo de Grado presentado ante la Ilustre Universidad de los Andes por el **Licdo. Hildemaro J. Meléndez Q.**, para optar al título de **Magíster Scientiae en Química Aplicada**.

Tutor: Dr. Freddy Imbert

Mérida, Marzo de 2014

Agradecimientos

A Dios Todopoderoso, quien siempre me acompaña y alienta.

A la memoria de mi abuela Elena, mujer luchadora quien con su ejemplo siempre me inspiró a seguir adelante.

Quiero rendir especial agradecimiento a mi madre Olga, modelo ejemplar y admirable de trabajo, lucha y abnegación. Gracias por tu apoyo y confianza en todo momento. Este logro te pertenece.

A mi esposa con su amor y apoyo en impulsarme a culminar este proyecto.

A mis Tutores, por su apoyo oportuno y desinteresado en el desarrollo del presente trabajo, y haber fomentado mi crecimiento personal y académico en medio del trato amable y amistoso que los caracteriza.

A la Ilustre Universidad de Los Andes y su Facultad de Ciencias, casa de formación que fue testigo de experiencias, nuevos conocimientos y aprendizajes que hoy se ven materializados al alcanzar tan preciado logro.

A todos, mi perenne gratitud.

RESUMEN

Meléndez Q. Hildemaro J.

ESTUDIO DEL FRENTE DE DESPLAZAMIENTO PARA MEJORAR EL FACTOR DE RECOBRO AL MODIFICAR LA MOJABILIDAD INICIAL DEL SISTEMA EN ROCAS DE YACIMIENTO

Tutor Académico: Dr. Freddy Imbert.

Tesis. Mérida. U.L.A. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, 2014, Pág. 104.

Palabras Claves: Mojabilidad, Surfactantes, Recuperación de Petróleo.

La recuperación de petróleo siempre ha sido un factor clave en la Industria Petrolera debido a la creciente necesidad energética mundial que exige cada vez más la incorporación de mayores cantidades de crudo en las refinerías. Es conocido que gran parte del petróleo queda atrapado en los yacimientos después del empleo de métodos convencionales de extracción de petróleo. Sin embargo, varios métodos se han presentado para incrementar la recuperación de este petróleo, uno de ellos es a través de la alteración de la mojabilidad. La mojabilidad es considerada uno de los parámetros principales que influyen en la distribución, la saturación, y el flujo de los fluidos en el medio poroso, y se refiere a la tendencia relativa de un fluido a difundirse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos. Los métodos sugeridos de alteración de la mojabilidad abarcan el uso de aditivos químicos como por ejemplo los surfactantes.

En este trabajo el interés radica en evaluar la factibilidad técnica de alteración de la mojabilidad utilizando un surfactante natural para maximizar el factor de recobro en rocas de yacimiento. Se analizará la influencia de las propiedades de mojado, evaluadas a través de los ángulos de contacto, se evaluarán las condiciones de mojado de las rocas de yacimiento mediante el método de Amott-Harvey con lo cual se comprobará que el surfactante altera la condición de mojado. Finalmente, se corroborará mediante pruebas de desplazamiento que el surfactante cambia la mojabilidad de la superficie de roca, logrando un aumento en el recobro de petróleo después de inyectarlo al medio.

Los resultados reflejan la factibilidad de uso del surfactante TOFA como alterante de la mojabilidad para superficies minerales que posean diferentes condiciones de mojado, mojado al agua, intermedio o al crudo y así mejorar la recuperación de petróleo, y por ser un surfactante natural extraído del aceite del pino disminuye los costos a nivel operacional.



INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	4
1. MARCO TEÓRICO	6
1.1. PETRÓLEO	6
1.1.1. Origen	7
1.1.2. Clasificación del Petróleo.....	8
1.2. YACIMIENTO	10
1.2.1. Estructura del Medio Poroso	11
1.2.2. Propiedades Roca-Fluido.....	12
1.3. MEDIOS POROSOS REALES	16
1.4. MICROMODELOS Y APLICACIONES EN LA INDUSTRIA PETROLERA.....	17
1.4.1. Avance de una Interfaz en un Medio Desordenado.....	20
1.5. MOJABILIDAD EN SUPERFICIES HETEROGÉNEAS	21
1.5.1. Definición de la Línea de Contacto	24
1.5.2. Histéresis del Ángulo de Contacto	26
1.6. MÉTODOS PARA EVALUAR LA MOJABILIDAD.....	29
1.7. USO DE ADITIVOS QUÍMICOS PARA LA ALTERACIÓN DE LA MOJABILIDAD.....	32
1.8. RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO.....	35
1.8.1. Métodos de Recuperación Secundaria.....	36
1.8.2. Métodos de Recuperación Terciaria	37
1.9. SURFACTANTES	41
1.9.1. Clasificación de los Surfactantes	42
1.9.2. Propiedades de los Surfactantes.....	45
2. PARTE EXPERIMENTAL	49
2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	49
2.2. HIPOTESIS	49
2.3. OBJETIVOS	49



2.3.1. General.....	49
2.3.2. Específicos.....	50
2.4. ESQUEMA DE TRABAJO.....	50
2.5. Preparación de Muestras.....	51
2.5.1. Toma y Manejo de Núcleos.....	51
2.5.2. Limpieza y Secado de Muestras.....	52
2.6. CARACTERIZACIÓN PETROFÍSICA.....	53
2.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS DE YACIMIENTOS.....	53
2.7.1. Densidad.....	53
2.7.2. Tensión Superficial.....	54
2.7.3. Viscosidad.....	55
2.8. EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD.....	55
2.8.1. Medidas de Ángulo de Contacto.....	55
2.8.2. Pruebas De Adhesión.....	56
2.9. PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO.....	60
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	62
3.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	62
3.2. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS MEDIOS POROSOS ESTUDIADAS.....	63
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS.....	64
3.4. EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD.....	64
3.4.1. Medición Ángulos de Contacto.....	64
3.4.2. Método de Imbibición-Desplazamiento.....	67
3.4.3. Pruebas de Desplazamiento.....	70
3.5. USO DEL TOFA PARA ALTERACIÓN DE LA MOJABILIDAD.....	72
3.5.2. Evaluación de la Mojabilidad con TOFA. Método de Imbibición-Desplazamiento.....	75
3.6. PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO PARA MUESTRAS TRATADAS.....	78
3.7. USO DEL TOFA EN POZOS VENEZOLANOS.....	80
3.7.1. Modo de Preparación a Nivel de Campo.....	80



3.7.2. Compatibilidad de Fluidos.....	81
3.7.3. Procedimiento Operacional	82
3.7.4. Pruebas de Producción.....	84
4. CONCLUSIONES	86
5. APENDICES	88
APÉNDICE A. Ejemplos de Cálculo de Parámetros.	88
APÉNDICE B. Datos Experimentales de Pruebas de Desplazamiento	90
APÉNDICE C. Datos Experimentales de Pruebas de Pruebas de Inhibición y Desplazamiento..	91
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

www.bdigital.ula.ve



LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Composición Química del Petróleo	6
Figura 1.2. Clasificación del Petróleo según la naturaleza de los hidrocarburos que lo componen y la densidad en grados API.	8
Figura 1.3. Modelo Básico de ubicación de fluidos en el yacimiento.....	10
Figura 1.4. Composición Química del Petróleo	11
Figura 1.5. Porosidad.....	12
Figura 1.6. Permeabilidad.....	12
Figura 1.7. Curvas de Presión Capilar (imbibición y drenaje) vs. S_w para un sistema.....	13
Figura 1.8. Representación de la saturación del petróleo, agua y gas dentro de un yacimiento petrolero.	15
Figura 1.9. Escalas de un Yacimiento.	18
Figura 1.10. Micromodelo.....	19
Figura 1.11. Detalle de la interfaz a escala de poro. P denota la presión aplicada, A el fluido desplazante y B el desplazado.	20
Figura 1.12. Esquema de una interfaz avanzando en un medio aleatorio. Los círculos representan obstáculos que actúan como centros de anclaje.....	21
Figura 1.13. Distribución de fases en una roca de yacimiento.....	22
Figura 1.14. Gota en equilibrio sobre una superficie horizontal: a) y b) mojado parcial y c) mojado total.	24
Figura 1.15. a) Desplazamiento horizontal de una gota en equilibrio con la superficie horizontal sólida, b) diagrama de tensiones.....	25
Figura 1.16. Histéresis del ángulo de contacto.....	26
Figura 1.17. Definición de los ángulos de contacto de avance (θ_a) y retroceso (θ_r).	27
Figura 1.18. Gota en equilibrio sobre una superficie horizontal.	32
Figura 1.19. Mecanismo de Adsorción del Surfactante en la Superficie.	35
Figura 1.20. Recuperación de Petróleo por Inyección de Agua o Gas.....	37
Figura 1.21. Estructura típica del Surfactante.	41



Figura 1.22. Distribución del Surfactante en la interfase	42
Figura 1.23. Fórmula desarrollada de algunos Surfactantes.....	44
Figura 1.24. Formas Típicas de las Mícelas	46
Figura 1.25. Tipos de micelas.....	47
Figura 1.26. Concentración de Surfactante, donde se representa la CMC.....	48
Figura 2.1. Esquema de Trabajo para el Estudio de Alteración de la Mojabilidad.....	50
Figura 2.2. Núcleos extendidos.	51
Figura 2.3. Equipo de Destilación-Extracción Dean-Stark.	52
Figura 2.4. Sistema CMS 300.....	53
Figura 2.5. Densímetro DMA 35N.....	54
Figura 2.6. Tensiómetro TD1 Lauda.	54
Figura 2.7. Viscosímetro LV 2000 Cannon.....	55
Figura 2.8. Sistema óptico empleado en las medidas de ángulo de contacto.	56
Figura 2.9. Celda para usada en las pruebas de adhesión.....	57
Figura 2.10. (a) Adhesión permanente. (b) No adhesión.....	57
Figura 2.11. Ultracentrifuga Beckman Modelo L8-60M/PHT.....	57
Figura 2.12. Representación Triangular de los índices de Amott-Harvey.	59
Figura 2.13. Diagrama esquemático del montaje para pruebas de desplazamiento.	60
Figura 2.14. Equipo usado en pruebas de desplazamiento.	61
Figura 3.1. Representación triangular de los índices de mojabilidad.....	68
Figura 3.2. Espectro de IR del Surfactante Natural.....	72
Figura 3.3. Representación triangular de los índices de mojabilidad.....	77
Figura 3.4. Mezcla TOFA.....	81
Figura 3.5. Pruebas de Compatibilidad	82
Figura 3.6. Equipo de Coiled Tubing y Nariz de Inyección.....	83
Figura 3.7. Diagrama Mecánico Pozo A	83



LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Tipos de petróleo según la naturaleza de sus hidrocarburos [4].....	9
Tabla 1.2. Tipos de petróleo según su densidad en grados API [4]	10
Tabla 3.1. Dimensión y peso de las muestras.....	62
Tabla 3.2. Propiedades físicas de las muestras @ 4000 psi.	63
Tabla 3.3. Caracterización de los fluidos @ 25 y 80°C.	64
Tabla 3.4. Medición Ángulos de Contacto Original.....	66
Tabla 3.5. Fluido desplazados para procesos de imbibición y drenaje (espontáneo y forzado)....	67
Tabla 3.6. Índices de mojabilidad.....	68
Tabla 3.7. Condición de mojado original de las muestras.....	69
Tabla 3.8. Volúmenes de fluido desplazados en pruebas de desplazamiento @ 80°C y 4000 psi.70	
Tabla 3.9. Saturación irreducible de agua y residual de crudo.....	71
Tabla 3.10. Medición Ángulos de Contacto después de Aplicación TOFA.....	74
Tabla 3.11. Volúmenes de fluido desplazados en procesos de imbibición y drenaje.....	76
Tabla 3.12. Índices de mojabilidad.....	76
Tabla 3.13. Condición de mojado de las muestras antes y después de ser tratadas con TOFA. ...	77
Tabla 3.14. Volúmenes de crudo desplazado mediante inyección Tofa en pruebas de desplazamiento @ 80°C y 4000 psi.	79
Tabla 3.15. Saturación residual de crudo antes y después de inyectada el Tofa.	79
Tabla 3.16. Resultados en Campo. Pruebas de Producción.	84



INTRODUCCIÓN

La importancia del estudio de la dinámica del mojado ha sido reconocida en muchos campos de interés industrial, en particular en el área de petróleo, en el estudio de los frentes de desplazamiento en flujo multifásico en medio poroso. El conocimiento de la mojabilidad es fundamental para la definición de estrategias de recuperación de petróleo, ya que esta propiedad gobierna la distribución de fluidos en el medio poroso de la roca de yacimiento. La condición de mojado de una superficie, es decir, la afinidad de ésta por un fluido en presencia de otra fase fluida, es controlada por el movimiento de la línea de contacto, esto es, la interacción de la interfaz fluido-fluido y la superficie sólida.

El mojado de una superficie se ve fuertemente afectado por la presencia de heterogeneidades químicas que conducen a una histéresis del ángulo de contacto, este fenómeno puede conducir al anclaje de la línea de contacto. Se ha demostrado experimentalmente que el movimiento de avance o retroceso de la línea de contacto no es estacionario, la línea de contacto progresa de tal manera que avanza o se ancla sobre los defectos presentes en la superficie. Por consiguiente, estas heterogeneidades influyen en la dinámica de la línea de contacto: ésta se mantiene sobre las porciones menos mojadas y se despega después.

La evaluación en medios porosos a escala constituye una herramienta valiosa para predecir el comportamiento de los fluidos en un yacimiento. Tradicionalmente estas evaluaciones se han realizado en tapones de núcleos de formación, sin embargo las evaluaciones del comportamiento de los fluidos en núcleos suponen propiedades homogéneas del medio que son poco representativas de un yacimiento; además de que no siempre se dispone de núcleos reales de formación por lo que se debe recurrir a tapones de núcleos sintéticos [1].

El trabajo tiene como objetivo principal evaluar la factibilidad técnica de alteración de la mojabilidad utilizando un surfactante natural para maximizar el factor de recobro en rocas de



yacimiento. Se estudiará la descripción del fenómeno del avance del frente de desplazamiento de fluidos a través de medios desordenados, caracterizados por superficies heterogéneas. Se analizará la influencia de las propiedades de mojado, evaluadas a través de los ángulos de contacto, cuando una superficie sólida inicialmente saturada con un fluido se pone en contacto con otro, se evaluarán las condiciones de mojado de las rocas de yacimiento mediante el método de Amott-Harvey con lo cual se comprobará que el surfactante altera la condición de mojado. Finalmente, se corroborará mediante pruebas de desplazamiento que el surfactante cambia la mojabilidad de la superficie de roca, logrando un aumento en el recobro de petróleo después de inyectarlo al medio.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 1

1. MARCO TEÓRICO

1.1. PETRÓLEO

El petróleo ha sido definido como una mezcla inflamable de origen natural que está compuesto de gran cantidad de hidrocarburos gaseosos, líquidos, semisólidos y sólidos. Esta mezcla contiene aproximadamente 500 hidrocarburos principalmente alifáticos, nafténicos y aromáticos con fracciones variables de hidrocarburos insaturados [2]. La mayoría del petróleo extraído a nivel mundial contiene otras moléculas, además de los hidrocarburos, que tienen elementos como el Oxígeno (O), Azufre (S), Nitrógeno (N). Tal es el caso de los ácidos orgánicos, fenoles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, aminas, amidas, etc. También están presentes metales como Vanadio (V), Níquel (Ni), Hierro (Fe) y Cobre (Cu) [2]. El Carbono está presente aproximadamente en un 85,5%; el Hidrógeno en un 12,5%; el Oxígeno en un 5%; el Azufre en un 2,5%; el Nitrógeno en un 0,2%; el Vanadio en un 0,0075%; el Níquel en un 0,005%; el Hierro y Cobre en una cantidad menor de 0,001% (Figura 1.1).

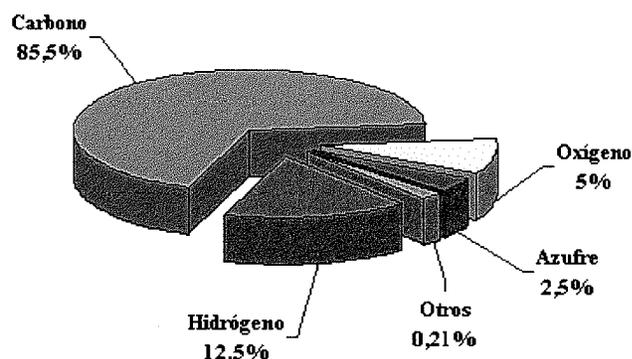


Figura 1.1. Composición Química del Petróleo

Las propiedades del petróleo dependen de su composición química [2] pero, en forma general se puede decir que:

- Son líquidos insolubles en agua y de menor densidad que ella. Dicha densidad está comprendida entre 0,75 y 0,95 g/mL.
- Sus colores varían del amarillo parduzco hasta el negro.
- Algunas variedades son extremadamente viscosas mientras que otras son bastantes fluidas.
- Desprenden un olor semejante al de la gasolina, kerosén u otros derivados, es muy penetrante pero si el crudo contiene azufre tiene olor fuerte y hasta repugnante como huevo podrido. Si contiene sulfuro de hidrógeno, los vapores son irritantes, tóxicos y hasta mortíferos.

1.1.1. Origen

Se han formulado numerosas hipótesis para indicar el origen del petróleo. Estas hipótesis pueden asociarse en dos grandes grupos: las que intentan explicar la formación de hidrocarburos por vía inorgánica, es decir a partir de reacciones químicas ocurridas en el interior de la corteza terrestre y, las que proponen un origen orgánico. Según la teoría más aceptada, el origen del petróleo es de tipo orgánico y sedimentario [2]. Esta teoría enseña que el petróleo es el resultado de un complejo proceso físico-químico en el interior de la tierra en el que se produce, debido a la presión y las altas temperaturas, la descomposición de enormes cantidades de materia orgánica que se convierten en aceite y gas.

Esta materia orgánica está compuesta por materia vegetal y animal, que se depositó en el pasado en el fondo de los grandes lagos y en el lecho de los mares. Junto a esa materia orgánica también se depositaron mantos sucesivos de arenas, arcillas, limo y otros, conformándose lo que geológicamente se conoce como rocas o mantos sedimentarios, es decir, formaciones hechas de sedimentos. Entre esos mantos sedimentarios es donde se llevó a cabo el fenómeno natural que dio lugar a la creación del petróleo. Ese proceso de sedimentación y transformación ocurrió a lo largo de millones de años. Entre los geólogos hay quienes ubican el inicio de todo ese proceso en la época de los dinosaurios y los cataclismos. Otros opinan que hoy se está formando de una manera similar el petróleo del mañana [2].

En cuanto la formación del petróleo pesado la biodegradación es su principal causa. A lo largo de las escalas de tiempo geológico, los microorganismos degradan los hidrocarburos livianos e intermedios, produciendo metano e hidrocarburos pesados enriquecidos. La biodegradación produce la oxidación del petróleo, reduciendo la relación gas/petróleo e incrementando la densidad, la acidez, la viscosidad y el contenido de azufre y metales. A través de la biodegradación, los petróleos pierden además una importante fracción de su masa original. Otros mecanismos, tales como el lavado con agua y el fraccionamiento de fases, contribuyen a la formación de petróleo pesado, separando las fracciones livianas del petróleo pesado por medios físicos más que biológicos.

1.1.2. Clasificación del Petróleo

En la Figura 1.2 se muestra la clasificación del petróleo según la naturaleza de los hidrocarburos que lo componen (ver tabla 1.1) y según la densidad en grados API (ver tabla 1.2), la cual es la más empleada en el mundo [2]. En Venezuela el petróleo producido se considera pesado y/o ligero según ésta clasificación.

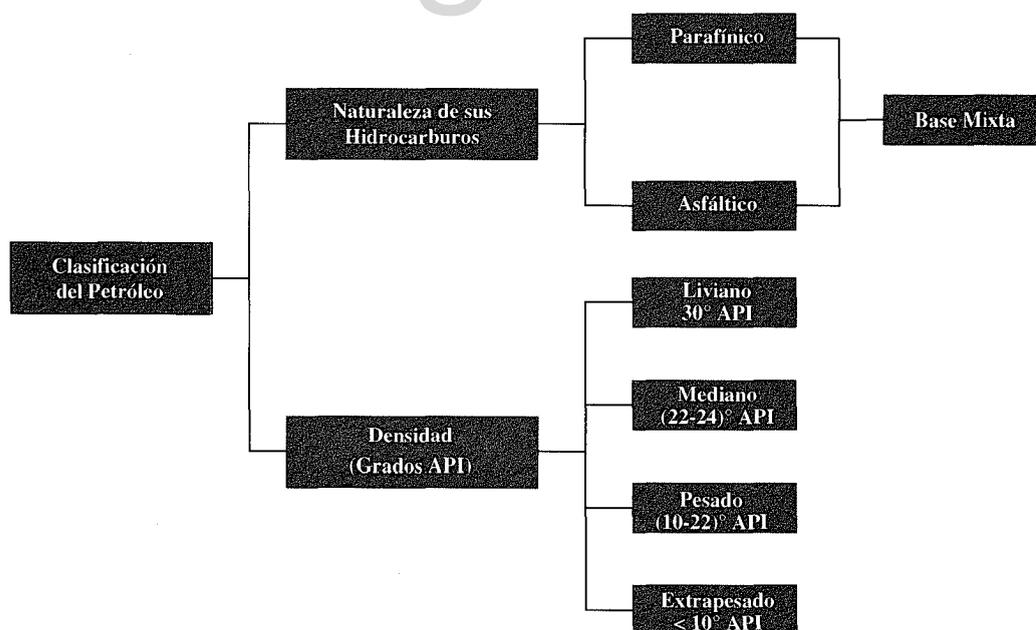


Figura 1.2. Clasificación del Petróleo según la naturaleza de los hidrocarburos que lo componen y la densidad en grados API.



Los grados API se calculan utilizando la expresión:

$$\text{Grados API} = \frac{141,5}{\text{Densidad relativa}} - 131,5 \quad (1.1)$$

donde la densidad relativa de la fórmula anterior corresponde,

$$\text{Densidad relativa} = \frac{\text{Densidad del líquido}}{\text{Densidad del agua}} \quad (\text{A } 60^\circ \text{ Fahrenheit}) \quad (1.2)$$

Según la naturaleza de sus hidrocarburos [4], los diferentes tipos de petróleo se presentan en la tabla 1.1:

Tabla 1.1. Tipos de petróleo según la naturaleza de sus hidrocarburos [4].

