

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

“Estudio de la humectabilidad y dispersión de crudos pesados sobre núcleos de yacimiento aplicando surfactantes con base sulfato”

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Ing. Angel Rafael Lara Hernández.

G10070905

Director de propuesta de tesis:

Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas.

Co-director de propuesta de tesis:

Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala.

Cd. Madero, Tamaulipas, México

Octubre 2017

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tamps. **12 de Septiembre de 2017**

OFICIO No.: UI.317/17
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. ANGEL RAFAEL LARA HERNÁNDEZ
NO. DE CONTROL G10070905
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIO :	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
VOCAL :	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
SUPLENTE:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
DIRECTOR DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"ESTUDIO DE LA HUMECTABILIDAD Y DISPERSIÓN DE CRUDOS PESADOS SOBRE NÚCLEOS DE YACIMIENTO
APLICANDO SURFACTANTES CON BASE SULFATO"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

"POR MI PATRIA Y POR BIEN"



DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
**JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Minuta
Archivo

AKT Y...




Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcom@itcom.edu.mx
www.itcom.edu.mx



Índice general

	pág.
Índice de figuras	vii
Índice de tablas.....	viii
Resumen.....	ix
Abstract.....	x
Introducción.....	xi
Capítulo 1. Antecedentes.....	1
1.1 Petróleo.....	4
1.1.1 Composición.....	5
1.1.2 Clasificación de petróleo.....	6
1.1.3 Derivados del petróleo.....	9
1.1.4 Importancia del petróleo.....	10
1.2 Yacimiento.....	11
1.2.1 Clasificación geológica de yacimientos.....	11
1.2.2 Condiciones de explotación.....	12
1.2.3 Recuperación primaria.....	12
1.2.4 Recuperación secundaria.....	14
1.2.5 Recuperación terciaria y/o mejorada.....	14
1.2.6 Generalidades de pozos.....	15
1.3 Propiedades fisicoquímicas del sistema roca-fluido.....	17
1.3.1 Porosidad.....	17
1.3.2 Permeabilidad.....	18
1.3.3 Tortuosidad.....	19
1.3.4 Tensión superficial e interfacial.....	19
1.3.5 Mojabilidad.....	23
1.3.6 Capilaridad.....	24
1.3.7 Adsorción.....	25
1.3.7.1 Tipos de adsorción.....	25
1.4 Imbibición espontánea.....	28

1.4.1 Interacción roca-fluido.....	29
1.4.2 Surfactantes en el proceso de imbibición espontánea.....	30
1.4.3 Cambio de mojabilidad por el ion-par.....	31
1.5 Surfactantes.....	32
1.5.1 Clasificación de los surfactantes.....	33
1.5.2 Propiedades de los surfactantes.....	35
1.5.2.1 Actividad superficial o interfacial y adsorción.....	35
1.5.2.2 Micelas y asociación micelar.....	36
1.6 Emulsiones.....	39
1.6.1 Tipos de emulsiones.....	40
1.6.2 Formación de emulsiones de agua en petróleo.....	40
1.6.3 Agentes emulsionantes.....	42
1.6.4 Estabilidad de una emulsión.....	43
1.6.5 Propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión.....	43
Capítulo 2 Metodología.....	45
2.1 Reactivos.....	47
2.2 Preparación de sistemas de estudio.....	48
2.3 Diseño de experimentos.....	49
2.4 Técnicas de caracterización.....	51
2.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	51
2.4.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis).....	52
2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión por Rayos X (SEM/EDX).....	53
2.5 Imbibición espontánea.....	54
2.6 Análisis tensiométrico de crudo emulsionado.....	55
2.7 Dispersión de luz dinámica.....	57
2.8 Potencial zeta.....	58
Capítulo 3 Resultados.....	60
3.1 Extracción e impregnación de asfaltenos.....	61

3.2 Espectroscopía de infrarrojo con trasformada de Fourier.....	62
3.2.1 Espectro FTIR de roca carbonatada.....	62
3.2.2 Espectro FTIR de roca impregnada.....	63
3.3 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis).....	64
3.3.1 Espectro UV-vis de roca carbonatada e impregnada.....	64
3.4 Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión por Rayos X (SEM/EDX).....	65
3.5 Imbibición espontánea.....	66
3.6 Análisis tensiométrico.....	67
3.6.1 Roca no imbibida.....	67
3.6.2 Roca imbibida.....	71
3.7 Análisis DLS.....	72
3.8 Análisis de potencial Zeta.....	74
 Conclusiones.....	 76
Referencias bibliográficas.....	78

Índice de figuras.