Tipo de Petróleo	Características
Petróleo Asfáltico	Negro, viscoso y de elevada densidad: (0,95 g/mL). En la destilación primaria producen poca gasolina y abundante fuel-oil, quedando asfalto como residuo. Está compuesto por naftenos principalmente, y moléculas de fórmula molecular igual a C_nH_{2n} .
Petróleo Parafínico	Claro, fluido y de baja densidad (0,75 a 0,85 g/mL). Producen más gasolina que los asfálticos. Cuando se refina sus aceites lubricantes se separa parafina. Está constituido por compuestos en las que el número de hidrógeno es siempre superior en dos unidades al doble del número de carbonos (C_nH_{2n+2}).
Petróleo Mixto	Tienen características y rendimientos comprendidos entre los otros dos tipos de petróleo. Contienen compuestos de ambos tipos, es decir del tipo C_nH_{2n} y del tipo C_nH_{2n+2} .

Según la densidad (Grados API) [4], la clasificación del petróleo se presenta en la tabla 1.2:

Tabla 1.2. Tipos de petróleo según su densidad en grados API [4]

Tipo de Petróleo	Características
Petróleo Liviano	Gravedad superior a los 30° API. En ésta clasificación se encuentra los de base parafínica que son los de mayor valor ya que de ellos se extrae más combustible que de los restantes. Su cotización en los mercados internacionales es bastante alta.
Petróleo Mediano	Posee una gravedad que está comprendida entre 22° y 23,9° API. Lo integran una mezcla de petróleo de base asfáltica y parafínica.
Petróleo Pesado	Su gravedad oscila entre 10° y 21,9° API. Es de base asfáltica. Producen fundamentalmente fuel-oil, que es un combustible pesado de mucho uso industrial.
Petróleo Extrapesado	Tiene una gravedad inferior a los 10° API.

1.2. YACIMIENTO

Son estructuras geológicas que se formaron hace millones de años y se componen principalmente por poros, donde coexisten varias fases, agua, petróleo y gas. La distribución de estos fluidos depende de su densidad, así como también de las propiedades de la roca. Si los poros son de tamaño uniforme y uniformemente distribuidos, entonces la parte superior de los poros estará ocupada por la fase del gas, la parte media de los poros será ocupada por petróleo o petróleo con gas disuelto, y en la zona baja de los poros estará lleno por agua [4]. Un modelo básico para la ubicación de fluidos dentro de un yacimiento se muestra en la Figura 1.3.

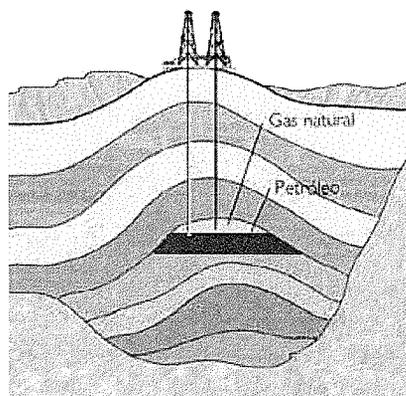


Figura 1.3. Modelo Básico de ubicación de fluidos en el yacimiento.

1.2.1. Estructura del Medio Poroso

Un medio poroso puede visualizarse como una red tridimensional de oclusiones llamados poros (Figura 1.4), que pueden estar interconectados o no, de tamaños y formas diferentes, insertada en un medio que de otra manera sería continuo. Su morfología se relaciona con su origen, pero en muchos casos, especialmente en rocas porosas sedimentarias, la morfología es altamente desordenada [5]. También es llamado matriz sólida heterogénea, que como característica principal posee un área específica relativamente alta, en muchas estimaciones ésta característica dicta el comportamiento del fluido en el medio [5].

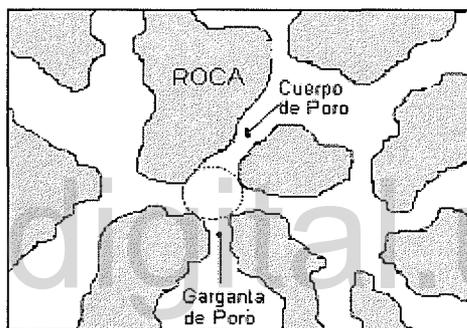


Figura 1.4. Composición Química del Petróleo
Modelo de un medio poroso.

Dentro de la estructura del medio poroso se encuentran dos propiedades básicas:

□ Porosidad

Es una medida del espacio disponible en la roca para almacenar fluidos. Esta propiedad puede ser evaluada fácilmente o no dependiendo de la interconexión de los poros [5]. Los granos que conforman las rocas de los yacimientos petrolíferos, tienen formas irregulares y el grado de irregularidad o de redondez es evidencia de los procesos de transformación sufridos a través del tiempo (Figura 1.5). Es por ello que existen espacios vacíos entre los granos, los cuales son denominados espacios de poro o intersticios. En los intersticios de las rocas de yacimiento es donde se acumulan petróleo, gas y agua. Se distinguen dos clases de porosidad: **absoluta o total**

y **efectiva**. La **porosidad absoluta** es la porosidad en cuya estimación se considera el volumen total de poros, estén o no interconectados. La **porosidad efectiva** es la porosidad que considera solamente los poros que están interconectados (razón del volumen de poros interconectados al volumen total de la muestra).

□ **Permeabilidad Absoluta**

Es la habilidad que presenta el medio poroso para dejar pasar un fluido a través de sus poros interconectados y/o red de fracturas, es decir, es una característica de la roca que está determinada por la capacidad que tiene un fluido de moverse a través de sus poros interconectados (Figura 1.6). Como la permeabilidad depende de la continuidad de los poros, no existe en teoría una única relación entre la porosidad absoluta de una roca y su permeabilidad.

La permeabilidad se expresa mediante la unidad denominada Darcy (D) en honor al francés Henry Darcy, quien fue el primero en estudiar el paso del fluido (agua) a través de un medio poroso (filtros de arena) [7].

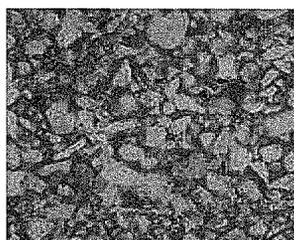


Figura 1.5. Porosidad

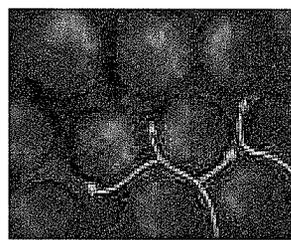


Figura 1.6. Permeabilidad

1.2.2. Propiedades Roca-Fluido

La presencia de múltiples fases dentro del medio poroso genera interacciones entre la roca y los fluidos contenidos en ella. Estas interacciones afectan significativamente la distribución y flujo de los fluidos contenidos en su interior. Manifestaciones macroscópicas de estas interacciones roca-fluido son propiedades como: la presión capilar, la permeabilidad relativa y la mojabilidad.

□ Presión Capilar

La presión capilar es la diferencia de presión presente en la interfaz de dos fases fluidas. Se dice que la presión capilar es una medida de la interacción de los fluidos y la superficie de la roca [6].

La evidencia más común de la existencia de fenómenos capilares, es la observada cuando se coloca un tubo capilar en un recipiente con agua, donde se manifiesta el ascenso del agua dentro del tubo. Esta situación es muy parecida a la que existe en un yacimiento si se consideran los canales porosos como tubos capilares de diferentes diámetros, distribuidos irregularmente a través del yacimiento y conteniendo tres fluidos inmiscibles: agua, petróleo y gas [6]. Las medidas de presión capilar en rocas de yacimiento son importantes para el cálculo de reservas y en la recuperación de petróleo por empuje de agua, debido a que la desaturación en el yacimiento no es uniforme, produciéndose un gradiente de presión capilar, el cual puede favorecer u obstruir la recuperación de hidrocarburos. Además, las curvas de presión capilar (Figura 1.7) son de gran ayuda en la predicción del recobro de hidrocarburos de un yacimiento, ya que permiten obtener la saturación de agua inicial para los cálculos de la cantidad de petróleo en sitio y modelar el desplazamiento de petróleo [14]. Las curvas de presión capilar dependen de la dirección en que ocurran los cambios en la saturación y de los valores máximos y mínimos de saturación alcanzados. Esta dependencia de la historia de saturación se denomina histéresis [9, 14].

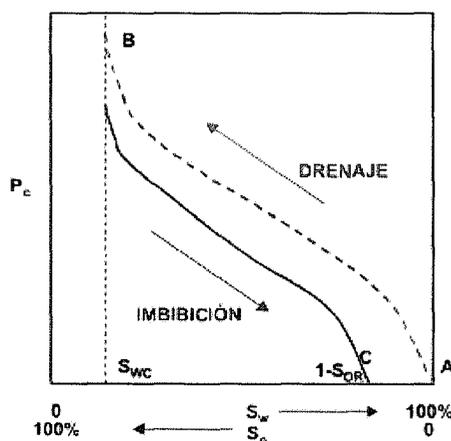


Figura 1.7. Curvas de Presión Capilar (imbibición y drenaje) vs. S_w para un sistema agua/petróleo/roca.



La curva en el punto A, con la muestra saturada 100% de agua, la cual es desplazada por petróleo, representa el proceso de drenaje. En el punto B o de saturación de agua, existe una discontinuidad en la cual la saturación de agua no puede ser reducida más (saturación irreducible), a pesar de la presión capilar que existe entre las fases. Si se tiene que el petróleo se desplaza con agua, el resultado es la curva de imbibición. La diferencia entre los dos procesos se debe a la histéresis del ángulo de contacto, Cuando la saturación de agua ha crecido a su máximo valor $S_w = 1 - S_{or}$, la presión capilar es cero (punto C). En este punto la saturación residual de petróleo no puede ser reducida a pesar de las diferencias de presión capilar entre el agua y el crudo.

□ **Permeabilidad Relativa**

La permeabilidad relativa es una característica del flujo multifásico en el medio poroso, y es fundamental para entender y predecir el comportamiento de procesos de desplazamientos. Esta propiedad expresa la habilidad de un fluido para moverse en el medio poroso en presencia de otro fluido. Además de ser la relación entre la permeabilidad efectiva a una saturación dada y la permeabilidad absoluta. La **permeabilidad efectiva** es el parámetro que refleja la habilidad del medio poroso interconectado para facilitar el movimiento de un fluido hasta alcanzar una saturación residual o irreducible del otro fluido. [10]

□ **Saturación**

La saturación (S_i), se define como una fracción de volumen poroso ocupado por un fluido en particular.

$$S_i = \frac{V_i}{V_\epsilon} \quad (1.3)$$

donde $i = 1; 2; 3, \dots, n$, para lo cual "n" significa el número total de fases fluidas presentes en el medio poroso. V_i es el espacio que ocupa el fluido, V_ϵ es el volumen total del espacio poroso (ver figura 1.8).

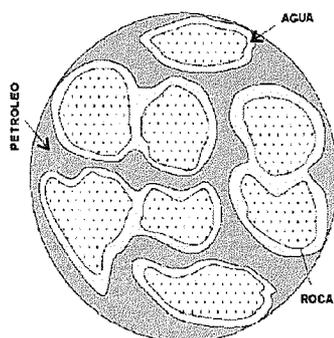


Figura 1.8. Representación de la saturación del petróleo, agua y gas dentro de un yacimiento petrolero.

Si consideramos un volumen representativo del yacimiento petrolero, con los poros llenos de petróleo, agua y gas, en términos volumétricos podemos representarlo como:

$$V_{\epsilon} = V_o + V_w + V_g \quad (1.4)$$

donde V_o representa la fracción de volumen del petróleo, V_w representa la fracción de volumen del agua y V_g representa la fracción de volumen del gas.

Si en un yacimiento petrolero coexisten dos fluidos (petróleo y agua, petróleo y gas, gas y agua, etc.), estos se distribuyen en el espacio poroso de acuerdo a sus características de mojabilidad.

La saturación de fluidos cambia tanto en el espacio como en el tiempo, el yacimiento petrolero puede tener diferentes niveles de saturación en sentido horizontal y sentido vertical y también esta saturación cambia progresivamente de acuerdo al avance de la producción de fluidos.

□ **Histéresis**

La medida de tensión interfacial y la mojabilidad pueden proporcionar resultados diferentes cuando la interfase fluido-fluido está avanzando o retrocediendo sobre una superficie sólida. Este fenómeno se denomina Histéresis.

Las causas principales que generan la histéresis del ángulo de contacto son tres:

- Heterogeneidad de la superficie.
- Rugosidad de la superficie.
- Estabilidad de la superficie a una escala macromolecular.

La presión capilar está sujeta a la histéresis ya que el ángulo de contacto θ es una función de la dirección del desplazamiento: θ puede tener diferentes valores si el equilibrio alcanzado por avanzar o retroceder sobre la superficie.

1.3. MEDIOS POROSOS REALES

Las características principales del medio poroso que afectan el flujo en dos fases son la porosidad, forma y dimensión de los poros, interconectividad de los mismos, anisotropía, mojabilidad con respecto al par de fluidos alojados, rugosidad de las paredes de los poros y heterogeneidad.

Existe un gran número y diversos tipos de medios porosos, pero la atención se centrará sobre rocas de yacimientos petroleros. Virtualmente todas las rocas de yacimientos petroleros son de origen sedimentario, siendo las más importantes las areniscas, dolomitas y calcitas. La porosidad de estas rocas varía en el rango de 0.02 a 0.28 [12]. Las cavidades de tamaño similar a la de los granos son llamados poros, mientras que las cavidades relativamente más pequeñas que conectan poros son llamadas gargantas [12]. El tamaño de un poro puede ser caracterizado por el diámetro volumétrico equivalente. Los diámetros de poros están aleatoriamente distribuidos sobre un rango amplio de tamaños, típicamente de 5 a 100 μm .

□ **Rugosidad de la Superficie de Poros**

La rugosidad de las superficies de poros en rocas de yacimientos petroleros varía enormemente, desde superficies lisas de cristales de algunas dolomitas a superficies cubiertas de arcillas de muchas areniscas [12]. Se ha demostrado que la rugosidad de las superficies de los poros afecta la mojabilidad y la eficiencia de desplazamiento [13].

□ **Heterogeneidad**

Los poros y gargantas de diferentes tamaños pueden estar distribuidos aleatoria o no-aleatoriamente en un sistema poroso. En el último caso, los elementos más grandes pueden estar agrupados juntos en dominios, y similarmente l o s elementos más pequeños agrupados en otros dominios. La heterogeneidad no-aleatoria es común en rocas de yacimientos petroleros y ocurre tanto a escala microscópica como macroscópica [15]. Morrow [16] ha indicado que la heterogeneidad no-aleatoria del tipo en el que pequeños elementos están agrupados en grupos discontinuos en una red continua de elementos más grandes, puede ser la causa más importante de altas saturaciones irreducibles de fase mojante, y que la heterogeneidad no-aleatoria del tipo en el que elementos grandes están agrupados en grupos discontinuos en una red continua de elementos más pequeños, puede ser la causa más importante de saturaciones residuales altas de fase no-mojante al final de procesos de imbibición.

Existe una multitud de descripciones del medio poroso [15], dada la complejidad del tema, como se menciono anteriormente la estructura porosa se puede considerar como una red conectada, constituida por dos clases de elementos que alternan inevitablemente: los **sitios** (cavidades) y los **enlaces** (pasajes, ventanas). Cada clase realiza funciones distintas durante un proceso capilar, por lo que es natural tratar de detallar por separado sus características morfológicas; El interés principal de este trabajo es el estudio del desplazamiento a una escala microscópica al modificar la mojabilidad inicial del sistema, por lo que estos estudios se realizaran sobre modelos microscópicos artificiales debido a la complejidad de los medios porosos reales.

1.4. MICROMODELOS Y APLICACIONES EN LA INDUSTRIA PETROLERA

El nombre de micromodelos aparece en la literatura, refiriéndose a los medios porosos creados artificialmente para estudios de transporte y distribución de los fluidos a escala de poros. Como se menciono en el punto 1.2, los yacimientos de petróleo son estructuras naturales en donde el petróleo es comúnmente encontrado en los poros, a veces junto a otros fluidos (agua y gas). El flujo de estos es bastante complejo debido a la interacción entre los fluidos y la heterogeneidad

del medio, por lo que el entendimiento del proceso físico fundamental a escala de poro es necesario para el desarrollo de modelos matemáticos que representen apropiadamente el yacimiento [17]. En la figura 1.9 se muestran las escalas de estudios disponibles en un yacimiento.

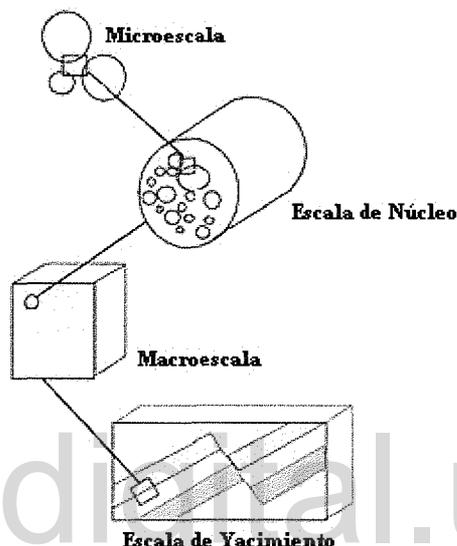


Figura 1.9. Escalas de un Yacimiento.

Numerosos efectos condicionan el flujo de fluidos en un medio poroso, como lo son la fuerzas ocasionadas por la gravedad, tensión interfacial y la velocidad de los fluidos, sin embargo, dependiendo de la escala a la que se refiera el estudio (macro o micro) la importancia de cada uno de estos efectos varia, de allí algunas de las incertidumbres asociadas al modelaje de yacimiento [17].

Específicamente, las evaluaciones a nivel micro son orientados a los estudios de interacción roca fluido, como las pruebas de desplazamiento a través de secciones de núcleos, sin embargo algunos autores califican estas pruebas como “cajas negras”, ya que no se puede visualizar lo que ocurre en los poros del núcleo, y las mediciones obtenidas (bien sea porosidad y/o permeabilidad) se estiman suponiendo que el medio es isotropito.

Una de las propuestas para representar la heterogeneidad de un medio poroso son los 2-D a escala, son también conocidas como micromodelos (figura 1.10), estos son medios porosos

creados artificialmente para estudios de transporte y distribución de fluidos a escala de poros. Estos incluyen laminas grabadas o empaque de esferas, entre las laminas grabadas existen variaciones entre las que son en vidrio o silicón, estas ultimas han mostrado tener la ventaja de obtener replicas mucho mas precisas del diseño a grabar, otras técnicas involucran la implementación de polímeros (polidimetilsiloxano (PDMS)) para la fabricación de estos modelos [17].

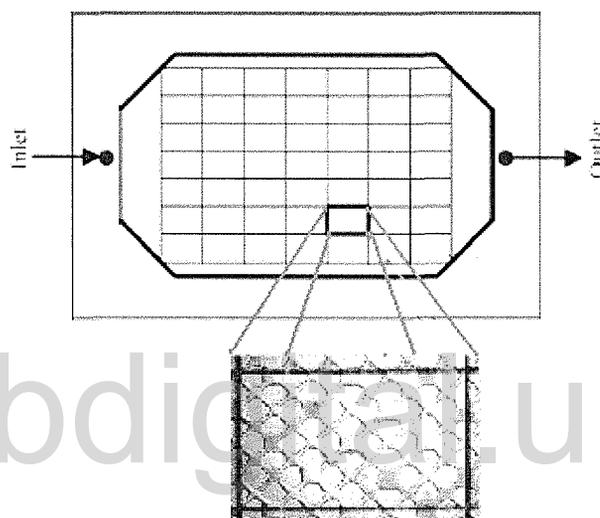


Figura 1.10. Micromodelo.

Los estudios en micromodelos de medio poroso han contribuido al entendimiento del flujo de fluidos en una gran variedad de sistemas, debido a que permiten la investigación de la física fundamental del flujo de fluidos en sistemas porosos de dos dimensiones, aunque el flujo de fluidos en una roca se produce en tres dimensiones conectadas mediante una red de poros, grietas y/o fracturas, los micromodelos pueden representar condiciones específicas relacionadas con el flujo en un medio poroso. Una de las mayores ventajas de estos modelos es que puede adaptarse a una geometría deseada, ajustando el tamaño de poro, su distribución, etc., igualmente estos modelos pueden ser diseñados para permitir mediciones, como la visualización óptica, que no son posibles en la roca. En la literatura se reporta la aplicación de estos modelos para identificar la influencia de la geometría en un medio porosos sobre la eficiencia del desplazamiento inmisible

en el año 1961 (Mattax 1961), desde ese entonces numerosos esfuerzos se han realizado para estudiar mecanismos de recuperación de petróleo primaria, secundaria, y terciaria.

En la industria petrolera se ha requerido al procesamiento de imágenes para estimar la distribución y la saturación de los fluidos contenidos en el modelo a escala a través del cálculo de las áreas relativas ocupadas por los fluidos previamente coloreados, este el caso particular del trabajo experimental para simular el efecto de la inyección alternada de vapor como método de recuperación mejorada en micromodelo.

1.4.1. Avance de una Interfaz en un Medio Desordenado

Cuando en un medio porosos fluyen dos o más fluidos inmiscibles se forman patrones de desplazamiento en la frontera entre fluidos, la forma de estos patrones depende de una variedad de parámetros. A bajas tasas de flujo, las fuerzas capilares dominan el avance y el principal parámetro de control es el ángulo de contacto, θ , definido entre la interfaz formada por los fluidos y las paredes del medio poroso. Figura 1.11.

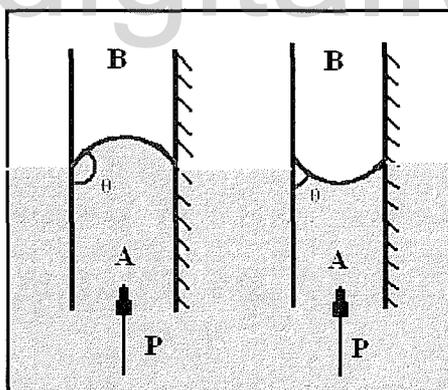


Figura 1.11. Detalle de la interfaz a escala de poro. P denota la presión aplicada, A el fluido desplazante y B el desplazado.

Si el fluido desplazado B moja las paredes del medio, B moja las paredes del medio, tal como se muestra en la figura 1.11a, la geometría de las regiones del medio poroso que son invadidas por el fluido desplazante se explican usando teoría de invasión percolativa [18]. Esta teoría predice

que el volumen invadido es un objeto fractal, a escalas más grandes que el tamaño de poro pero pequeñas comparadas con el tamaño con el tamaño de la muestra.

Por otra parte, si el fluido invasor A moja la superficie (Figura 1.11b con $\theta \cong 0$) el frente de desplazamiento es mucho más suave. Esto está asociado a un efecto de comunicación entre poros, y sugiere que para ángulos de contacto pequeños se pueda emplear una tensión superficial efectiva que determinara cuán plana permanecerá la interfaz.

Consideremos el avance de una interfaz en un medio desordenado ilustrado esquemáticamente en la figura 1.12. La velocidad de avance de la interfaz va a ser afectada por las heterogeneidades del medio: la resistencia al flujo que ofrece el medio va a variar localmente. Las fuerzas viscosas y capilares conducen al avance del frente de desplazamiento y es el desorden del medio que obstaculiza su movimiento. Si el desorden gana, la interfaz se detiene o queda anclada. Por el contrario, si las fuerzas motrices dominan, la interfaz sigue su movimiento y permanece sin anclar. La transición de anclaje es justo la que se obtiene desde una interfaz anclada a una en movimiento.

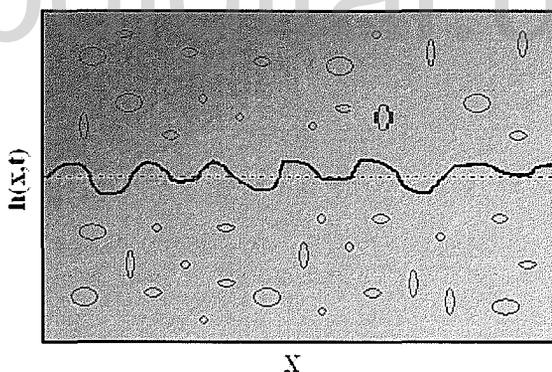


Figura 1.12. Esquema de una interfaz avanzando en un medio aleatorio. Los círculos representan obstáculos que actúan como centros de anclaje.

1.5. MOJABILIDAD EN SUPERFICIES HETEROGÉNEAS

Cuando dos o más fluidos inmiscibles fluyen a través de un medio poroso, las características microscópicas del medio que se manifiestan en la dinámica del desplazamiento, están determinadas por la distribución de los fluidos. Esta distribución es controlada por la mojabilidad

y la dinámica del mojado. La mojabilidad es una propiedad del medio poroso de gran importancia debido a la gran influencia que ejerce sobre las otras propiedades del yacimiento como la saturación residual de petróleo, la permeabilidad relativa, la presión capilar, etc. La mojabilidad se refiere a la tendencia de un fluido a adherirse o adsorberse a una superficie sólida en presencia de otro fluido inmisible, tratando de ocupar la mayor área de contacto posible con dicho sólido. En un sistema roca/agua/aceite la mojabilidad es una medida de la preferencia que la roca tiene hacia el agua o hacia el aceite. Cuando la roca es más afín al agua que al aceite, se observa una tendencia natural de que el agua entre en contacto con la superficie de la roca y ocupe el espacio poroso de la misma, principalmente los poros pequeños en donde el potencial adsorptivo del sólido es más intenso [4] Análogamente, cuando la roca es más afín al aceite que al agua, la tendencia natural es que sea el aceite el que entre en contacto con la roca. También existen casos en los que no hay una preferencia definida del sólido por alguno de los fluidos, bajo este comportamiento se dice que la mojabilidad es intermedia. [4] (Figura 1.13).

www.bdigital.ula.ve

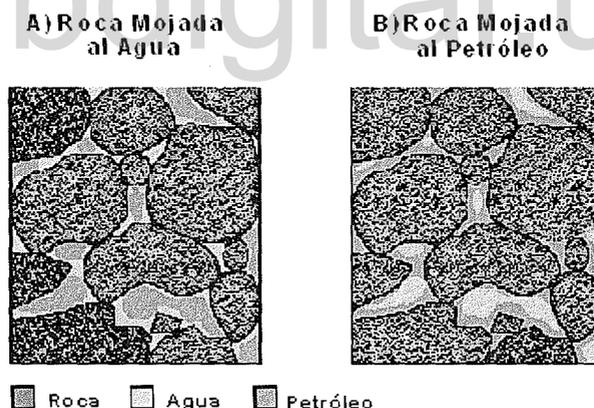


Figura 1.13. Distribución de fases en una roca de yacimiento.

Obsérvese que en los casos arriba mencionados, sólo nos hemos referido a sistemas caracterizados por un comportamiento espacialmente homogéneo, sin embargo, en la mayoría de las situaciones prácticas, las superficies son rugosas y químicamente heterogéneas. En efecto, las causas principales de esta conducta son la topología del espacio poroso y la composición química de las superficies sólidas. Se han identificado dos clases de mojabilidad espacialmente



heterogénea: **la mojabilidad fraccional y mojabilidad mixta**. En la mojabilidad fraccional, la naturaleza química del mineral provoca que ciertos componentes del crudo se adsorban sólo en partes específicas de la pared, fraccionando así a la superficie mineral en zonas afines al aceite, y zonas que mantienen su hidrofiliidad. En lo que respecta a la mojabilidad mixta, el aceite invade los poros más grandes (debido a que la presión capilar necesaria para invadir los poros pequeños es mayor que aquella necesaria para invadir los poros grandes),[4] entonces la pared de los poros invadidos con el crudo puede envejecer gradualmente, adsorbiéndose sobre la pared sólida especies tensoactivas contenidas en el aceite tales como los compuestos asfálticos y cambiar su mojabilidad, de esta manera la superficie sólida se particiona en zonas hidrófobas continuas y en zonas que mantienen hidrofiliidad.

La mojabilidad original de los yacimientos minerales es principalmente alterada por la adsorción de compuestos orgánicos. Los agentes surfactantes presentes en el crudo son compuestos polares que contienen O, N, S, y cuentan con terminales hidrófilas e hidrófobas fenoles, cresoles, cetonas, dibenzofuranos, indoles carbazoles derivados del tiofeno y tioles) [13]. Existe evidencia experimental de que la intensidad de esta adsorción, dependen de la composición del crudo, naturaleza del mineral, cambios de presión o de temperatura en el sistema, composición química del agua de formación (particularmente la fuerza iónica y el pH). En general las principales variables que afectan la mojabilidad de medios porosos son los componentes activos en el crudo, mineralogía de areniscas y carbonatos y la química del agua de formación.

Desde el punto de vista teórico, 180 años después del trabajo pionero de Young Laplace [15], solo algunos problemas básicos relacionados con mojabilidad han sido resueltos. Los parámetros fisicoquímicos que controlan la mojabilidad de superficies sólidas fueron clarificados por los esfuerzos de Zisman [15] y Padday [16], pero las desviaciones del equilibrio termodinámico solo empiezan a estudiarse a partir de 1985. Entre estas desviaciones (de gran importancia en el estudio de interfaces sólido/fluido) cabe mencionar la relacionadas con la histéresis del ángulo de contacto, debido al anclaje (pinning) de la línea de contacto sobre defectos localizados, donde el estado final del esparcido de una gota de fluido no es necesariamente una monocapa, sino que

puede ser una película de espesor apreciable, donde la dinámica del esparcido está relacionada con los defectos de mojabilidad y el anclaje asociado de la línea de contacto.

1.5.1. Definición de la Línea de Contacto

Cuando una gota de un líquido es colocada en la superficie de un sólido, pueden ocurrir dos situaciones de equilibrio: mojado parcial (Figura 1.14a y 1.14b) caracterizado por un ángulo de contacto finito, o mojado completo (Figura 1.14c) en cuyo caso el ángulo de contacto entre la fase sólida y la líquida vale cero. La forma que adquiere la gota en contacto con el sólido, va a depender de la magnitud relativa entre las fuerzas moleculares existentes en el líquido [19].

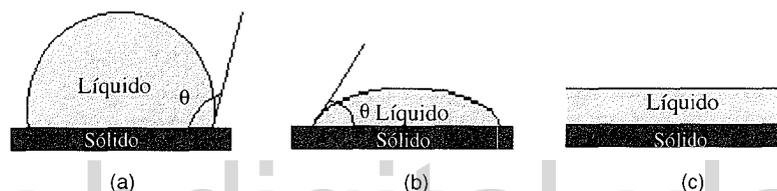


Figura 1.14. Gota en equilibrio sobre una superficie horizontal: a) y b) mojado parcial y c) mojado total.

Generalmente los líquidos de baja tensión superficial mojan con relativa facilidad a la mayoría de las superficies sólidas, y el ángulo de contacto es cero. En este caso la adhesión molecular entre el sólido y el líquido es mayor que la cohesión entre las moléculas del líquido. La mayoría de los líquidos con valores altos de tensión superficial originan un ángulo de contacto finito, donde las fuerzas de cohesión se hacen dominantes. Por convención, el ángulo de contacto se mide con referencia al fluido mojanante y se denota como θ . Para efectos prácticos, si el ángulo de contacto es mayor que 90° , se dice que el líquido no moja al sólido.

Cualquier pequeño desplazamiento del líquido, es acompañado por un cambio en la energía libre de superficie ΔG , tal que se produce un cambio en el área del sólido cubierto ΔA (Figura 1.15a). El cambio total de energía, es el resultado de un aumento en la energía libre de la superficie en la interfase sólido-líquido (γ^{SL}), una disminución en la energía libre de la interfaz sólido-vapor (γ^{SV}) y un aumento en la correspondiente a la interfase líquido-vapor ($\gamma^{LV} \cos \theta$).

En la Figura 1.15b, se observan las fuerzas existentes en la zona de contacto entre las tres fases involucradas. Matemáticamente esto se expresa como:

$$\Delta G = \Delta A (\gamma^{SL} - \gamma^{SV^o}) + \Delta A \gamma^{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (1.5)$$

En situación de equilibrio,

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad (1.6)$$

y

$$\gamma^{SL} - \gamma^{SV^o} + \gamma^{LV} \cos \theta = 0 \quad (1.7)$$

$$\gamma^{SV^o} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cos \theta \quad (1.8)$$

La Ecuación 1.8 fue propuesta en forma cualitativa por Young [19] y es llamada comúnmente “ecuación de Young”. Es importante tomar en cuenta que las fases se encuentran en mutuo equilibrio. En particular, la designación γ^{SV^o} se usa para denotar que la superficie sólida debe estar en equilibrio con la presión de vapor saturado P^o .

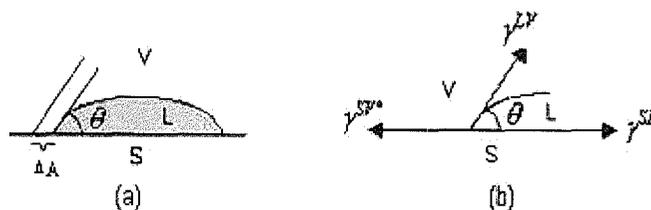


Figura 1.15. a) Desplazamiento horizontal de una gota en equilibrio con la superficie horizontal sólida, b) diagrama de tensiones.

1.5.2. Histéresis del Ángulo de Contacto

Cuando se deriva la ecuación de Young se supone un sólido ideal: químicamente homogéneo, rígido y liso a escala atómica; además se supone que el sólido no ha sido perturbado por interacciones químicas o por adsorción de una fase líquida o su vapor [20]. Cuando se conocen esas condiciones, debería existir un solo ángulo de contacto en equilibrio experimentalmente accesible [21]. Sin embargo, en las medidas experimentales sobre superficies reales se observa una histéresis del ángulo de contacto (Figura 1.16).

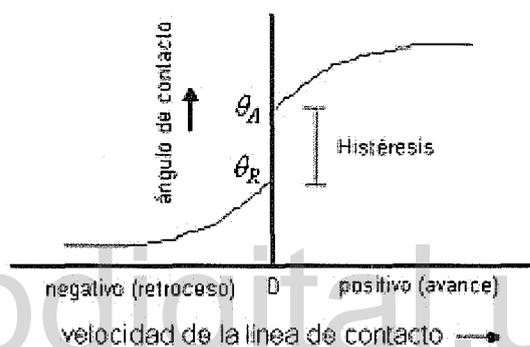


Figura 1.16. Histéresis del ángulo de contacto.

Existen dos clases de histéresis: termodinámica y cinética [22]. La histéresis de origen termodinámico es causada por la rugosidad y la heterogeneidad superficial. La histéresis cinética usualmente se presenta en procesos dependientes del tiempo tales como hinchamiento de arcillas, penetración de líquidos a través de la región superficial y reorientación de grupos funcionales. Ya que son muchos los factores que influyen en la histéresis de ángulos de contacto, la elucidación de los mecanismos que dan origen a la misma es muy difícil.

La determinación experimental de ángulos de contacto requiere condiciones de limpieza muy rigurosas. El ángulo θ_a (ángulo de avance) es medido cuando el área de contacto sólido/líquido aumenta, mientras que θ_r (ángulo de retroceso) es medido cuando el área de contacto disminuye (Figura. 1.17). Para determinar la histéresis de ángulos de contacto en la literatura se reportan cuatro relaciones diferentes [20]:

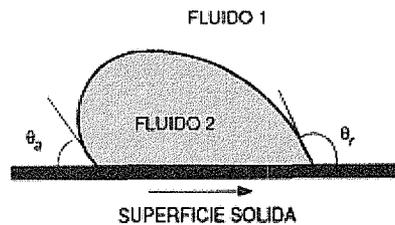


Figura 1.17. Definición de los ángulos de contacto de avance (θ_a) y retroceso (θ_r).

a) la diferencia aritmética entre los ángulos de contacto de avance y retroceso:

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (1.9)$$

b) la diferencia entre los cosenos de los ángulos de contacto de avance y retroceso,

$$\Delta \cos \theta = \cos \theta_r - \cos \theta_a \quad (1.10)$$

c) el producto de γ_1 y $\Delta \cos \theta$,

$$\gamma_1 \Delta \cos \theta = \gamma_1 (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1.11)$$

d) la forma adimensional, conocida como histéresis reducida H ,

$$H = \frac{(\theta_a - \theta_r)}{\theta_a} \quad (1.12)$$

El intervalo $\theta_a - \theta_r$ puede ser hasta de 10° o más para superficies que no han sido preparadas especialmente. La histéresis del ángulo de contacto ha sido ampliamente estudiada. Las fuentes más comunes de histéresis se describen a continuación:



- **Rugosidad de la Superficie:** La histéresis del ángulo de contacto no es consecuencia de un efecto dinámico y comúnmente se atribuye, tal como se mencionó anteriormente, a la presencia de defectos (heterogeneidades) sobre la superficie del sólido tales como heterogeneidades químicas o rugosidades [23]. La descripción teórica de la histéresis del ángulo de contacto es particularmente difícil cuando están presentes defectos en forma no diluida debido a las interacciones capilares de largo alcance. Experimentalmente se observa una variación monótona del ángulo de contacto con la rugosidad de la superficie [24]. La histéresis de ángulos de contacto sobre superficies rugosas ha sido estudiada extensivamente por Mason *et al.* [25] y Cox [26]. Por ejemplo, ciertos tipos de rugosidad tienen influencia direccional sobre el spreading.

- **Contaminación Química:** Las heterogeneidades, en la superficie sólida pueden jugar un papel importante [27]. Dettre y Johnson [23] realizaron experimentos en sistemas de esferas de vidrio inmersas en parafina y cera; encontraron que la diferencia de mojabilidad entre la parafina y la cera contribuye a la histéresis del ángulo de contacto.

- **Adsorción/Desorción:** Solutos presentes en la fase líquida o vapor pueden depositar una película sobre la superficie sólida y la presencia o ausencia de dicha película puede, en muchos casos, conducir a efectos de histéresis [28]. Muchas veces la película, una vez formada, se ancla sobre la superficie sólida, esto se observa claramente en el caso de adsorción de películas orgánicas sobre superficies de sílice, las cuales dan origen a un cambio en la condición de mojado del sílice, y tienen asociado una histéresis del ángulo de contacto.

- **Movilidad Rotacional de Segmentos Moleculares en la Superficie:** Debido a los métodos de preparación o a los tratamientos de las superficies, éstas generalmente están fuera de equilibrio. En todos los materiales la condición deseada es aquella donde se minimiza la energía libre, por lo tanto las propiedades superficiales son en principio dependientes del tiempo, sin embargo, es posible observar modificaciones cuando los mecanismos de relajación son lo suficientemente rápidos para ser observados.

Muchos materiales (metales y cerámicas) son muy rígidos, en estos casos se asume inmovilidad superficial [28], por el contrario la mayoría de los minerales de yacimiento poseen grupos funcionales hidrofílicos y/o hidrofóbicos sobre la superficie; los segmentos moleculares que conforman estos grupos funcionales, pueden rotar promoviendo un rearrreglo molecular, cambiando el estado original de la superficie, este fenómeno conduce a un estado metaestable de la mojabilidad y por lo tanto a una histéresis en el ángulo de contacto. En general la temperatura es la causa fundamental de la movilidad rotacional de las moléculas presentes en la superficie, ya que puede conducir a la oxidación de compuestos que dan origen a una redistribución de grupos funcionales externos localizados en la interfaz.

- **Interdifusión:** La difusión de átomos desde el bulto a la superficie y/o viceversa debido a efectos de temperatura, presión, reacción, etc., conduce a cambios dramáticos en la estructura cristalina que a su vez conducen a la histéresis del ángulo de contacto.
- **Deformación de la Superficie:** Cuando una gota de líquido se encuentra sobre una superficie sólida, la componente vertical de la tensión superficial del líquido en la línea de contacto puede deformarse mediante la inclinación del saliente de un lado (ridge). Este saliente puede originar variaciones en el ángulo de contacto aparente. Los ángulos de contacto pueden cambiar dramáticamente con las variaciones del modulo de tensión de los substratos, debido a la deformación de la línea de contacto. Con excepción de la rugosidad y la deformación de la superficie, las otras causas son fisicoquímicas y han sido estudiadas en relación con el líquido específico en contacto con la superficie. Evidencias preliminares establecen que la histéresis del ángulo de contacto no es una propiedad extensiva [28].

1.6. MÉTODOS PARA EVALUAR LA MOJABILIDAD

Entre los diferentes métodos existentes para evaluar la mojabilidad de superficies sólidas están los que permiten una evaluación cuantitativa, mediante la medición de ángulos de contacto y una

nueva metodología basada en técnicas analíticas de superficie, específicamente las espectroscopías de fotoelectrón de rayos X (XPS) y de ión dispersado (ISS).

Otros métodos permiten una evaluación cualitativa, entre estos se encuentran, el análisis de las curvas de permeabilidad relativa versus saturación de la fase mojante, pruebas de imbibición espontánea de agua o de petróleo, pruebas de adhesión, medición de tiempo inmersión/hundimiento, pruebas de avance capilar, entre otros.

□ **Método de Amott-Harvey**

Este método fue propuesto por Amott-Harvey en 1958 para determinar la mojabilidad de rocas de yacimiento, combina la imbibición espontánea con desplazamiento forzado para determinar la mojabilidad de una muestra de roca. Este método está basado en el hecho de que el fluido mojante generalmente es imbibido en forma espontánea dentro de la roca, desplazando al fluido no mojante. La imbibición se define como el desplazamiento de un fluido viscoso por otro fluido inmisible con este.

Para llevar a cabo esta prueba, las muestras de rocas se saturan con agua de formación y luego se preparan para la prueba mediante centrifugación en aceite mineral hasta alcanzar la saturación irreducible de agua, S_{wi} .

La prueba consiste en los siguientes cuatro pasos:

- Sumergir la muestra en agua de formación y medir el volumen de aceite mineral, V_{osp} , desplazado en forma espontánea por imbibición de agua de formación.
- Centrifugar la muestra en agua de formación hasta alcanzar la saturación residual de aceite (S_{or}) y medir el volumen de aceite desplazado, V_{od} .
- Sumergir la muestra en aceite mineral y medir el volumen de agua de formación, V_{wsp} desplazado en forma espontánea mediante imbibición de aceite.
- Centrifugar la muestra en aceite mineral hasta alcanzar la saturación irreducible de agua y medir la cantidad de agua desplazada, V_{wd} .



Los resultados de la prueba se expresan mediante tres índices, un índice de mojabilidad al agua definido por:

$$\Gamma_w = \frac{V_{osp}}{V_{osp} + V_{od}} \quad (1.13)$$

un índice de mojabilidad al aceite (crudo) definido por:

$$\Gamma_o = \frac{V_{wsp}}{V_{wsp} + V_{wd}} \quad (1.14)$$

y un índice global que combina Γ_w y Γ_o definido por:

$$\Gamma = \Gamma_w - \Gamma_o \quad (1.15)$$

De acuerdo a la interpretación clásica, la muestra es mojada al agua cuando $+0,3 \leq \Gamma \leq +1$, es de mojabilidad intermedia cuando $-0,3 \leq \Gamma \leq +0,3$ y es mojada al aceite cuando $-1 \leq \Gamma \leq -0,3$.

□ **Medición de Ángulos de Contacto**

Es una técnica utilizada frecuentemente para evaluar la mojabilidad de un sistema mediante la medición del ángulo de contacto que se forma entre una gota de fluido y una superficie sólida.

El ángulo de contacto θ , es un importante parámetro termodinámico que caracteriza la interacción entre un sólido, un líquido y la interfase. Para explicar el fenómeno, se puede recurrir al ejemplo clásico del sistema formado por un sólido ideal, rígido, liso y químicamente homogéneo, sobre el cual descansa una gota de líquido en equilibrio con su vapor, como se muestra en la Figura 1.18.

Cuando una gota de un líquido se coloca sobre la superficie del sólido, pueden ocurrir dos situaciones de equilibrio: mojado parcial (Figuras 1.18.a y 1.18.b) con un ángulo de contacto finito, o mojado completo (Figura 1.18.c) en cuyo caso el ángulo de contacto entre la fase sólida y la líquida es cero [5]. En equilibrio, el ángulo de contacto es función de las energías libres de la

superficie del sustrato sólido y del líquido en contacto y de la energía libre de la interfase entre las dos fases. La forma que adquiere la gota, en contacto con el sólido, depende de la magnitud relativa entre las fuerzas moleculares existentes en el líquido (cohesión) y entre el líquido y el sólido (adhesión). En el caso de rocas de yacimiento, la situación es más compleja debido a que la medición involucra un crudo multicomponente, agua de formación con diferente composición iónica y pH, y sustratos sólidos de mineralogía ampliamente diferente y características rugosas.

En el caso de la Figura 1.18.a se dice que las fuerzas de cohesión son mayores que la fuerza de adhesión o el ángulo de contacto se encuentra en un intervalo entre $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$. En el caso de la Figura 1.18.b, las fuerzas de adhesión superan a las de cohesión y el ángulo de contacto es menor de 90° . En la Figura 1.8.c, se ilustra la situación de mojado total. Por convención, el ángulo de contacto se mide con referencia al fluido mojante. Para efectos prácticos, si el ángulo de contacto es mayor que 90° , se dice que el líquido no moja al sólido.



Figura 1.18. Gota en equilibrio sobre una superficie horizontal.

1.7. USO DE ADITIVOS QUÍMICOS PARA LA ALTERACIÓN DE LA MOJABILIDAD

La mojabilidad tiene un efecto clave en las operaciones de estimulación de pozos, en procesos de recuperación de petróleo y en muchos otros procesos de interés industrial. La afinidad de la roca por el agua o el crudo en un yacimiento y su importancia en procesos de desplazamiento ha sido objeto de gran número de estudios los cuales han determinado que alterando ésta propiedad roca-fluido se mejora la eficiencia de desplazamiento del crudo y por tanto se logra aumentar la recuperación de petróleo [32].

La mojabilidad puede ser alterada por diversos métodos químicos, entre los cuales se encuentran el tratamiento con organosilanos, asfáltenos, complejos de cromo y adición de surfactantes a los fluidos. Los compuestos organosilanos contienen moléculas de silicio enlazadas con cloro y grupos orgánicos no mojados por agua, su fórmula general es R_nSiCl_{4-n} , donde R es usualmente un radical metil. Estas sustancias reaccionan con el grupo hidróxido (OH) en superficies de dióxido de silicio, exponiendo el grupo orgánico y haciendo que la superficie sea menos mojada al agua.

Araujo y Toledo. [33] estudiaron la relación entre la mojabilidad y composición atómica superficial determinada mediante XPS. Para esto utilizaron láminas de vidrio tratadas con diversos silanos y superficies de rocas de yacimiento. La mojabilidad fue evaluada mediante la medición de ángulos de contacto sobre las láminas de vidrio tratadas y por el método de Amott-Harvey para las superficies de roca de yacimiento. Los resultados muestran que las superficies tanto de vidrio como de rocas de yacimiento tratadas con silano cambiaron su mojado natural al agua a un mojado al crudo. Además por medio de la técnica de XPS observaron que las láminas tratadas con el Octadeciltriclorosilano (OTS) presentan un contenido de carbón mayor de 85% y exhiben un ángulo de contacto de 106° indicativo de una superficie fuertemente mojada al aceite. Por el contrario la lámina de vidrio sin tratar, exenta de carbón superficial, exhibe un ángulo de contacto de solo 15° , indicativo de una superficie fuertemente mojada al agua.

□ **Adición de Surfactantes a los Fluidos**

Los surfactantes son ampliamente utilizados como agentes tensoactivos en varias industrias como la de productos químicos, bioquímicas y farmacéuticas; la industria petrolera también ha hecho uso de ellos porque además de disminuir la tensión interfacial entre el agua y el crudo, han demostrado por numerosos estudios que son capaces de alterar la mojabilidad natural de la roca.

Bryant y colaboradores [35] estudiaron los cambios de mojabilidad inducidos por la adsorción de surfactantes sobre superficies de mica. Para ello utilizaron surfactantes no-iónicos; aminas polietoxiladas con longitudes de cadena de 12 a 18 carbonos, y de 2 a 5 grupos etoxi como

grupos de cabeza. La superficie fue expuesta a soluciones preparadas a partir de 5 mL del surfactante en 100 mL de decano y caracterizadas a través de la medición de ángulos de contacto y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). Sobre la exposición a las soluciones del surfactante, la mica paso a ser de mojada al agua a mojada al aceite, además de un mojado intermedio cuando las micas fueron lavadas con diferentes solventes después de la exposición del mismo, donde una adsorción más fuerte arrojó ángulos de contacto más altos. Estos resultados sugieren que a bajos pH, las formas protonadas del surfactante se adhiere más fuertemente a la superficie ocasionando mojados intermedios, como también el hecho de cambiar la longitud de cadena del hidrocarburo a partir del 12 a 18 ocasionó poco efecto en la adsorción del surfactante, mientras que aumentando el grado de etoxilación de dos a cinco grupos EO disminuye la eficiencia de adsorción.

Vijapurapu y Rao (2004), estudiaron como es alterada la mojabilidad por efecto de la concentración de un surfactante sobre una superficie de dolomita. Para ello utilizaron un alcohol etoxilado primario, lineal, de 9 a 11 carbonos, con solubilidad completa en agua y un sistema compuesto por Crudo/Agua de Formación/Dolomita. Se prepararon soluciones del surfactante en agua de formación entre 1000 y 3500 ppm, y se realizaron medidas de ángulos de contacto entre dos placas. Encontraron que el surfactante altero la naturaleza de la superficie de fuertemente mojada al crudo (ángulo de avance de 158°) a mojado al agua (ángulo de avance de 39°) en una concentración de 3500 ppm mientras que se encontró un mojado intermedio a la concentración de 1000 ppm. Un cambio tan grande en la mojabilidad es beneficioso ya que mejora la recuperación de petróleo debido a la imbibición en yacimientos carbonáticos con mojabilidad preferente al crudo.

Subhash y colaboradores (2006) [44], estudiaron la capacidad de alteración de la mojabilidad mediante el uso de dos tipos diferentes de surfactantes, uno iónico y otro noiónico en una misma superficie de prueba, dolomita. El surfactante noiónico usado fue un alcohol etoxilado (NEODOL), mientras que el surfactante iónico se trataba de un etóxi sulfato (Sulfato de Sodio Láurico), utilizaron roca de dolomita y agua de formación preparando así soluciones de los surfactantes a varias concentraciones (50-3500) ppm, realizaron pruebas de desplazamiento y

monitoreo a través de ángulos de contacto. Los resultados mostraron que a altas concentraciones del surfactante no iónico (500-3500) ppm, se presentan cambios de mojado fuerte al crudo a débil al crudo y a intermedio, mientras que a todas las concentraciones del surfactante iónico (50-3500) ppm se presentan cambios de mojado fuerte al crudo a débil al crudo y a intermedio.

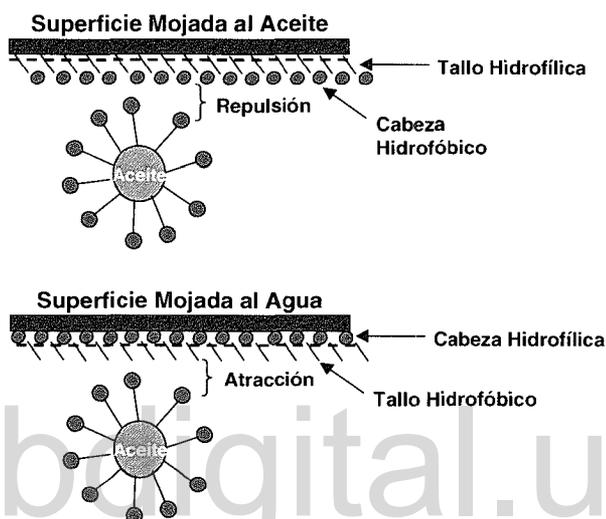


Figura 1.19. Mecanismo de Adsorción del Surfactante en la Superficie.

1.8. RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO

La recuperación de petróleo se divide básicamente en tres etapas: Primaria, secundaria y terciaria.

La **recuperación primaria** es la obtenida mediante la energía natural de yacimiento, esto es la expansión de rocas y fluidos, empuje por gas en solución, o drenaje por gravedad. La **recuperación secundaria** es implementada cuando la energía natural del yacimiento ha descendido a niveles donde el recobro de petróleo no es económico. En este caso se incrementa la energía del yacimiento de manera artificial inyectando agua o gas natural. La **recuperación terciaria** se refiere a técnicas aplicadas para prolongar la vida económica del yacimiento después de la secundaria. Dichas técnicas consisten en incrementar el recobro mediante la inyección de agentes de naturaleza química, térmica o gases no convencionales.

Estas dos últimas son llamadas hoy en día como recuperación mejorada, ya que se refiere a los procesos aplicados para incrementar el recobro en etapas posteriores a la recuperación primaria.

1.8.1. Métodos de Recuperación Secundaria

□ Inyección de Agua

La inyección de agua es el proceso por el cual el petróleo es desplazado hacia los pozos de producción por el empuje del agua. Esta técnica no es usada en campos petroleros que tienen un empuje natural de agua. Bajo condiciones favorables, la inyección de agua es un método efectivo para recuperar petróleo adicional de un yacimiento. Los factores que son favorables para una alta recuperación por inyección de agua incluyen: baja viscosidad del petróleo, permeabilidad uniforme y continuidad del yacimiento. Muchos proyectos de inyección de agua son considerados “patrones de inyección” donde los pozos de inyección y producción son alternados en un patrón regular [5].

□ Inyección de Gas

La inyección de gas natural en yacimientos de petróleos, es al igual que la de agua una técnica que se ha venido utilizando desde principios del siglo XX. Entre las razones principales para considerar la inyección de gas natural podemos mencionar, el mantenimiento de la presión del yacimiento, desplazamiento del crudo a condiciones inmiscibles y desplazamiento del crudo a condiciones miscibles. El gas puede ser inyectado al yacimiento de petróleo, no sólo para incrementar la recuperación de petróleo, sino también para reducir la declinación de la tasa de producción de petróleo y conservar el gas para venta posterior [5].

La inyección de gas para incrementar la productividad del pozo es usualmente definido como “mantenimiento de presión”, pero un proceso para incrementar la recuperación de petróleo puede ser clasificado como un proyecto de recuperación mejorada.

Un método más eficiente empleado para inyectar gas puede ser usado algunas veces en yacimientos que tienen buena permeabilidad vertical y tienen espesor apreciable o alta

inclinación. Bajo estas condiciones el gas puede ser inyectado cerca al tope de la formación productiva (o dentro de la capa de gas) tal que el petróleo es desplazado hacia abajo [5].

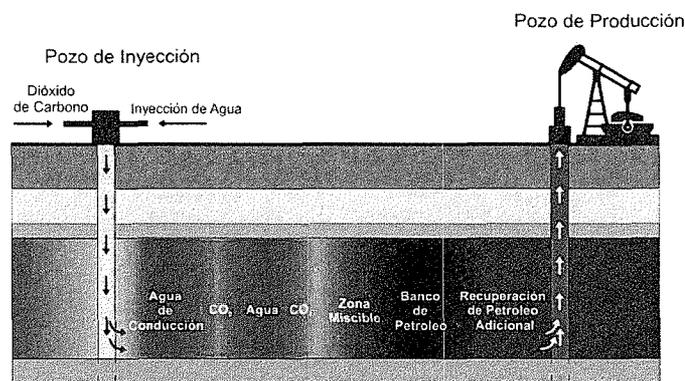


Figura 1.20. Recuperación de Petróleo por Inyección de Agua o Gas.

1.8.2. Métodos de Recuperación Terciaria

La recuperación terciaria de crudos se refiere a todas las tecnologías que permiten recobrar una cantidad de petróleo adicional a la que se puede obtener por medio de los procesos convencionales antes descritos. En esencia, estas técnicas actúan mediante la producción de cambios en las propiedades fisicoquímicas de los fluidos y/o de la roca de yacimiento.

La recuperación terciaria, queda descrita por procesos térmicos, inyección de gas miscible e inmiscible y los químicos; para cada uno de éstos se tiene una amplia gama de procesos de aplicación, los cuales deben ajustarse y ser acordes a las características del yacimiento en el que se quiera implantar.

□ Procesos Térmicos

Suministro de energía térmica al yacimiento, con el objetivo de mejorar la eficiencia del barrido por la reducción de la viscosidad y la expansión del crudo. Entre las más importantes se incluyen, inyección alterna con vapor, Inyección Continua de Vapor y Combustión en Sitio.



La combustión en sitio es un proceso de gas donde se aprovechan los efectos térmicos colaterales. El proceso consiste en inyectar aire comprimido al yacimiento, de manera que la combinación oxígeno del aire, más crudo, más calor, origine una combustión de hidrocarburos dentro del medio poroso, cuando esto sucede, parte del petróleo en sitio es quemado, originando un frente de gases de combustión, vapor y calor, que empujan el petróleo remanente hacia los pozos productores.

La inyección alterna con vapor, permite incrementar la productividad de pozos en yacimientos de crudos pesados. El proceso consiste en inyectar entre 5000 y 15000 bbl/d de agua convertida en vapor a contra corriente en el pozo productor, cerrar el mismo por un periodo determinado de tiempo denominado “remojo” durante el cual se produce la transferencia de masa y calor hacia la formación y se disminuye la viscosidad del petróleo, mejorando substancialmente su movilidad. Cuando se abre el pozo a producción, luego de varios días en remojo, el petróleo fluye con relativa facilidad debido al incremento de su movilidad y al empuje, producto de la expansión de fluidos y roca.

A diferencia del caso anterior, donde el proceso es aplicado solo en pozos productores (inyección de vapor y extracción de petróleo), la inyección continua de vapor implica el desplazamiento de petróleo desde pozos inyectoros hacia pozos productores.

□ **Inyección de Fluidos Miscibles o Parcialmente Miscibles**

Inyección de un fluido con alta solubilidad en el crudo, creando una zona de mezclado con baja tensión interfacial para garantizar una mayor eficiencia de desplazamiento, como Hidrocarburos, CO₂ o un Gas Inerte (N₂).

El interés por la utilización de nitrógeno como método de producción de petróleo se debe a las múltiples ventajas que ofrece en cuanto a disponibilidad, costo y propiedades físicas entre otras.

Es junto al oxígeno uno de los gases más abundantes y comunes del planeta, es relativamente puro y no genera problemas de corrosión, es de fácil producción y compresión, es mucho más económico que el gas natural y el dióxido de carbono. Adicionalmente, el nitrógeno es un gas que normalmente a condiciones de yacimiento es menos denso que el gas natural, y por efecto de segregación natural tiende a segregarse por encima o debajo de la capa de gas natural

previamente formada. La compresibilidad del nitrógeno es menor que la del gas natural y por tanto este fenómeno, tiende a ocupar hasta un 38% más espacio en el medio poroso por cada unidad de volumen de gas natural. Estas dos condiciones lo hacen ideal para efectos de presurizar el yacimiento sin alterar significativamente sus propiedades fisicoquímicas para posterior venta o reinyección.

En tanto el dióxido de carbono es un gas utilizado de manera común para proyectos de recuperación mejorada, especialmente en zonas donde se dispone de fuentes naturales, debido a sus propiedades de densidad y viscosidad que además de ser mayor que las del nitrógeno y el gas natural se asemejan a la del agua, es por esta razón que el dióxido de carbono proporciona una excelente relación de movilidad para desplazar crudos. Adicionalmente, el dióxido de carbono se hace fácilmente miscible con el petróleo, mediante el mecanismo de vaporización por múltiples contactos, de manera que también es posible alcanzar altas eficiencias de barrido microscópico al disminuir las tensiones interfaciales, incrementar el número capilar y por lo tanto reducir las fuerzas que atrapan al crudo en el medio poroso.

□ **Procesos Químicos**

Consisten en la introducción de aditivos químicos para cambiar las propiedades fisicoquímicas del fluido desplazado y desplazante con el fin de reducir las fuerzas capilares e interfaciales y optimizar la relación de movilidad. Incluyen la inyección de polímeros, inyección de soluciones alcalinas y la inyección de surfactantes.

➤ **Inyección de Polímeros**

Los polímeros son macromoléculas (para los fines de recuperación de petróleo sólo se usan polímeros solubles en agua), que en solución aumentan la viscosidad del agua, lo cual conduce a una mejoría en la relación de movilidad agua/petróleo e implica un barrido más completo del yacimiento [6]. Este método ha sido exitoso en casos donde el petróleo contenido en un yacimiento posee una baja viscosidad (1-3 cP), es decir, una viscosidad similar a la del medio desplazante. Cuando el petróleo posee alta viscosidad, esto es, baja movilidad en comparación

con la del medio desplazante, este último se desplaza a través de los canales más anchos, conduciendo a una rápida canalización de ésta fase “fingering” [6]. Las soluciones poliméricas se caracterizan por tener una viscosidad mucho mayor que la del agua, lo que aumenta la razón de movilidad y permite que se realice un barrido más completo del yacimiento.

➤ **Inyección de Soluciones Alcalinas**

Este método consiste en la inyección de soluciones cáusticas o alcalinas en la formación. Estos reactivos químicos reaccionan con los ácidos orgánicos presentes naturalmente en los crudos con lo cual se logra generar o activar surfactantes naturales que traen como consecuencia directa, mejoras en la movilidad del crudo a través del yacimiento y hacia los pozos productores, bien sea por reducción de la tensión interfacial, por un mecanismo de emulsificación espontánea o por cambios en la mojabilidad.

Cabe destacar que en este tipo de procesos puede utilizarse una solución polimérica de mayor viscosidad que la del frente álcali-crudo para obtener un movimiento o barrido más eficiente y uniforme en la formación, método que también podría conocerse como proceso de inyección álcali-polímero (AP). Destacándose que después de la inyección del polímero debe inyectarse un “batch” de agua fresca para prevenir su contaminación con el agua de inyección usualmente empleada en proyectos de inyección secundaria que pueden ser soluciones salinas o en algunos casos hasta incompatibles con los químicos inyectados [33].

➤ **Inyección de Surfactantes**

El objetivo principal de este método es disminuir la tensión interfacial entre el crudo y el agua para desplazar volúmenes discontinuos de crudo atrapado, generalmente después de procesos de recuperación por inyección de agua.

El método consiste en un proceso de inyección de múltiples “batch” incluyendo agentes químicos con actividad superficial (tensoactivos o surfactantes) en el agua. Dichos aditivos químicos reducen las fuerzas capilares que atrapan el crudo en los poros de la roca de formación. El tapón

de surfactante desplaza la mayoría del crudo del volumen contactado del yacimiento, formando un banco fluyente de agua/petróleo que se propaga delante del “batch” o tapón de surfactante.

Por lo general, el tapón de surfactante inyectado es seguido por la inyección de una solución acuosa con polímeros en solución. Esta solución polimérica es inyectada para preservar la integridad del “batch” (de alto costo) de surfactante y mejorar la eficiencia de barrido [27].

1.9. SURFACTANTES

Los surfactantes, son sustancias químicas caracterizadas por poseer en la misma molécula dos grupos que difieren ampliamente en sus relaciones de solubilidad. El grupo que tiene afinidad por compuestos polares tales como el agua, se conoce como parte hidrofílica, mientras que la parte lipofílica es aquella parte de la molécula del surfactante tiene afinidad por compuestos no polares, tales como los hidrocarburos (ver Figura 1.21)

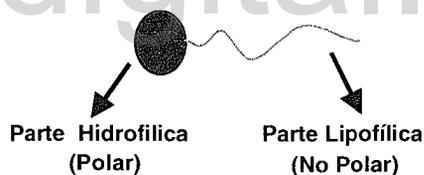


Figura 1.21. Estructura típica del Surfactante.

Los surfactantes, tienden a concentrarse como una monocapa en la interfase, tal como la de agua-aire o la de aceite-agua. El término **interfase**, se refiere a la frontera entre dos fases inmiscibles, mientras que el término superficie, se utiliza para denotar la interfase líquido-gas. En la interfase, las moléculas de los surfactantes se ordenan en forma tal que la parte hidrofílica permanece en el agua mientras que la parte lipofílica penetra la fase no-polar del sistema. Esta orientación molecular de los surfactantes, puede comprobarse experimentalmente en varias formas, especialmente a través de medidas de tensiones interfaciales (Figura 1.22).

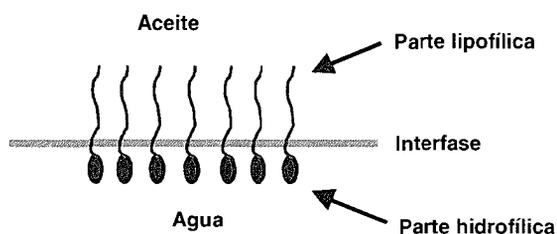


Figura 1.22. Distribución del Surfactante en la interfase

Existen casos, donde dos fases inmiscibles, tales como el aceite y el agua, están en contacto con un sólido. En este caso la presencia de un surfactante en el sistema, puede modificar las energías interfaciales: líquido-líquido o líquido-sólido. Este fenómeno se manifiesta como un cambio en los ángulos de contacto o en la mojabilidad de un líquido u otro por el sólido.

El hecho de adsorberse en interfases, le confiere a los surfactantes propiedades muy peculiares. Tales propiedades, los convierten, tal vez, en las sustancias más versátiles que existen en la industria química. En la industria petrolera, los surfactantes juegan un papel preponderante, en las operaciones de perforación, completación y estimulación de pozos, en recuperación mejorada muy especialmente, en nuestro país, en el transporte y comercialización de bitúmenes.

En general los surfactantes pueden ser aplicados en:

- Procesos de recuperación mejorada de crudos.
- Producción de emulsiones de crudos pesados, extrapesados y bitúmenes en agua.
- Formulación de combustibles no contaminantes para vehículos de transporte masivo.
- Formulación de lodos de perforación.
- Estabilización de espumas.
- La deshidratación y desalación de crudos.

1.9.1. Clasificación de los Surfactantes

De acuerdo a sus afinidades los surfactantes pueden clasificarse de la siguiente forma: **Hidrofílicos**, que tienen mayor afinidad por el agua, y **Lipofílicos** que tienen mayor afinidad por



el aceite [36]. Sin embargo, existe otra clasificación estipulada por Schick (1996), la cual clasifica a los surfactantes dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico [37].

□ **Aniónicos**

En solución acuosa se ionizan, quedando el grupo hidrofóbico cargado negativamente por una parte hidrofílica que contiene los grupos aniónicos ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$, etc.) unido a la fracción orgánica Y compensada por cationes orgánicos e inorgánicos (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , NH_4^+ , etc.) Son importantes por su uso en la formulación de detergentes de uso doméstico e industrial. Son del tipo: sulfonato, sulfato, fosfato, sulfosuccinato, sulfoacetato, derivados de aminoácidos, etc.

□ **Catiónicos**

En solución acuosa se ionizan, quedando el grupo hidrofóbico cargado positivamente. Son compuestos de por lo menos una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivada de ácidos grasos y un nitrógeno (N) cargado positivamente, el anión suele ser un Cl^- , Br^- , OH^- , $-\text{SO}_4^{2-}$, etc. La mayoría están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternarias o sales de alquilaminas. La cadena larga es el grupo hidrofóbico y el grupo hidrofílico pequeño y altamente ionizado lo constituye el N cuaternario. Son importantes en la industria por su eficiencia bactericida, germicida, algicida, etc. Son del tipo: metosulfato, derivados de imidazolina, óxidos de amina y sales de aminas.

□ **No-iónicos**

En solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrofílica está formado por grupos polares no ionizados como: alcohol, tiol, éter o éster. Una gran parte de estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados.

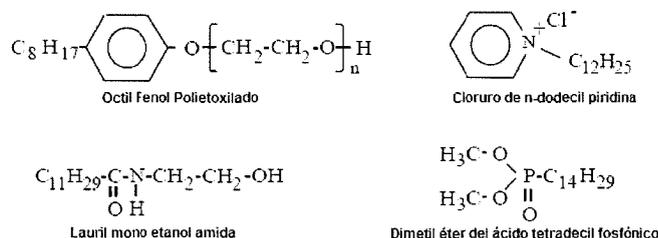


Figura 1.23. Fórmula desarrollada de algunos Surfactantes.

Los surfactantes no-iónicos tienen la ventaja de que son estables frente a la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo, al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en agua blanda o dura. Su naturaleza química los hace compatibles con otros surfactantes catiónicos, aniónicos y coloides cargados positiva y negativamente. Por otra parte sus características los hacen altamente valiosos como materias primas, base para formulación de diversos productos para la industria de la agricultura, curtido, látex, textiles, procesos de metales, pinturas en emulsión, petróleo, pulpa y papel, limpiadores. El grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que tiene grupos débilmente solubilizantes, por ejemplo enlaces etéreos y grupos OH. La repetición de estas unidades tienen el mismo efecto que un hidrófilo fuerte salvo que no hay ionización. Existen diferentes tipos de surfactantes no-iónicos (Tabla 1.3), pero el mercado está dominado (70%) por los derivados que contienen una cadena polióxido de etileno fijada sobre un grupo hidróxilo o amina.

Tabla 1.3. Principales Surfactantes Noiónicos

Tipo de Surfactante Noiónico	% del total
Alcoholes lineales etóxilados	40
Alquil fenoles etóxilados	20
Esteres de ácidos grasos	20
Derivados de aminas y amidas	10
Copolímeros óxidos de etileno-óxido de propileno	----
Polialcoholes de polialcoholes etóxilados	----
Tiolis (mercaptanos) etóxilados	----



□ **Anfotéricos o de Pares Iónicos**

Los surfactantes de este tipo combinan en una sola molécula un grupo aniónico y otro catiónico, siendo los aminoácidos y fosfolípidos (lípidos complejos en cuya composición intervienen carbono, hidrógeno, oxígeno, fósforo y nitrógeno) ejemplos de este tipo de sustancias. Estos surfactantes son de poco uso, debido a su alto costo de producción.

Por otro lado también podemos clasificar los surfactantes de acuerdo a su origen: **Sintéticos**, que son los surfactantes que se obtienen mediante reacciones químicas. Y los **Naturales**, que se refieren a aquellos que provienen de fuentes naturales, animales o vegetales, que siguiendo un proceso de extracción y purificación son obtenidos sin sufrir modificaciones químicas que alteren estructural o biológicamente su condición natural.

1.9.2. Propiedades de los Surfactantes

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales: Son capaces de ubicarse en una interfase según el fenómeno llamado adsorción, y también son capaces de asociarse para formar polímeros de agregación llamados micelas.

□ **Adsorción**

La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad. Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase, se dice que se adsorbe [38]; es decir como se dijo anteriormente todos los surfactantes están constituidos por moléculas que presentan a la vez un grupo polar (o hidrofílico) y un grupo apolar (hidrofóbico o lipofílico), en vista de su dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante no puede satisfacer su doble afinidad ni en un solvente polar, ni en un solvente orgánico. Cuando una molécula de surfactante se coloca en una interfase agua-aire ó agua-aceite, ella puede orientarse de manera a que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se ubica "fuera" del agua, en el aire o en el aceite.

□ Múcelas

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, denominada Concentración Micelar Crítica (CMC), el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación o agregados denominados múcelas.

En una solución acuosa la fuerza motriz principal que favorece la formación de múcelas es el efecto hidrofóbico, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas de agua y la formación de un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante [39].

El número de moléculas que forman una múcela generalmente es superior a cien y los agregados tienen formas geométricas que varían entre esféricas y cilíndricas, (Figura 1.24). La forma de las múcelas depende de varios factores, siendo los más importantes, la concentración del surfactante, la fuerza iónica de la solución y la temperatura.

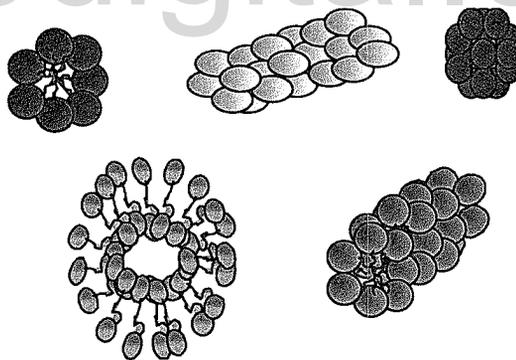


Figura 1.24. Formas Típicas de las Múcelas

La mejor forma de visualizar las múcelas es imaginarse que la parte hidrofílica del surfactante está en contacto con el agua, mientras que los grupos lipofílicos se unen en el interior del agregado creando una región de la cual se encuentra esencialmente excluida, (Figura 1.25). El interior de las múcelas se asemeja a un líquido parafínico. Una situación similar ocurre cuando el surfactante se disuelve en un solvente no polar, en este caso las múcelas formadas se conocen

como micelas inversas, en las cuales los grupos hidrofóbicos se orientan hacia fuera, es decir, en contacto con el líquido no polar mientras que las partes hidrofílicas se unen en el interior del agregado [39].

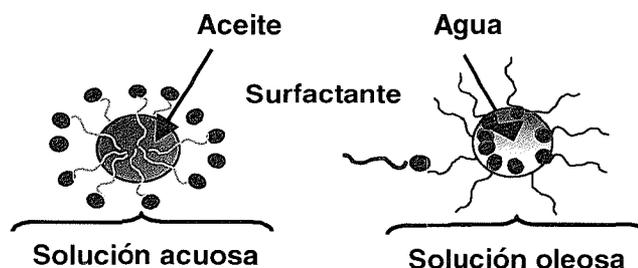


Figura 1.25. Tipos de micelas

➤ Concentración Micelar Crítica (CMC)

Es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de micelas (efecto hidrófobo), superan a las fuerzas que se oponen a ésta (repulsión entre las partes polares). El fenómeno de micelación es importante, no sólo porque varias propiedades interfaciales como la solubilización dependen de éste, sino también porque afecta la tensión interfacial, adsorción a interfases y estabilidad de sistemas coloidales, entre otras propiedades.

La concentración donde ocurre la formación de micelas, está bien definida y puede ser identificada por medio de la observación del comportamiento de alguna de las propiedades de equilibrio o transporte de la solución, la cual cambia abruptamente en un punto dependiente de la concentración dada. La concentración de surfactante a partir de la cual la tensión superficial se hace constante viene a ser la concentración micelar crítica (CMC), y a partir de ésta se comienzan a formar las micelas de lo que anteriormente eran sólo monómeros, (Figura 1.26). Esta se representa al construir la isoterma de adsorción producto de graficar la tensión interfacial en función del logaritmo de la concentración de surfactante en una solución acuosa. Inicialmente la tensión interfacial de la solución decrece casi linealmente con el logaritmo de la concentración, para luego permanecer casi prácticamente constante.

Las micelas parecen formarse en un rango estrecho de concentraciones de surfactantes, no obstante para fines prácticos se considera que la formación de las micelas se inicia cuando se alcanza la concentración micelar crítica. Así, para concentraciones inferiores a la CMC, solo existen monómeros (moléculas de surfactantes) en solución, pero para concentraciones iguales o superiores a la CMC, existen monómeros y agregados moleculares en la solución, por encima de la CMC es donde funciona mejor el surfactante.

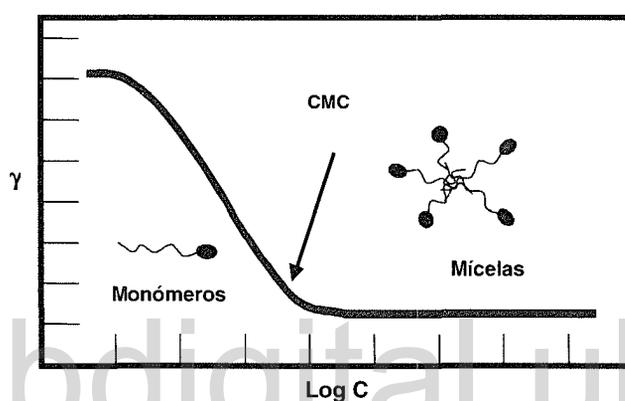


Figura 1.26. Concentración de Surfactante, donde se representa la CMC.



Capítulo 2

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la industria del petróleo es de vital importancia el mayor recobro posible de hidrocarburo en un yacimiento. La búsqueda de nuevas tecnologías para mejorar la eficiencia de la recuperación de petróleo se justifica por el hecho de que aproximadamente el 50 % del crudo en sitio permanece atrapado en el yacimiento debido, entre otros factores, a condiciones adversas de mojabilidad. Los métodos sugeridos hasta ahora para alterar la mojabilidad abarcan el uso de aditivos químicos como silanos y algunos surfactantes, los cuales son altamente costosos por lo que lo ideal sería disponer de una estrategia de recuperación basada en la alteración de la mojabilidad de la roca que maximice el factor de recobro, ambientalmente amigable, y alta eficiencia de recuperación.

2.2. HIPOTESIS

Es posible alterar la mojabilidad mediante el uso de un surfactante natural en un sistema Crudo/Agua de Formación/Roca que maximice el factor de recobro, que sea relativamente de bajo costo, ambientalmente amigable, y alta eficiencia de recuperación.

2.3. OBJETIVOS

2.3.1. General

- ✓ Evaluar la factibilidad técnica de alteración de la mojabilidad utilizando un surfactante natural para maximizar el factor de recobro en rocas de yacimiento.

2.3.2. Específicos

- ✓ Evaluar el cambio de mojabilidad ocasionado por la aplicación del surfactante mediante el uso del Goniómetro (medición de ángulos de contacto).
- ✓ Evaluar las condiciones de mojado de las rocas de yacimiento mediante el método de Amott-Harvey, con lo cual se comprobará que el surfactante altera la condición de mojado.
- ✓ Corroborar mediante pruebas de desplazamiento que el surfactante cambia la mojabilidad de la superficie de roca, logrando un aumento en el recobro de petróleo después de inyectarlo al medio.

2.4. ESQUEMA DE TRABAJO



Figura 2.1. Esquema de Trabajo para el Estudio de Alteración de la Mojabilidad.

2.5. Preparación de Muestras

La preparación de las muestras es el paso previo para la ejecución de las pruebas experimentales y consiste en la identificación, limpieza y secado de las mismas, ya que para determinar las propiedades físicas de interés de la roca en este trabajo (porosidad y permeabilidad absoluta) es necesario que los medios porosos se encuentren libres de fluidos. En esta etapa también se determinan las características geométricas de la muestra: Longitud y diámetro. Se incluye la caracterización de los fluidos a utilizar, crudo y agua de formación, resaltando los procedimientos para las medidas de viscosidad, densidad y tensión superficial.

2.5.1. Toma y Manejo de Núcleos

Un núcleo consiste en una muestra de roca tomada del pozo a una profundidad específica, por medios especiales, preservando su estructura geológica y sus características fisicoquímicas de la mejor manera posible, con la finalidad de realizar análisis petrofísicos y geológicos. Se obtienen generalmente mediante la perforación de la formación con un taladro rotatorio de sección transversal hueca, corte de porciones de paredes, corte con herramientas de cable y con fluidos de perforación. Los núcleos tienen forma cilíndrica de más de 10 m de longitud y 11 cm de diámetro. Para el corte del núcleo se utiliza una herramienta que consta de un tubo externo y un tubo interno, el cual recibe el núcleo, un retenedor y una mecha de diamante con un hueco en su centro por donde penetra el núcleo para alojarse en el tubo interno, dependiendo del tipo de formación se emplea una mecha (barrera o broca) específica.



Figura 2.2. Núcleos extendidos.

2.5.2. Limpieza y Secado de Muestras

La limpieza de las muestras es considerada un procedimiento estándar utilizado previo a la realización de los análisis convencionales y especiales de núcleos. Para la realización de este trabajo el método utilizado fue el de Destilación-Extracción, método tradicional de limpieza en la industria petrolera. Existen pasos específicos a seguir en cada etapa del procedimiento de limpieza para los diferentes tipos de muestra según los fluidos y contaminantes que contiene, estos se rigen por la Norma ASTM G120-95 [25]. El equipo utilizado para la limpieza es un equipo Dean-Stark ó Sohlet (Figura 2.3), donde las muestras se limpian por el reflujo descendente de Tolueno en la columna principal del equipo que contiene las muestras. En esta técnica el Tolueno es continuamente evaporado en la parte inferior del montaje por una manta de calentamiento que suministra la energía necesaria para que el líquido cambie de fase y fluya de manera ascendente a través de la columna principal llena de las muestras. El Tolueno ascendente puede arrastrar impurezas de petróleo y llegar hasta el tope donde se encuentra un condensador, en el cual los vapores de Tolueno cambian de fase y el líquido es recirculado al sistema. El solvente entonces es distribuido en la parte superior de las muestras hasta limpiarlas completamente de los hidrocarburos. El ciclo de limpieza llega a su fin cuando se observa que el Tolueno que sale por el fondo de la columna es cristalino. El mismo procedimiento aplica para la eliminación de sales, pero en este caso el solvente es Metanol. El tiempo estimado para la limpieza de muestras oscila entre 12 a 24 horas.

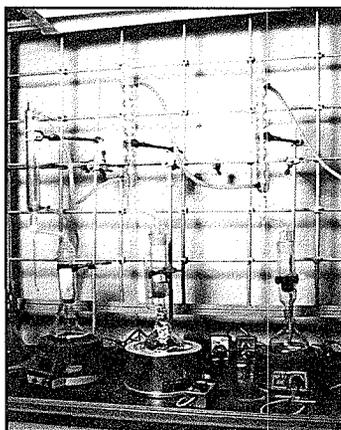


Figura 2.3. Equipo de Destilación-Extracción Dean-Stark.

2.6. CARACTERIZACIÓN PETROFÍSICA

Las propiedades básicas del medio: porosidad y permeabilidad absoluta, serán medidas empleando el equipo automatizado CMS 300 de la Compañía Core Laboratories Inc. (Figura 2.4). El sistema CMS 300 proporciona la corrección al líquido de la permeabilidad por el factor de Klinkenberg. Tiene capacidad para medir 18 muestras de 2,5 cm de diámetro o 12 de 3,8 cm de diámetro, operando a presiones de confinamiento entre 800 y 10.000 psi. La presión de confinamiento necesaria para la medición puede ser seleccionada de acuerdo a las condiciones de yacimiento y aplica en forma axial y radial, de esta forma las medidas que se obtienen son más representativas.

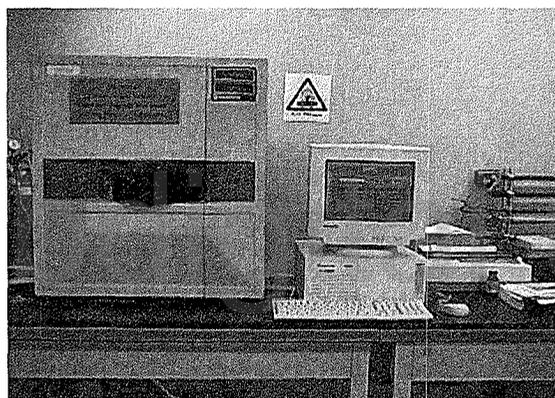


Figura 2.4. Sistema CMS 300.

2.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS DE YACIMIENTOS

Los fluidos empleados en este trabajo son: Agua de Formación Sintética de una composición similar a la de un yacimiento venezolano y Crudo del mismo pozo.

2.7.1. Densidad

Se determinó mediante el uso del Densímetro DMA 35N Anton Paar (Figura 2.5), cuyo instrumento tiene un rango de medición entre 0 y $1,9999 \text{ g/cm}^3$ y una precisión de $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$. La medición se realiza inyectando el fluido de interés en el equipo y una vez reportado el

valor de la densidad a la temperatura deseada, se retira el fluido del instrumento por medio de una válvula que desaloja el fluido contenido.

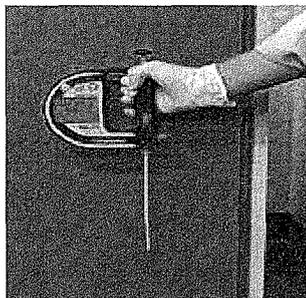


Figura 2.5. Densímetro DMA 35N

2.7.2. Tensión Superficial

Se empleó el Tensiómetro TD1 Lauda, (figura 2.6). La medición se realiza a través de un anillo platino/iridio inmerso en el líquido de referencia. Por medio de una plataforma este se va retirando del líquido, formándose una lámina cada vez más grande, la cual reportará un valor máximo en el equipo que corresponde a la tensión superficial del líquido de interés. La metodología es simple, antes de comenzar las medidas el equipo es calibrado por medio de un peso de 500 mg, donde la pantalla reportará un valor de 00,0. Se coloca en un beaker el fluido a medir, el anillo es sumergido en el líquido, este se va retirando lentamente, observándose la formación de una lámina, que es cuando el líquido queda adherido al anillo. En la pantalla del equipo se comenzaran a reportar valores positivos hasta alcanzar un máximo que corresponde a la tensión interfacial del líquido.

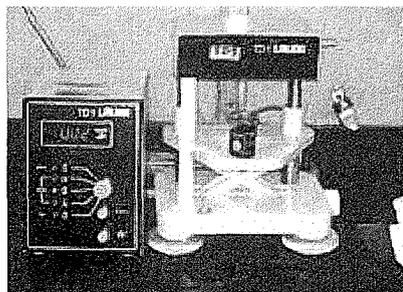


Figura 2.6. Tensiómetro TD1 Lauda.

2.7.3. Viscosidad

Se empleó el Viscosímetro Electrónico Modelo LV 2000 Marca Cannon (Figura. 2.7). La propiedad es medida por rotación de un disco o cilindro inmerso en el líquido de referencia. El cilindro (spindle) gira a una tasa conocida y el instrumento reporta el torque requerido para que el cilindro gire. Con la velocidad de giro, la medida del torque y las características del cilindro, el instrumento calcula la velocidad del fluido de interés. La metodología simplemente consiste en añadir en un beaker el fluido, cuya viscosidad se desconoce, ajustar el cilindro (spindle) adecuado en el equipo de acuerdo a las características del fluido, para lo cual se consulta el Manual del Equipo, y fijar la velocidad de giro. Una vez fijados estos parámetros, el equipo reporta en su pantalla el valor de la viscosidad del fluido.

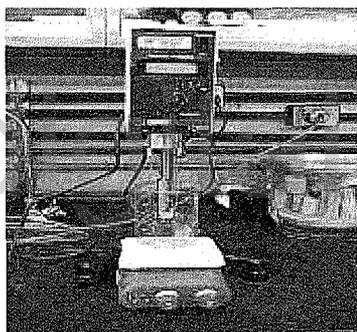


Figura 2.7. Viscosímetro LV 2000 Cannon.

2.8. EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD

La mojabilidad será evaluada mediante: Medidas de Ángulos de Contacto, Pruebas de adhesión y el método de Amott-Harvey.

2.8.1. Medidas de Ángulo de Contacto

Como indicador de la mojabilidad, se utilizó el ángulo de contacto externo formado por una gota de aceite sobre las láminas sumergidas en agua destilada. Se utilizó una celda rectangular de plexiglas, dotada de un soporte para muestras, ventanas transparentes y un goniómetro para la

medición de ángulos de contacto (Figura 2.8). Una vez que se coloca en la celda la superficie mineral, ésta se evacua y se inunda con agua de formación. La superficie debe estar en contacto con el agua por un período de siete a diez días para asegurar el equilibrio químico con el agua. Luego, se coloca una gota de aceite, con una microbureta de volumen controlado, sobre la lámina. Finalmente utilizando el ocular del goniómetro se mide directamente el ángulo de contacto externo que se forma entre la gota de aceite y la superficie. Para medir el ángulo de contacto se usa el método de la gota en reposo sobre una superficie [41].

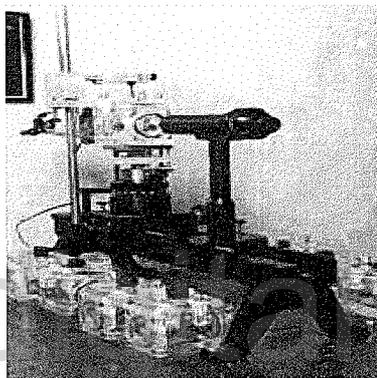


Figura 2.8. Sistema óptico empleado en las medidas de ángulo de contacto.

2.8.2. Pruebas De Adhesión

Las pruebas de adhesión se realizaron en celdas de plexiglas utilizadas para medir ángulos de contacto (Figura 2.9). Con la ayuda de una microbureta se colocó la gota de aceite sobre la superficie mineral previamente equilibrada con agua de formación, para lo cual las fases (líquida y sólida), deben permanecer en contacto al menos 7 días. La gota de aceite se deja en contacto con la superficie por un lapso de tiempo aproximado de 4 horas, y luego se succiona lentamente la gota con la microbureta, observando el comportamiento de la misma, pudiendo ser: adhesión permanente (Figura 2.10a), o la no adhesión (Figura 2.10b).

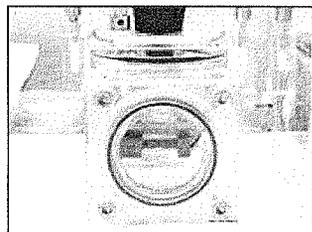


Figura 2.9. Celda para usada en las pruebas de adhesión.

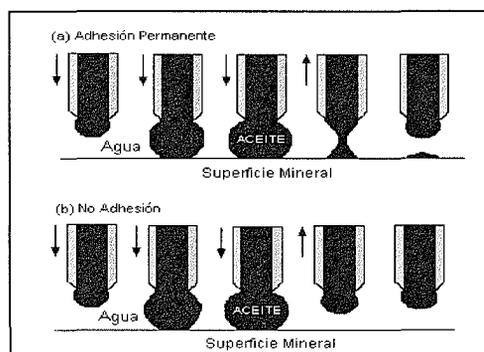


Figura 2.10. (a) Adhesión permanente. (b) No adhesión

2.8.3. Método de Imbibición-Desplazamiento

El método propuesto por Amott-Harvey en 1958, para determinar la mojabilidad de rocas de yacimiento, combina imbibición espontánea con desplazamiento forzado para determinar la mojabilidad de una muestra de roca. Se basa en el hecho de que un fluido mojante será imbibido en forma espontánea, desplazando a otro no mojante. Para llevar a cabo esta prueba, las muestras de rocas se saturan con agua de formación y luego se preparan para la prueba mediante centrifugación en crudo hasta alcanzar la saturación irreducible de agua, S_{wi} . La centrifuga empleada (Beckman Modelo L8-60M/PHT, Figura 2.11) opera desde 100 rpm hasta 20.000 rpm en un rango de temperatura entre 20 – 150°C.

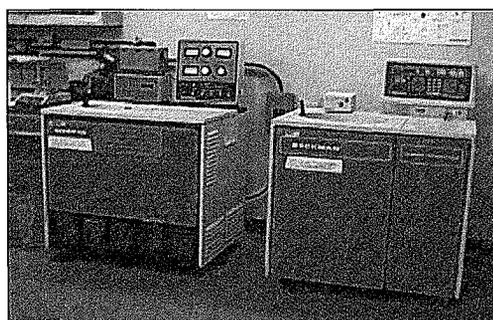


Figura 2.11. Ultracentrifuga Beckman Modelo L8-60M/PHT.

La prueba consiste en los siguientes cuatro pasos [42]:

- i) Sumergir la muestra en agua de formación y medir el volumen de crudo, V_{osp} , desplazado en forma espontánea por imbibición de agua de formación (Fig. 2.11);
- ii) Centrifugar la muestra en agua de formación hasta alcanzar la saturación residual de crudo (S_{or}) y medir el volumen de crudo desplazado, V_{od} ;
- iii) Sumergir la muestra en crudo y medir el volumen de agua de formación, V_{wsp} , desplazado en forma espontánea mediante imbibición de crudo;
- iv) Centrifugar la muestra en crudo hasta alcanzar la saturación irreducible de agua y medir la cantidad de agua desplazada, V_{wd} .

Los resultados de la prueba se expresan mediante tres índices, un índice de mojabilidad al agua definido por:

$$\delta_w = \frac{V_{osp}}{V_{osp} + V_{od}} \quad (2.1)$$

un índice de mojabilidad al aceite (crudo) definido por:

$$\delta_o = \frac{V_{wsp}}{V_{wsp} + V_{wd}} \quad (2.2)$$

y un índice de mojabilidad neutra δ_n definido mediante

$$\delta_n + \delta_w + \delta_o = 1 \quad (2.3)$$

Cuando $\delta_n = 0$, la roca tiene fuerte afinidad por el agua, el aceite o ambos. Cuando $\delta_n = 1$, la roca no tiene afinidad ni con el agua ni con el aceite. Una representación triangular permite identificar los diferentes síndromes de mojabilidad, particularmente aquellos de gran impacto técnico en la recuperación del petróleo, como la mojabilidad neutra, intermedia y fraccional. Para

la interpretación de los índices de mojabilidad se utiliza una representación triangular que permite identificar los diversos síndromes de mojabilidad, particularmente aquellos de gran impacto técnico en la recuperación de petróleo, como la mojabilidad neutra, intermedia y fraccional (Figura 2.12, Tabla 2.1).

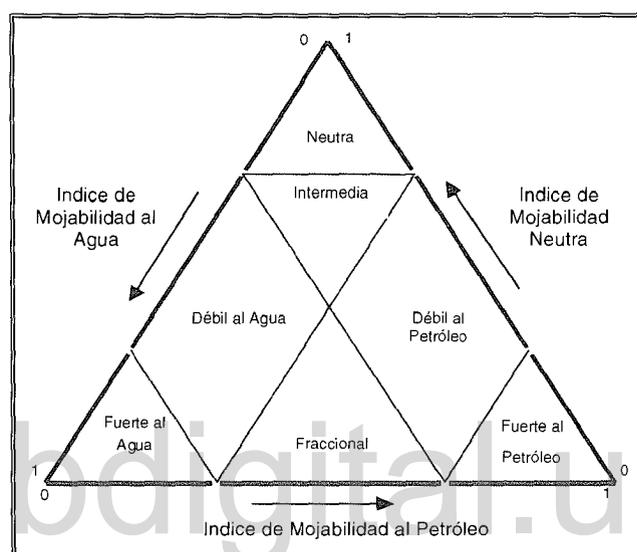


Figura 2.12. Representación Triangular de los índices de Amott-Harvey.

Tabla 2.1. Definición de los Índices de Mojabilidad.

Mojabilidad	Condiciones		
Fuerte al agua	$0,7 \leq \Gamma_w \leq 1$	$0 \leq \Gamma_o \leq 0,3$	
Fuerte al aceite	$0 \leq \Gamma_w \leq 0,3$	$0,7 \leq \Gamma_o \leq 1$	
Débil al agua	$0,3 \leq \Gamma_w \leq 0,7$	$0 \leq \Gamma_o \leq 0,3$	
Débil al aceite	$0 \leq \Gamma_w \leq 0,3$	$0,3 \leq \Gamma_o \leq 0,7$	
Neutra	$0 \leq \Gamma_w \leq 0,3$	$0 \leq \Gamma_o \leq 0,3$	$0,7 \leq 1 - \Gamma_w - \Gamma_o$
Intermedia	$0 \leq \Gamma_w \leq 0,3$	$0 \leq \Gamma_o \leq 0,3$	$0,4 \leq 1 - \Gamma_w - \Gamma_o \leq 0,7$
Fraccional	$0,3 \leq \Gamma_w \leq 0,7$	$0,3 \leq \Gamma_w \leq 0,7$	

2.9. PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO

Esta prueba consiste en realizar a condiciones de yacimiento: presión de confinamiento y temperatura, una prueba que reproduzca la manera cómo se mueven los fluidos en el yacimiento de forma tal que se pueden ajustar los registros obtenidos durante la exploración y producción del yacimiento, y así conseguir una medida más real de las propiedades básicas de los yacimientos.

Mediante este método se pretende cuantificar el recobro de crudo a las mismas condiciones de yacimiento y luego, con el agua de inyección diseñada, a fin de comparar el porcentaje de petróleo recuperado y evidenciar el mejoramiento en el factor de recobro.

El procedimiento comprende: la saturación con agua de formación en una celda triaxial (Hassler, Figura 2.13 y 2.14), luego se inyecta crudo a una tasa constante hasta alcanzar la saturación irreducible de agua, y se contabiliza el volumen de agua desplazado. Posteriormente, se inyecta agua de formación hasta la saturación residual de crudo, y se registra el volumen de crudo desplazado, finalmente se inyecta el agua optimizada y se cuantifica el volumen de crudo adicional desplazado.

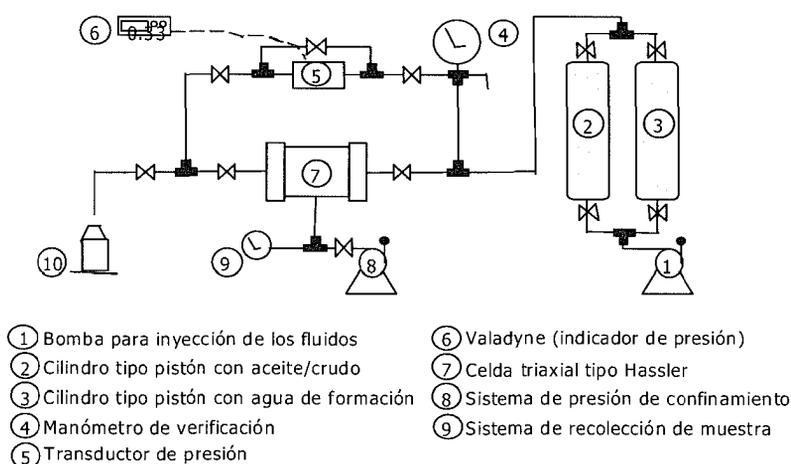


Figura 2.13. Diagrama esquemático del montaje para pruebas de desplazamiento.

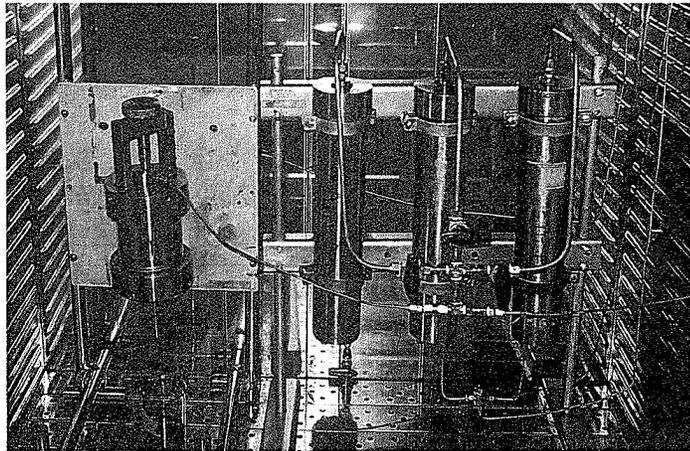


Figura 2.14. Equipo usado en pruebas de desplazamiento.

www.bdigital.ula.ve



Capítulo 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la realización de este trabajo de acuerdo al esquema experimental señalado en el capítulo 2.

3.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para el desarrollo de este trabajo se seleccionaron 7 muestras de un total de 16, procedentes de yacimientos venezolanos, éstas se identificaron, cortaron y limpiaron empleando el método de destilación - extracción. En estas 7 muestras se representa el rango ampliado de las condiciones de mojabilidad en rocas de yacimientos para nuestro estudio. En la Tabla 3.1 se muestra el resultado de la caracterización física de las muestras seleccionadas. Antes de comenzar con los análisis convencionales y especiales las muestras se limpiaron y secaron, con la finalidad de restaurar posteriormente la condición de mojado de las mismas. Las muestras limpias y secas se midieron y pesaron, los resultados se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Dimensión y peso de las muestras.

<i>Muestra</i>	<i>Diámetro $\pm 0,001$ (cm)</i>	<i>Longitud $\pm 0,001$ (cm)</i>	<i>Peso seco $\pm 0,01$ (g)</i>
M1	3,783	4,520	103,25
M2	3,644	4,758	110,33
M3	3,637	4,801	101,97
M4	3,222	4,997	118,08
M5	3,100	4,849	118,21
M6	3,007	4,976	119,76
M7	3,078	4,783	111,79

3.2. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS MEDIOS POROSOS ESTUDIADAS

Las propiedades físicas del medio poroso (porosidad y permeabilidad absoluta) fueron medidas con el equipo automatizado CMS-300 a la presión de confinamiento del yacimiento (4000 psi). La Tabla 3.2 resume los resultados obtenidos.

Tabla 3.2. Propiedades físicas de las muestras @ 4000 psi.

<i>Muestra</i>	<i>Porosidad $\pm 0,01$ (%)</i>	<i>Permeabilidad Absoluta $\pm 0,01$ (mD)</i>
M1	19,40	172,00
M2	18,20	167,40
M3	17,31	210,20
M4	18,98	197,80
M5	16,01	152,09
M6	18,10	111,20
M7	14,52	102,20

Se observa que las muestras poseen valores de porosidad que oscilan en un rango promedio de 18%, indicativo de arenas típicas de yacimiento, cuyos valores están entre 8 y 39%. En general, se encuentra que las porosidades medidas en el laboratorio revelan valores entre 10 y 40% para arenas, dependiendo de la naturaleza del cemento y el grado de consolidación. En la mayoría de los casos el material cementante en las arenas es sílice (SiO_2), y de acuerdo a las características de este material cementante se tendrá un grado de firmeza y compactación de la roca sedimentaria. La compactación es función a su vez, de la profundidad en la que se encuentre la muestra, es decir, de la presión de las capas suprayacentes y confinantes, por lo que el hecho de hacer la caracterización petrofísica a las condiciones de yacimiento reprodujo bastante bien los valores reales de ambas propiedades.

En cuanto a los valores de permeabilidades obtenidos, se observan valores típicos encontrados en arenas consolidadas [43].

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS

Los fluidos empleados fueron agua de formación del yacimiento del cual se tomaron las muestras de núcleos con las que se trabajó en este proyecto, y crudo mediano. Estos fluidos se caracterizaron a temperatura ambiente (25°C) y a la temperatura del yacimiento (80°C). La Tabla 5.3 resume los resultados obtenidos.

Tabla 3.3. Caracterización de los fluidos @ 25 y 80°C.

<i>Fluido</i>	<i>T ± 1 (°C)</i>	<i>ρ ± 0,0001 (g/cc)</i>	<i>°API ± 0,03</i>	<i>μ ± 0,1 (cP)</i>
Agua de Formación	25	1,0043	---	1,2
	80	0,9870	---	0,9
Crudo	25	0,9448	18,99	1300,0
	80	0,9230	22,43	40,0

3.4. EVALUACIÓN DE LA MOJABILIDAD

Una vez caracterizadas petrofísicamente las muestras se sometieron a un proceso de restauración a fin de restablecer la condición de mojado original del yacimiento, para lo cual se saturaron en agua de formación, mediante el empleo de una bomba de vacío, por un período de tiempo de 8 horas, luego se llevaron a una centrífuga y se desplazó el agua con crudo hasta alcanzar la condición de saturación de agua irreducible (S_{wi}). Finalmente las muestras se colocaron a condiciones de yacimiento (T) en un horno por un período de 30 días.

3.4.1. Medición Ángulos de Contacto

Se procedió a la medición de ángulos de contacto, con el fin de inferir la mojabilidad inicial de las superficies, donde un ángulo de contacto entre 0-90° representa una mojabilidad al agua, 90° mojabilidad intermedia y entre 90-180° una mojabilidad al aceite.



Se determinó el ángulo de contacto externo formado por una gota de crudo sobre las superficies sumergidas en el agua de formación. La superficie se dejó en contacto con el agua por un período de siete días para asegurar el equilibrio químico con el agua. Finalmente se midió el ángulo de contacto externo que se forma entre la gota de crudo y la superficie. A través de la medición del ángulo de contacto se evaluó el comportamiento de adhesión, donde posterior a la medición del ángulo, la gota de crudo se succiona lentamente hasta que la misma se desprende de la superficie, de esta forma revelar uno de los dos comportamientos que se pudiera presentar sobre ella como la adhesión permanente o la no adhesión.

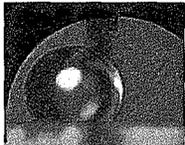
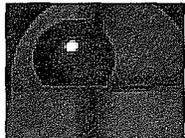
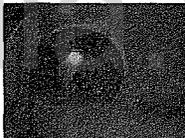
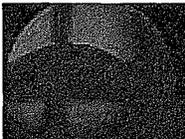
Los resultados obtenidos para ángulos de contacto, comportamiento de adhesión tanto permanente (P) como no permanente (N), y cambio de mojabilidad en sus tres condiciones, mojado al agua (MA), mojado intermedio (MI) y mojado al crudo (MC), se resumen en la Tabla 3.4.

En la tabla se observa que las muestras M1, M2 y M3 presenta un ángulo de contacto externo de 30°, lo que indica una condición de mojado fuerte al agua, mientras que la M4 presenta una condición de mojado débil al agua. Este tipo de mojado se presenta mayormente en superficies de areniscas.

Para las mismas muestras se presenta la no-adhesión de la gota de aceite en la superficie, hecho de esperar, debido a que las interacciones químicas que existen entre las moléculas del agua y la superficie son más fuertes que las interacciones entre la superficie y el aceite. Lo que significa que las fuerzas que actúan en el sistema son repulsivas. Es lógico entonces, obtener este comportamiento de no adhesión en superficies mojadas por agua.

Para la muestra M5 y M6, se midió un ángulo de contacto externo de 125°, por lo que presenta una condición de mojado al aceite. Se deduce que la superficie presenta una afinidad marcada hacia este fluido, por lo cual la gota de aceite se esparce fácilmente sobre la misma. Esta condición de mojado también se presenta para la muestra M7 pero con un ángulo de contacto mayor 125°, lo que significa una fuerte afinidad a este fluido. A diferencia de las cuatro primeras muestras, en esta ocasión se observó adhesión permanente entre la gota de aceite y la superficie. Las fuerzas que actúan en estos sistemas son principalmente de atracción.

Tabla 3.4. Medición Ángulos de Contacto Original

Muestra	Angulo de Contacto	Comportamiento de Adhesión	Estado de Mojabilidad	Gota de Crudo Sobre Superficie
M1	30°	N	MA	
M2	30°	N	MA	
M3	30°	N	MA	
M4	60°	N	MA	
M5	125°	P	MC	
M6	125°	P	MC	
M7	155°	P	MC	

3.4.2. Método de Imbibición-Desplazamiento

Este método consiste en etapas sucesivas de desplazamientos espontáneos y forzados, en las cuales se cuantifican los volúmenes de fluidos desplazados, en los procesos de imbibición y drenaje.

En la Tabla 3.5 se resumen los volúmenes desplazados en las etapas de imbibición y drenaje, espontáneo y forzado. Con éstos, posteriormente, se calcularon los índices de mojabilidad para cada una de las muestras. Es importante resaltar que estos volúmenes corresponden a las muestras restauradas antes de haber sido tratadas con el TOFA, por lo que reflejan la condición original de mojado en el yacimiento. De la tabla 3.5 se puede inferir que las muestras que desplazaron mayor volumen de fluido (agua y/o crudo) de manera espontánea, no poseen una afinidad marcada por el fluido, ya que si la roca mostrase esta tendencia, era de esperar el hecho de que retirar dicho fluido del espacio poroso requiriese de mayor energía y por ende, sería difícil que se llevara a cabo de manera espontánea, en cuyo caso, los mayores volúmenes desplazados se lograrían mediante los procesos forzados. Esto se comprueba luego, al evaluar la mojabilidad de las muestras.

Tabla 3.5. Fluido desplazados para procesos de imbibición y drenaje (espontáneo y forzado).

<i>Muestra</i>	$V_{wsp} \pm 0,1$ (L)	$V_{osp} \pm 0,1$ (mL)	V_{wd} (mL)	V_{od} (mL)
M1	1,3	3,2	12	1,2
M2	1,3	1,7	6	1,0
M3	1,4	3,5	9	1,2
M4	1,2	1,1	5	1,4
M5	2,7	0,6	5	1,4
M6	2,6	0,4	3	1,6
M7	5.8	0,2	1,1	2,2

3.4.2.1. Representación Triangular de los Índices de Amott-Harvey

Para obtener la mojabilidad de cada una de las muestras de roca, se calcularon los índices de Amott-Harvey y posteriormente, se representaron en un diagrama triangular. La tabla 3.6 muestra los resultados obtenidos, los cuales se presentan en la Figura 5.2 [41].

Tabla 3.6. Índices de mojabilidad.

Muestra	Γ_w	Γ_o	Γ_n
M1	0,7	0,1	0,2
M2	0,8	0,1	0,1
M3	0,7	0,1	0,1
M4	0,4	0,2	0,4
M5	0,3	0,3	0,4
M6	0,2	0,5	0,3
M7	0,1	0,8	0,1

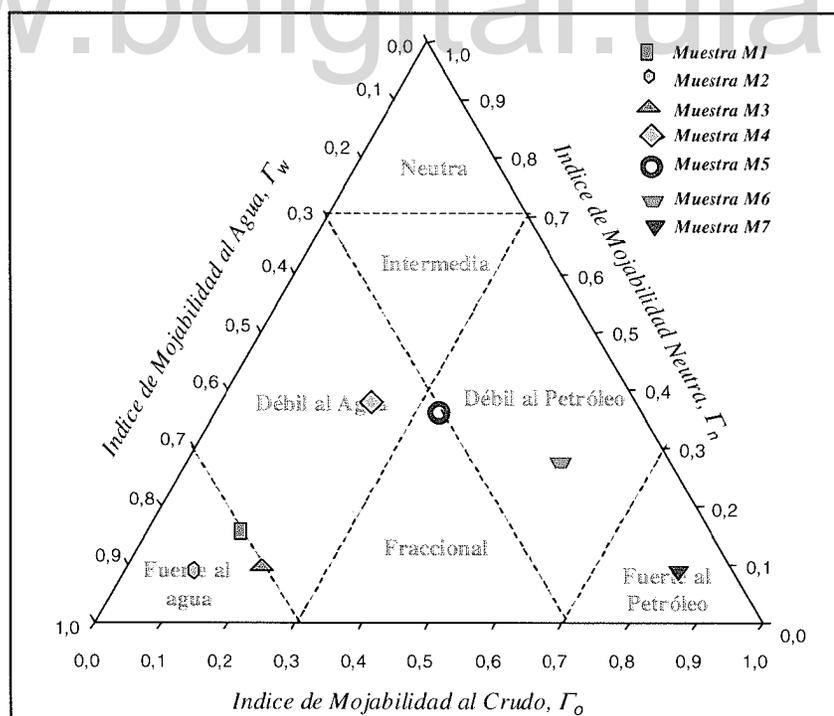


Figura 3.1. Representación triangular de los índices de mojabilidad.

Tabla 3.7. Condición de mojado original de las muestras.

<i>Muestra</i>	<i>Condición de Mojado</i>
M1	Fuerte al Agua
M2	Fuerte al Agua
M3	Fuerte al Agua
M4	Débil al Agua
M5	Débil al Petróleo
M6	Débil al Petróleo
M7	Fuerte al Petróleo

Se observa que las muestras M1, M2 y M3, presentan una condición de mojado fuerte al agua, lo que implica que los granos están rodeados por una película gruesa de agua, disminuyendo así el espacio libre para lograr el desplazamiento del crudo que se encuentra en los espacios porosos. Para la muestra M4, se obtuvo una condición de mojado débil al agua, por lo que el desplazamiento de los fluidos a través del medio poroso ocurre más fácilmente.

Las muestras M5 y M6, presentan una condición de mojado original débil al crudo, lo que significa que los granos no presentan una marcada afinidad por este fluido, pero sí significativamente mayor si se compara con la afinidad por el agua, en cuyo caso, la movilización de los fluidos ocurre más fácilmente que en el caso de la muestra M7, donde la afinidad de la superficie mineral es fuerte al crudo, por lo que desplazar este fluido requería de mayor energía. En aquellos yacimientos donde la roca presenta este tipo de mojabilidad se tiene que a través de los métodos de recuperación convencionales no se logra recuperar satisfactoriamente crudo, es decir, que la cantidad de crudo que queda remanente en el yacimiento sin poder ser recuperado es alta. Estos resultados muestran concordancia al arrojado con la medición de ángulos de contacto, aunque con mayor precisión ya que nos da la condición exacta de la roca, es decir, débil o fuerte hacia cualquiera de los fluidos (agua o crudo).

3.4.3. Pruebas de Desplazamiento

A continuación se muestran los resultados de las pruebas de desplazamiento a las cuales fueron sometidas las muestras con la finalidad de cuantificar el recobro de crudo a las condiciones de yacimiento (P y T) y a una tasa de flujo constante de 0,1 cc/min. En este caso, los fluidos empleados fueron agua de formación y crudo mediano. Con esta prueba se reproducen los procesos de recuperación, a escala de laboratorio. La Tabla 3.8 resume los resultados de los volúmenes de fluido desplazados y la Tabla 3.9 muestra los resultados de la saturación irreducible de agua y residual de crudo para las muestras.

Tabla 3.8. Volúmenes de fluido desplazados en pruebas de desplazamiento @ 80°C y 4000 psi.

<i>Muestra</i>	$V_p \pm 0,001$ (mL)	$V_w \pm 0,1$ (mL)	$V_o \pm 0,1$ (mL)
M1	14,423	9,7	3,8
M2	13,005	8,4	3,1
M3	12,215	7,9	3,1
M4	7,438	5,3	2,7
M5	6,492	4,2	2,3
M6	7,212	4,9	2,2
M7	12,558	7,5	2,9

Los valores de volumen poroso (V_p) fueron tomados de los datos que arroja el equipo automatizado CMS-300, el cual se empleó para las medidas de porosidad y permeabilidad. Se observa que el error asociado a estos valores es muy bajo en comparación con los errores de los volúmenes de agua y crudo (cuantificados en cilindros graduados pequeños de 0,1 mL de apreciación), puesto que de éste valor dependen en gran medida muchas de las estimaciones realizadas en los procesos de recuperación mejorada, por lo que resulta importante poseer un valor muy preciso.

En la Tabla 3.8 en concordancia con lo establecido teóricamente se observa que en aquellos casos en los cuales la roca es mojada al agua (M1, M2, M3 y M4) los volúmenes de agua desplazados mediante inyección de crudo fueron mayores. Para las muestras M5, M6 y M7, que presentan afinidad de la roca al crudo, se observa lo contrario, los volúmenes de crudo desplazados por inyección de agua resultaron menores.

Tabla 3.9. Saturación irreducible de agua y residual de crudo.

<i>Muestra</i>	S_{wi} (%)	S_{or} (%)
M1	32,7	40,9
M2	35,4	40,8
M3	35,3	39,3
M4	28,7	35,0
M5	35,3	29,3
M6	32,1	37,4
M7	40,3	36,6

En la Tabla 3.9, se aprecian las saturaciones irreducibles de agua y residual de crudo. Para las muestras mojadas fuerte al agua se observa que la saturación de crudo remanente en promedio de 40%, como consecuencia de las gruesas películas de agua que rodean los granos, y que impiden que el crudo ubicado en los espacios entre poros, pudiese ser movilizado. Caso similar se presenta en la muestra M7 (mojada fuerte al crudo) con una saturación alta de agua (40,3%), en este caso, gran parte del agua localizada en los espacios intersticiales, resultó imposible de desplazar por la cantidad de crudo que se encontraba rodeando los granos de la roca. En los casos restantes, los valores de S_{wi} y S_{or} , oscilan entre 30 y 40%, lo que representa un rango típico en situaciones de condición de mojado débil.

Se puede apreciar que para las muestras que presentan una mojabilidad débil al agua o crudo (M4, M5 y M6), tienen asociado un porcentaje de crudo intermedio comparado con los extremos, debido a la distribución de los fluidos dentro del espacio poroso y capacidad de movilización de los fluidos.

3.5. USO DEL TOFA PARA ALTERACIÓN DE LA MOJABILIDAD.

Se procedió a la aplicación del TOFA con el fin de evaluar su comportamiento sobre las superficies como posible modificador de la mojabilidad.

La tecnología del sistema, tiene como base una emulsión de O/W, la cual está constituida en su fase dispersa por aceite, que puede ser vegetal o mineral, fase continúa agua y la mezcla surfactante TOFA y sus sales. Térmicamente el sistema es estable hasta 300°F (149°C) y cumple con las propiedades requeridas para un fluido de perforación, terminación y rehabilitación de pozos. El TOFA es un aditivo surfactante obtenido del proceso de destilación fraccionada del *Crude Tall Oil* (CTO), que a su vez es un producto secundario derivado del proceso de pulpación de la corteza de Pino Caribe [44]. Este aditivo es una mezcla de ácidos carboxílicos, principalmente ácidos grasos del tipo oleico y linoleico (Figura 3.2).

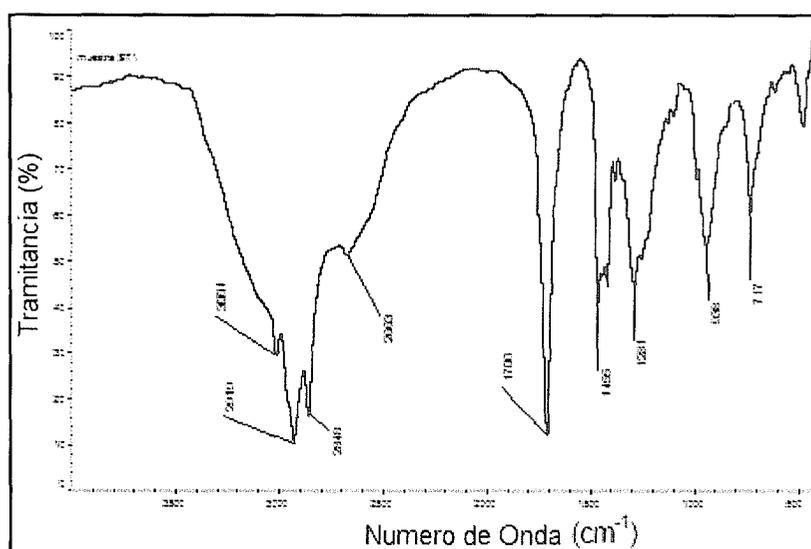


Figura 3.2. Espectro de IR del Surfactante Natural.

La Figura 3.2 muestra el espectro de absorción del surfactante TOFA. Se observa una señal de alta intensidad entre los $3300-2500\text{ cm}^{-1}$, que podría corresponder a un alargamiento O-H del grupo carboxílico. Luego, se muestran un conjunto de señales entre $2919-2848\text{ cm}^{-1}$ de marcada intensidad correspondiente a vibraciones de alargamiento C-H alifático, banda de intensidad media (3001 cm^{-1}) derivadas de alargamiento C-H olefínico, una banda de alta intensidad a 1706 cm^{-1} debido al alargamiento C=O del grupo carboxílico, además de dos señales de baja intensidad (1406 y 1281 cm^{-1}) de alargamiento C-O y flexión C-H fuera del plano.

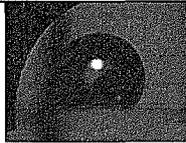
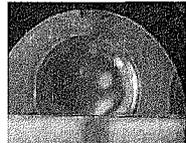
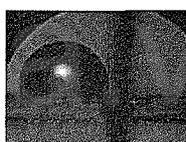
De dicho espectro se deduce que se trata de un ácido graso insaturado, que comparado con patrones de ácidos grasos, presenta un espectro de IR muy similar al del ácido oléico cuya fórmula química es: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$.

Cuando esta mezcla de ácidos grasos entra en contacto con una fase acuosa alcalina, se producen sales (jabones) con una alta actividad interfacial, lo cual favorece su comportamiento como agente tensoactivo y/o surfactante. Entre las propiedades de dicho aditivo se pueden destacar su sensibilidad a las variables de formulación, lo cual le permite tener una alta versatilidad para producir emulsiones de cualquier tipo (O/W, W/O y microemulsiones), tensiones interfaciales bajas y/o ultrabajas, y una película interfacial altamente compacta que promueve la producción de sistemas emulsionados muy estables.

3.5.1. Medición Ángulos de Contacto

En la Tabla 3.10 se resumen los ángulos de contacto medidos para las superficies tratadas con TOFA, en medio acuoso (agua de formación) y orgánico (crudo mediano). Estos ángulos fueron medidos con la ayuda de un goniómetro. Para comportamiento de adhesión tanto permanente (P) como no permanente (N), y cambio de mojabilidad en sus tres condiciones, mojado al agua (MA), mojado intermedio (MI) y mojado al crudo (MC).

Tabla 3.10. Medición Ángulos de Contacto después de Aplicación TOFA

<i>Muestra</i>	<i>Angulo de Contacto</i>	<i>Comportamiento de Adhesión</i>	<i>Estado de Mojabilidad</i>	<i>Gota de Crudo Sobre Superficie</i>
M1	65°	N	MA	
M2	90°	N	MI	
M3	90°	N	MI	
M4	90°	N	MI	
M5	90°	P	MI	
M6	63°	P	MA	
M7	118°	P	MC	

Se puede observar que para todos los casos existe un cambio de mojabilidad inducido por el TOFA que va desde el mojado débil al agua, intermedio y débil al crudo, cambiando así los extremos de mojabilidad original que poseían las muestras (Mojado fuerte al agua y Mojado fuerte al crudo).

El surfactante por poseer un grupo hidrofílico y otro hidrofóbico, se puede fijar sobre la superficie por adsorción a un significativo grado [45], incluso en concentraciones muy bajas. Tal adsorción de este sobre la superficie puede conducir a cambios en una variedad de fenómenos como la mojabilidad, y de aquí inferir algunos mecanismos de adsorción, por ejemplo atracción/repulsión, adsorción química, interacciones de cadena-cadena, etc. Estos cambios de mojabilidad pueden ser explicados por las diferentes interacciones que ocurren en la interfase sólido/líquido, entre los cuales se incluyen interacciones electrostáticas, formación de enlaces covalentes, enlaces tipo hidrogeno, interacciones tipo Van der Waals, interacciones hidrofóbicas surfactante-surfactante.

3.5.2. Evaluación de la Mojabilidad con TOFA. Método de Imbibición-Desplazamiento

Las muestras tratadas se volvieron a saturar con agua de formación usando el sistema de bomba de vacío y fueron desplazadas en la centrífuga con crudo hasta la saturación irreducible de agua, e inyectando 0,50 volúmenes porosos del Fluido TOFA para finalmente someterlas a una re-evaluación de la mojabilidad por el método de Amott-Harvey.

En la Tabla 5.13 se resumen los volúmenes de fluido desplazados en las etapas de imbibición y drenaje (espontáneo y forzado), con los cuales se calculan los índices de mojabilidad. Es importante resaltar que estos volúmenes corresponden a las muestras después de ser tratadas con el TOFA. Las muestras tratadas con el Fluido TOFA, muestran mayores volúmenes desplazados espontáneamente para aquellos casos en los cuales las muestras de roca poseía originalmente una condición de mojado fuerte a uno de los fluidos (agua o crudo), esto implica que los fluidos son más fáciles de desplazar a través del espacio poroso, como consecuencia del cambio de la afinidad marcada por un fluido pasando a una situación de mojado débil hacia dicho fluido.

Tabla 3.11. Volúmenes de fluido desplazados en procesos de imbibición y drenaje.

<i>Muestra</i>	$V_{wsp} \pm 0,1$ (mL)	$V_{osp} \pm 0,1$ (mL)	V_{wd} (mL)	V_{od} (mL)
M1	2,4	0,9	3,7	1,1
M2	1,8	0,1	3,6	1,4
M3	1,5	0,1	3,5	0,4
M4	0,7	0,1	2,9	0,3
M5	1,1	0,2	3	0,5
M6	0,5	0,2	2,7	0,2
M7	3,5	0,4	3,2	1,3

3.5.2.1. Representación Triangular de los Índices de Amott-Harvey

Para obtener la nueva condición de mojado se calculan los índices de Amott-Harvey y posteriormente se representan en un diagrama triangular, como se muestra en la Tabla 3.12 y Figura 3.3.

Tabla 3.12. Índices de mojabilidad.

<i>Muestra</i>	Γ_w	Γ_o	Γ_n
M1	0,5	0,4	0,2
M2	0,1	0,3	0,6
M3	0,2	0,3	0,5
M4	0,3	0,2	0,6
M5	0,3	0,3	0,4
M6	0,5	0,2	0,3
M7	0,2	0,5	0,2

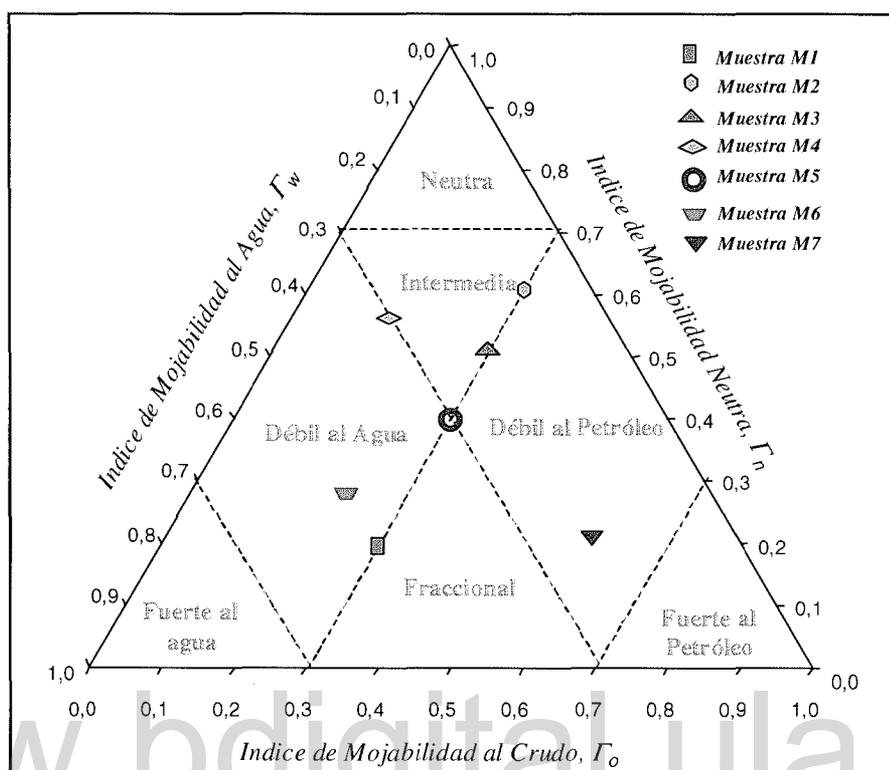


Figura 3.3. Representación triangular de los índices de mojabilidad.

Tabla 3.13. Condición de mojado de las muestras antes y después de ser tratadas con TOFA.

<i>Muestra</i>	<i>Condición Original de Mojado</i>	<i>Nueva Condición de Mojado</i>
M1	Fuerte al Agua	Débil al Agua
M2	Fuerte al Agua	Intermedia
M3	Fuerte al Agua	Intermedia
M4	Débil al Agua	Intermedia
M5	Débil al Petróleo	Intermedia
M6	Débil al Petróleo	Débil al Agua
M7	Fuerte al Petróleo	Débil al Petróleo

Para las muestras que originalmente mostraron una afinidad fuerte por agua (M1 a la M3), cambiaron su afinidad a débil al agua e intermedio, y, aquella de mojabilidad fuerte al crudo (M7), al ser tratadas, su mojabilidad cambió a débil al crudo. En el caso de las muestras M4 (con mojabilidad original débil al agua) y M5 (débil al crudo), se alteró la condición hasta lograr un mojado intermedio, es decir, una condición tal que la superficie mineral no mostró afinidad marcada por uno u otro fluido en particular. Es de esperar entonces, que una superficie mineral al no mostrar preferencia alguna a ser mojado por un fluido en particular, permita desplazar los fluidos contenidos en este espacio poroso más fácilmente.

Con estos resultados se aprecia como al tratar las muestras con el TOFA, éstas cambiaron su afinidad por un fluido, haciéndose menos marcado dicho comportamiento, como consecuencia del fenómeno de adsorción que tuvo lugar en la superficie mineral. Por ser éste un surfactante con un grupo hidrofílico polietoxilado, se adsorbe en superficies negativamente cargada, a través de un mecanismo del tipo enlace de hidrógeno, mediante el cual los oxígenos de los grupos etoxilados, que se cargan positivamente, atrapando protones del agua, son atraídos por los sitios negativos de la superficie sólida hidrofílica [46].

Particularmente importante a este respecto es la naturaleza química del sólido, la adsorción sobre sustratos polares, inicialmente es promovido por interacciones de origen electrostáticas, donde el grupo polar del surfactante es atraído por los sitios cargados de la superficie sólida (apareamiento y/o intercambio iónico). Luego, a medida que la superficie se recubre del surfactante, intervienen las fuerzas de tipo hidrofóbico entre los grupos lipofílicos de las moléculas del surfactante. Este mecanismo impulsa una adsorción con la formación de micelas o agregados en la superficie y bicapas moleculares que se arreglan para minimizar el contacto con el agua con las cadenas alifáticas del surfactante.

3.6. PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO PARA MUESTRAS TRATADAS

En la Tabla 3.14 se muestran los resultados de las pruebas de desplazamiento a las cuales fueron sometidas las muestras con la finalidad de observar el recobro adicional de crudo a las

condiciones de yacimiento (P y T) y a una tasa de flujo constante de 0,1 cc/min. En este caso, los fluidos empleados fueron agua de formación y crudo mediano.

Una vez inyectada el Tofa se recuperaron adicionalmente los volúmenes de crudo antes expuestos (Tabla 3.14).

Tabla 3.14. Volúmenes de crudo desplazado mediante inyección Tofa en pruebas de desplazamiento @ 80°C y 4000 psi.

<i>Muestra</i>	$V_p \pm 0,001$ (mL)	$V_o \pm 0,1$ (mL)
M1	14,423	3,1
M2	13,005	2,5
M3	12,215	1,4
M4	7,438	1
M5	6,492	0,8
M6	7,212	0,6
M7	12,558	1

Tabla 3.15. Saturación residual de crudo antes y después de inyectada el Tofa.

<i>Muestra</i>	S_{or} (%)	S_{or2} (%)
M1	40,9	22
M2	40,8	19
M3	39,3	12
M4	35,0	14
M5	29,3	12
M6	37,4	8
M7	36,6	8

Los resultados experimentales muestran que como el TOFA permite aumentar la recuperación de crudo. En la Tabla 3.14, se observa la cantidad de crudo recuperado adicional para cada una de las muestras es alta al compararla con el recobro bajo condiciones similares, sin la formulación. En todos los casos se recuperó satisfactoriamente. En la Tabla 3.15 se observa como disminuyó la cantidad de crudo remanente en las muestras una vez inyectado el TOFA. Se resume entonces, que en los casos de mojado original fuerte y débil, el TOFA logra resultados altamente satisfactorios en cuanto a la recuperación de crudo.

3.7. USO DEL TOFA EN POZOS VENEZOLANOS

PDVSA tiene actualmente el reto de acceder a reservas con volúmenes importantes de hidrocarburos remanentes que se encuentran en yacimientos de baja presión, donde la utilización de fluidos convencionales se hace técnicamente difícil y poco rentable, ya que su columna hidrostática ejerce una presión superior a la presión de la formación, causando pérdida parcial o total de fluidos hacia la misma, con las siguientes consecuencias: Aumento de los costos en las operaciones de perforación, completación y rehabilitación, daño a la formación, producción diferida y pérdida del pozo [44].

Una vez estudiado el comportamiento del TOFA a nivel de laboratorio como alterante de mojabilidad se realizaron pruebas piloto pozos venezolanos con el uso de la formulación para obtener un ganancial en la producción.

3.7.1. Modo de Preparación a Nivel de Campo

1. En un tanque (1) se mezcló el agua con la MEA (monoetanol-amina), que corresponde al 30% de la mezcla y en otro tanque (2), se mezcló el Aceite Mineral con el TOFA (70% de la mezcla).
2. En un tercer tanque, se mezclaron los dos fluidos anteriores y se agitó por espacio de una (1) hora.
3. Realizó pruebas de laboratorio a la mezcla para certificar el fluido, a saber: valores de reología, pH y retorta (relación aceite/agua).

4. Continuó preparando fluido, se llevó al pozo A.

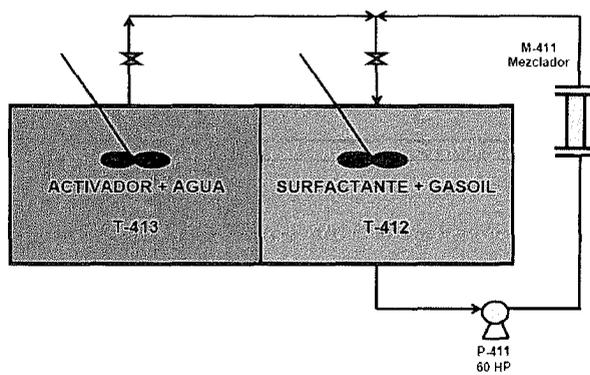


Figura 3.4. Mezcla TOFA

3.7.2. Compatibilidad de Fluidos

El objetivo de estas pruebas consiste en evaluar, fuera del medio poroso, las diversas interacciones entre los principales fluidos del yacimiento. En este sentido, se evaluó la interacción TOFA - crudo y la interacción TOFA - crudo - agua de formación con la finalidad de tener una perspectiva general de los posibles mecanismos de daño a la formación que ocurren en el medio poroso.

El procedimiento consistió en tomar la misma cantidad de cada fluido y mezclarlos manualmente durante 60 segundos en un envase graduado. Posteriormente, la mezcla obtenida fue almacenada en una estufa a la temperatura de prueba durante 24 horas. Este ensayo permitió conocer la interacción fisicoquímica entre los distintos componentes de la formulación, mediante la evaluación cualitativa de los siguientes elementos: (1) formación de emulsiones, (2) separación de fases, (3) generación de precipitados e incrustaciones; esto último puede afectar negativamente la productividad del pozo y es evidencia de la incompatibilidad química entre los aditivos [47].

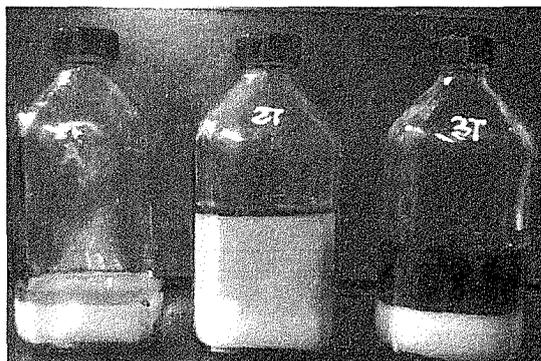


Figura 3.5. Pruebas de Compatibilidad

Se puede observar que para las pruebas de interacción TOFA - Crudo hubo compatibilidad entre ambos fluidos, el sistema emulsionado de aceite en agua (O/W) se observa estable en el tiempo. Adicional a esto se pudo corroborar de manera cualitativa que no se forman precipitados entre las diferentes interacciones estudiadas.

3.7.3. Procedimiento Operacional

1. Instalar unidad de Coiled Tubing, perpendicular a las válvulas maestras del pozo y en dirección del viento.
2. Instalar unidades de apoyo (cisterna, bomba de alta y baja presión, bomba de nitrógeno, tanques) paralelas al equipo de Coiled Tubing.
3. Instalar registrador de dos presiones, uno para medir la presión del tubing y otro para medir la presión del casing y monitorear presiones durante toda la ejecución del trabajo.
4. Transportó y almacenó **Emulsión TOFA** en los tanques.
5. Procedió a controlar y llenar pozo desde superficie.
6. Se bajó tubería 1 x 1 con Taper Mill hasta cuello flotador y llenó pozo.
7. Se circuló frente a la arena productora por espacio de tres (3) horas. Se espera por la posterior evaluación de producción.

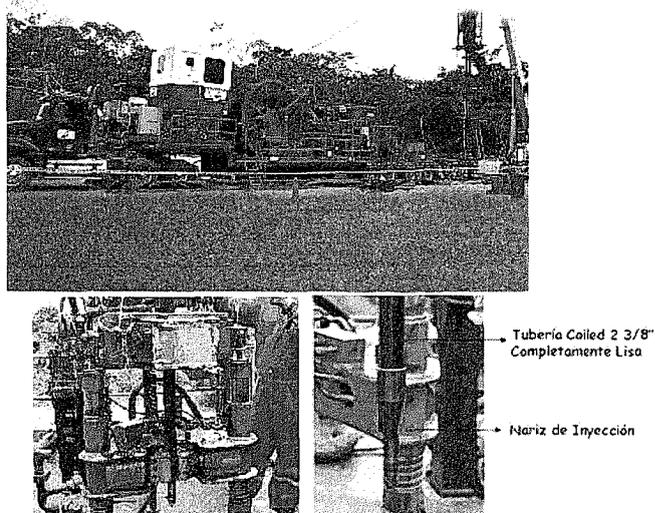


Figura 3.6. Equipo de Coiled Tubing y Nariz de Inyección

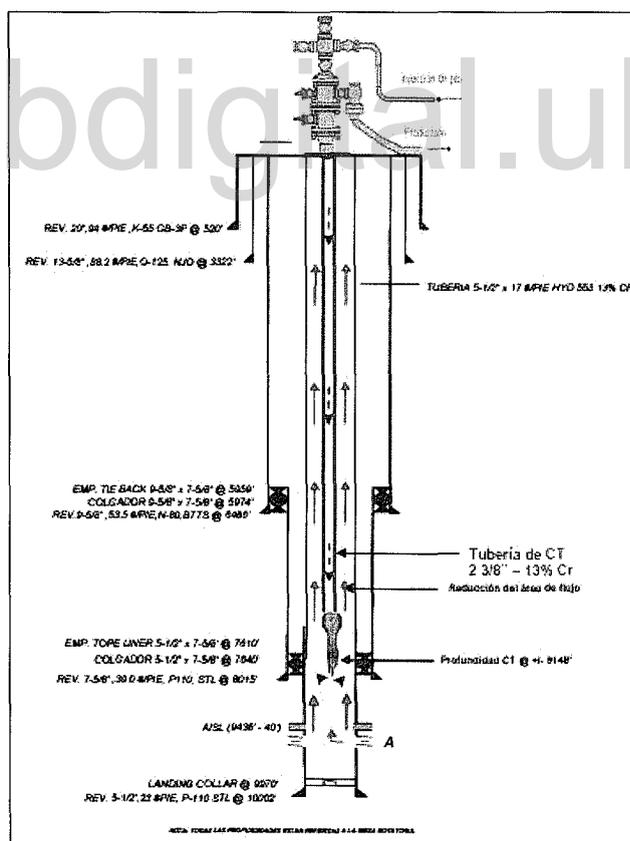


Figura 3.7. Diagrama Mecánico Pozo A

3.7.4. Pruebas de Producción

Para la producción real de los pozos se contó con una de las Herramientas de la base de datos de la empresa como lo es **CENTINELA 2000**, es una base de datos creada para obtener información actual del comportamiento del pozo, bien sea eventos, pruebas de producción, taladros, fluidos entre otras.

Está conformada por diversas aplicaciones, las cuales facilitan el control y el seguimiento diarios de parámetros del comportamiento de producción y estado de los pozos.

En la Tabla 3.16 se resume las pruebas de producción de los pozos que utilizaron el fluido TOFA. Donde:

LPC= Libra por Pie Cúbico. **MMPCGD**= Millones de Pies Cúbicos de Gas Diario. **BBPD**= Barriles de Petróleo Diario. **BNPD**= Barriles Normales Petróleo Diario. **%AyS**= Porcentaje de Agua y Sedimentos. **BAPD**= Barriles de Agua Por Día. **Pcab**= Presión de Cabezal. **Plin**= Presión de Línea de Producción. **Red.**= Reductor.

Tabla 3.16. Resultados en Campo. Pruebas de Producción.

Pozo	Nivel (LPC)	Gas (MMPCGD)	BBPD	BNPD	%AyS	BAPD	Pcab	Plin	Red.
A	60	1.3	6.3	5	20	1.3	125	123	S/R
B1	250	1.24	24	16	33	8	550	280	3/8
B2	250	3.68	33	18	44	15	800	290	1/2
C	60	0.73	33	31	5	2	130	100	3/8
D	60	1.01	53	41	20	12	350	100	3/8

Tal como era de esperarse según las pruebas de laboratorio, en las pruebas pilotos se obtuvo un ganancial para todos los pozos probados, ya sean en gas o crudo. El uso de fluidos de perforación



inadecuado puede generar daño a la formación, impactando negativamente el índice de productividad del pozo [47]. Los mecanismos de daño a la formación podrían ser generados mediante la migración del fluido de perforación hacia la formación, ya que las partículas finas en los fluidos pueden taponar la garganta de los poros, o el filtrado puede reaccionar químicamente en las arcillas presentes en la formación, cualquiera de estos procesos puede reducir la permeabilidad de manera dramática ocasionando problemas como invasión de fluidos, revoque en la entrada de la garganta poral, formación de precipitados, emulsiones y cambios de mojabilidad, por lo que el uso del TOFA podría cambiar la mojabilidad del pozo ayudando a un mejor desplazamiento de los fluidos [45]. Además la aplicación del sistema emulsionado tendrá mejor resultado a partir del tipo de fluido presente en el yacimiento, la invasión del surfactante TOFA en el medio poroso causa una disminución de la tensión interfacial del crudo presente en el yacimiento, lo que favorece a la deformación y la ruptura de la interfase, formación de sistemas dispersos como las emulsiones y las espumas, mejorando el desplazamiento del crudo en el medio poroso. Por último a través del uso de este fluido se bajan los costos de producción en comparación con otros surfactantes por ser este un surfactante natural destilado del aceite de pino.



Capítulo 4

4. CONCLUSIONES

1. Se comprobó la factibilidad de uso del surfactante TOFA como alterante de la mojabilidad para superficies minerales que posean diferentes condiciones de mojado, mojado al agua, intermedio o al crudo y así mejorar la recuperación de petróleo, y por ser un surfactante natural extraído del aceite del pino disminuye los costos a nivel operacional.
2. Mediante la medición de ángulos de contacto se puede observar que para todos los casos existe un cambio de mojabilidad inducido por el TOFA que va desde el mojado débil al agua, intermedio y débil al crudo, cambiando así los extremos de mojabilidad original que poseían las muestras (Mojado fuerte al agua y Mojado fuerte al crudo).
3. A través del método de Inbibición - desplazamiento se observa que las muestras tratadas con el Fluido TOFA, muestran mayores volúmenes desplazados espontáneamente para aquellos casos en los cuales las muestras de roca poseía originalmente una condición de mojado fuerte a uno de los fluidos (agua o crudo), esto implica que los fluidos son más fáciles de desplazar a través del espacio poroso, como consecuencia del cambio de la afinidad marcada por un fluido pasando a una situación de mojado débil hacia dicho fluido.
4. Por medio de la Representación Triangular de los Índices de Amott-Harvey se aprecia como al tratar las muestras con el TOFA, éstas cambiaron su afinidad por un fluido, haciéndose menos marcado dicho comportamiento, como consecuencia del fenómeno de adsorción que tuvo lugar en la superficie mineral.
5. Según las pruebas de producción en las pruebas pilotos se obtuvo un ganancial para todos los pozos probados, ya sean en gas o crudo.



6. Por ultimo además del cambio de mojabilidad de la roca, la invasión del surfactante TOFA en el medio poroso causa una disminución de la tensión interfacial del crudo presente en el yacimiento, lo que favorece a la deformación y la ruptura de la interfase, formación de sistemas dispersos como las emulsiones y las espumas, mejorando el desplazamiento del crudo en el medio poroso.

www.bdigital.ula.ve



Capítulo 5

5. APENDICES

APÉNDICE A. Ejemplos de Cálculo de Parámetros.

En este apéndice se presentan los modelos de cálculo de algunas propiedades evaluadas en esta investigación como la saturación de fluidos y sus respectivos errores. Los cálculos tipo fueron efectuados para datos experimentales de la muestra M1.

A.1. Ejemplos de Cálculo

A.1.1. Saturación de Agua

La saturación de agua experimental se calculó utilizando la ecuación:

$$S_f = \frac{V_f}{V_p} \quad (5.1)$$

V_p es el volumen poroso y V_f es el volumen del fluido que ocupa el espacio poroso y se puede definir como:

$$V_f = V_p - V_{wd} \quad (5.2)$$

V_{wd} es el volumen de agua desplazado, observado en la escala calibrada de la celda en la centrífuga.

El cálculo tipo se realiza para el primer punto en la experiencia de drenaje primario para la muestra M1.

$$V_f = 14,423 - 9,7 = 4,723 \text{ cm}^3$$

$$S_w = \frac{4,723}{14,423} = 0,327$$

A.1.2. Índices de Mojabilidad

Los resultados de la prueba se expresan mediante tres índices, un índice de mojabilidad al agua definido por:

$$\delta_w = \frac{V_{osp}}{V_{osp} + V_{od}} \quad (5.3)$$

un índice de mojabilidad al aceite (crudo) definido por:

$$\delta_o = \frac{V_{wsp}}{V_{wsp} + V_{wd}} \quad (5.4)$$

y un índice de mojabilidad neutra δ_n definido mediante

$$\delta_n + \delta_w + \delta_o = 1 \quad (5.5)$$

El cálculo tipo se realiza para el primer punto en la experiencia de índices de mojabilidad para la muestra M1.

$$\delta_w = \frac{3,2}{3,2 + 1,2} = 0,72$$

$$\delta_o = \frac{1,3}{1,3 + 12} = 0,1$$

$$\delta_n = 1 - 0,7 - 0,1 = 0,2$$

APÉNDICE B. Datos Experimentales de Pruebas de Desplazamiento

En este apéndice se incluyen los datos experimentales obtenidos con el método de desplazamiento.

Tabla 5.1. Datos Experimentales Obtenidos Mediante Pruebas de Desplazamiento Antes de la Aplicación del TOFA.

<i>Muestra</i>	$V_p \pm 0,001$ (mL)	$V_w \pm 0,1$ (mL)	$V_o \pm 0,1$ (mL)	$V_p - V_w$ (mL)	%Sw	$V_p - V_o$ (mL)	%So
M1	14,423	9,7	3,8	4,723	32,7	10,623	40,9
M2	13,005	8,4	3,1	4,605	35,4	9,905	40,8
M3	12,215	7,9	3,1	4,315	35,3	9,115	39,3
M4	7,438	5,3	2,7	2,138	28,7	4,738	35,0
M5	6,492	4,2	2,3	2,292	35,3	4,192	29,3
M6	7,212	4,9	2,2	2,312	32,1	5,012	37,4
M7	12,558	7,5	2,9	5,058	40,3	9,658	36,6

Tabla 5.2. Datos Experimentales Obtenidos Mediante Pruebas de Desplazamiento Después de la Aplicación del TOFA.

<i>Muestra</i>	$V_p \pm 0,001$ (mL)	$V_o \pm 0,1$ (mL)	$V_p - V_o$ (mL)	%So
M1	14,423	3,1	11,323	21,5
M2	13,005	2,5	10,505	19,2
M3	12,215	1,4	10,815	11,5
M4	7,438	1	6,438	13,4
M5	6,492	0,8	5,692	12,3
M6	7,212	0,6	6,612	8,3
M7	12,558	1	11,558	8,0

APÉNDICE C. Datos Experimentales de Pruebas de Pruebas de Inhibición y Desplazamiento

En este apéndice se incluyen los datos experimentales obtenidos con el método de los Índices de Amott-Harvey.

Tabla 5.3. Datos Experimentales Obtenidos Mediante Pruebas de Inhibición y Desplazamiento Antes de la Aplicación del TOFA.

Muestra	$V_{wsp} \pm 0,1$ (L)	$V_{osp} \pm 0,1$ (mL)	V_{wd} (mL)	V_{od} (mL)	Γ_w	Γ_o	Γ_n
M1	1,3	3,2	12	1,2	0,7	0,1	0,2
M2	1,3	3,5	8	1	0,8	0,1	0,1
M3	1,4	3,5	9	1,2	0,7	0,1	0,1
M4	1,2	1,1	5	1,4	0,4	0,2	0,4
M5	2,7	0,6	7	1,4	0,3	0,3	0,4
M6	2,6	0,4	3	1,6	0,2	0,5	0,3
M7	5,8	0,2	1,1	2,2	0,1	0,8	0,1

Tabla 5.3. Datos Experimentales Obtenidos Mediante Pruebas de Inhibición y Desplazamiento Antes de la Aplicación del TOFA.

Muestra	$V_{wsp} \pm 0,1$ (L)	$V_{osp} \pm 0,1$ (mL)	V_{wd} (mL)	V_{od} (mL)	Γ_w	Γ_o	Γ_n
M1	2,4	0,9	3,7	1,1	0,5	0,4	0,2
M2	1,8	0,1	3,6	1,4	0,1	0,3	0,6
M3	1,5	0,1	3,5	0,4	0,2	0,3	0,5
M4	0,7	0,1	2,9	0,3	0,3	0,2	0,6
M5	1,1	0,2	3	0,5	0,3	0,3	0,4
M6	0,5	0,2	2,7	0,2	0,5	0,2	0,3
M7	3,5	0,4	3,2	1,3	0,2	0,5	0,2



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dawe, R., Grattoni, C., **The Visualization of the Pore-scale physics of Hydrocarbon Recovery from Reservoirs**. Research article Society of Petroleum Engineers, ISBN 978-1-55563-387-5 pp 14, USA 1998.
- [2] Barberii, E., **El Pozo Ilustrado**. FONCIED, Caracas – Venezuela, 1^{ra} edición, CD-ROM, 1998.
- [3] Speight, J. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 72: 9 pp 1343 - 1344, USA 1993.
- [4] Araujo M., Araujo Y., **Taller Interacción Roca-Fluido, Nivel Básico**. PDVSA-INTEVEP, Segunda Edición, Los Teques 2004.
- [5] Araujo Y., **Rol de las Interacciones Roca-Fluido en la Recuperación de Petróleo**. Nivel Básico, Primera Edición, PDVSA Intevep, Los Teques 2004.
- [6] Bustamante, Y., **Desarrollo de un Método Integral para Determinar Presión Capilar en Medios Porosos**. Tesis de Pregrado, Universidad Central de Venezuela, pp 143, Caracas 1998.
- [7] Chandra S. Vijapurapu, Dandina N. Rao, **Compositional Effects of Fluids on Spreading, Adhesion and Wettability in Porous Media**, Colloids And Surfaces: phy. Eng. Aspects 241: 335-342, 2004.
- [8] Amyx, J., **Petroleum Reservoir Engineering- Physical Properties**. McGraw-Hill, pp 165-170, New York – USA 1960.
- [9] Darcy, H. **Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon**. Víctor Dalmont – París 1959.
- [10] Li, K. (). **Experimental Verification of Methods to Calculate Relative Permeability Using Capillary Pressure Data**. Artículo SPE 76757 2002.
- [11] García, G., **Evaluación del Efecto de la Mojabilidad Sobre el Fenómeno de Histéresis en Pruebas de Desplazamiento**, Tesis de Pregrado, Universidad central de Venezuela, Caracas 2002.



- [12] Wardlaw, N. C. and Cassan, J. P., **Estimation of Recovery Efficiency by Visual Observation of Pore Systems in Reservoir Rocks**. Bull. Can. Pet. Geol. 26: 572-585, 1978.
- [13] Bryant E.M, Bowman R.S. y Buckley J.S. **Wetting Alteration of Mica Surfaces with Polyethoxylated Amine Surfactants**. Journal of Petroleum Science and Engineering 52: 244-252, 2006.
- [14] Guzmán, H. **Determinación de la Presión Capilar Mediante el Método de Plato Poroso**. PDVSA INTEVEP Los Teques - Venezuela 2002.
- [15] Zisman, W., **Contact Angle, Wettability and Adhesion**. ed. F.M Fowkes, Advances in Chemistry Series (1994) pp 43-65.
- [16] Padday, J.F. **En Wetting, Spreading and Adhesion**. ed. Academic, pp. 361-375 New York 1998.
- [17] Lago, M., Araujo Y., **Micromodelos, Estado del Arte**. Informe técnico INT-03384,96, PDVSA Intevep, (1996).
- [18] Araujo Y. y Toledo P., **Evaluación de Mojabilidad de Rocas de Yacimiento mediante Espectroscopía de Fotoelectrón de rayos X y Espectroscopía de Ión Dispersado**. Visión Tecnológica 3 (2005) pp 43 - 49.
- [19] Young, T. **Miscellaneous Work**. Peacock, ed. J. Murray, Londres.
- [20] Extrand C., **Water Contact Angles and Hysteresis of Polyamide Surfaces**. J. Colloid and Interface Science, (2002) 248:1 pp 136 - 142.
- [21] Di Meglio J. M., **Contact Angle Hysteresis and Interacting Surface Defects**. Europhys. Lett., 17(7): 607 (1992).
- [22] Tretinnikov O. L., **Wettability and microstructure of polymer surfaces: stereochemical and conformational aspects**. Journal of Adhesion Science and Technology, 13 pp 1085 - 1102 (1999).
- [23] Dettre R. H., **Dynamic contact angles and contact angle hysteresis**. J. Colloid and Interface Science, 62 (1977) pp 205-212.
- [24] Joanny J. F., **Steady-state motion of a liquid/liquid/solid contact line**. J. Colloid and Interface Science, 119 (1987) pp 451-458.



- [25] Mason S. G., *Wetting, Spreading and Adhesion*. ed. Padday J. F. academic Press, New York.
- [26] Cox R. G., **Inertial and viscous effects on dynamic contact angles**. *J. Fluid Mech.*, 357 (1998) pp 249 – 278.
- [27] Neumann A. W., **Dynamic contact angles on smooth and rough surfaces**. *J. Colloid and Interface Science*, 94: 123 – 130, 2002.
- [28] Araujo, Y. C., Toledo, P., León, V., González, H. **ISS Assessment of the Influence of Nonpore Surface in the XPS Analysis of Oil-Producing Reservoir Rocks**. *J. Colloid Interface Sci.*, 192: 281 – 285, 1997.
- [29] Fowkes F. M., **Contact angles and the equilibrium spreading pressures of liquids on hydrophobic solids**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 78 (1980) pp 200 – 206.
- [30] Araujo, Y.C., Toledo, P.G. **Visión Tecnológica**. 3(2): 59 (1997).
- [31] Araujo Y. **Estudio Experimental de la Influencia de Heterogeneidades de Mojabilidad sobre las Fluctuaciones de la Línea de Contacto**. Tesis Doctoral, UCV, Caracas-Venezuela 1999.
- [32] Bryant E.M, Bowman R.S. y Buckley J.S. **Wetting Alteration of Mica Surfaces with Polyethoxylated Amine Surfactants**. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 52: 244-252, 2006.
- [33] Bracho Y Salager, J. **Propiedades de las Emulsiones. Fenómenos interfaciales y Recuperación de Petróleo**. Cuaderno # 230, universidad de los andes, Mérida – Venezuela 2005.
- [34] Schick, M. **Non-ionic Surfactants**. Chapter 5. *Noninstrumental Methods of Analysis*. Marcel Dekker, Inc, 1996.
- [35] Salager, J. **Surfactantes en Solución Acuosa**. Cuaderno FIRP # 201, Universidad de los Andes Mérida - Venezuela 2004.
- [36] Anton, R y Salager, J. **Surfactantes**. Cuaderno FIRP # 300. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela 2004.



- [37] Di Lorenzo. **Revisión del estado del arte en métodos Tensiométricos para la Determinación de la Adsorción de Surfactantes a Interfases Fluido-líquido en Equilibrio y Fuera del Equilibrio.** Informe técnico. PDVSA- Intevep Los Teques 1997.
- [38] Norma ASTM G120-95. **Standard Practice for Determination of Soluble Residual Contamination in Materials and Components by Sohlet Extraction.** 2002
- [39] Araujo Y. **Estudio Experimental de la Influencia de Heterogeneidades de Mojabilidad sobre las Fluctuaciones de la Línea de Contacto.** Tesis Doctoral, UCV, Caracas-Venezuela, 1999.
- [40] De Jesús, C. **Procedimiento Técnico: Determinación de la Mojabilidad por el Método de Amott-Harvey**". PDVSA-Intevep. Los Teques 2007.
- [41] Araujo F., Yani C. **Protocolo para Análisis Convencionales de Rocas de Yacimiento**". INT – 10352,2004. PDVSA, Intevep. Informe Técnico. Los Teques, Noviembre 2008.
- [42] Gutiérrez, X.; Aponte, R.; Saud, R.; Carrasquero, M.; Martínez S., E. A. **Uso de surfactantes naturales provenientes de las plantaciones de Pino Caribe pertenecientes a CVG - PROFORCA para formular y estabilizar emulsiones de crudo pesado en agua.** Documento Técnico N°: INT-11116,2008 PDVSA Intevep. Los Teques, 2008.
- [43] Di Lorenzo, M., **Thermodynamics of Interfaces and Adsorption of Surfactantes in Balance.** PDVSA Intevep Los Teques, 2007.
- [44] Subhash C. Ayirala, Vijapurapu Chandra S., Dandina N. Rao, **Beneficial Effects of Wettability Altering Surfactants in Oil-Wet Fractured Reservoirs,** Journal of Petroleum Science and Engineering, 52 261-274, 2006.
- [45] Condit, G. **Análisis de los fluidos de completación y reacondicionamiento de pozos para determinar si previene el daño de formación en los campos Fanny y Dorine.** Tesis de Grado. Escuela Politécnica del Litoral, Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra. Guayaquil-Ecuador, 2008.
- [46] Herrera, G. **Estudio técnico- económico post-fractura en el campo Conanaco.** Trabajo de Grado. Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería en Geología y Petróleos. Quito-Ecuador, 2009.



-
- [47] Rodríguez, R. **Evaluación de los efectos de los fluidos de operaciones de RA/RC sobre la productividad de los pozos trabajados durante el período 2000-2006 en el Campo Guario.** Trabajo de Grado, Universidad de Oriente, Maturín, 2008.

www.bdigital.ula.ve