Figura	Pág.
1.1 Clasificación de las fracciones de petróleo.....	8
1.2 Clasificación de yacimientos.....	11
1.3 Acidificación controlada mediante inyección de emulsión en queroseno.....	16
1.4 Acidificación y taponamiento con inyección de espumas.....	16
1.5 Representación de fuerzas intermoleculares.....	19
1.6 Ángulos de contacto en diferentes condiciones de mojabilidad.....	23
1.7 Efecto de la capilaridad.....	24
1.8 Proceso general de adsorción.....	25
1.9 Proceso de adsorción eléctrica.....	26
1.10 Proceso de adsorción física.....	27
1.11 Proceso de adsorción química.....	27
1.12 Celda de imbibición espontánea.....	28
1.13 Esquema de las partes ácidas del aceite sobre la superficie carbonatada.....	29
1.14 Modelo esquemática del cambio de mojabilidad con aplicación de surfactantes.....	31
1.15 Representación de una molécula de surfactante.....	32
1.16 Tipos de micela.....	36
1.17 Comportamiento estático micelar.....	37
1.18 Micrografía de una emulsión.....	38
2.1 Diagrama de la metodología seguida en el desarrollo del proyecto.....	45
2.2 Muestra de roca carbonatada con asfaltenos.....	48
2.3 Celda de Amott empleada en el proceso de imbibición.....	54
2.4 Roca carbonatada.....	55
2.5 Roca imbibida con crudo.....	55
2.6 Tensiómetro empleado en la experimentación.....	55
2.7 Funcionamiento del análisis DLS.....	56
2.8 Interacciones entre las partículas en el análisis de potencial zeta.	58
3.1 Asfaltenos obtenidos tras la extracción.....	60
3.2 Roca impregnada de asfaltenos.....	60
3.3 Espectro FTIR de roca carbonatada.....	61

3.4 Espectro FTIR de roca impregnada.....	62
3.5 Espectro UV-vis de roca carbonatada e impregnada.....	64
3.6 Análisis SEM/EDX de roca carbonatada.....	65
3.7 Micrografía de las rocas imbibidas con crudo.....	66
3.8 Ángulo de contacto de la salmuera.....	67
3.9 Angulo de contacto de agua congénita.....	67
3.10 Ángulo de contacto del petróleo.....	68
3.11 Análisis DLS de la roca carbonatada.....	71
3.12 Análisis DLS de la roca impregnada.....	72
3.13 Análisis DLS de la roca impregnada aplicando surfactante S1.....	73
3.14 Análisis DLS de la roca impregnada aplicando surfactante S2.....	73
3.15 Análisis de potencial Zeta variando pH.....	75

Índice de Tablas.

Tabla	Pág.
1.1 Composición elemental del petróleo	5
1.2 Clasificación de petróleo crudo	6
1.3 Clasificación de los surfactantes	33
2.1 Reactivos empleados en el proyecto	46
2.2 Surfactantes utilizados en experimentación	46
2.3 Diseño de experimentos	49
3.1 Resultados de rocas imbibidas	66
3.2 Ángulos de contacto de salmuera a diferentes condiciones de estudio	67
3.3 Ángulos de contacto de agua congénita a diferentes condiciones de estudio	68
3.4 Ángulos de contacto de emulsión aplicando surfactantes a 500 ppm	69
3.5 Ángulos de contacto de emulsión aplicando surfactantes a 800 ppm	69
3.6 Ángulos de contacto de disolventes aplicando surfactantes a 500 ppm	70
3.7 Ángulos de contacto de disolventes aplicando surfactantes a 500 ppm	70
3.8 Análisis tensiométrico de sistemas de estudio	71

Resumen

Este proyecto de investigación se enfocó en el estudio de mojabilidad del crudo pesado sobre roca carbonatada de yacimiento aplicando surfactantes con base sulfato, los cuales provocan un efecto dispersivo en las fracciones más pesadas del petróleo, conocidos como “asfaltenos”, responsables de las características fisicoquímicas del petróleo, tales como viscosidad, tensión superficial y gravedad API.

La primera etapa del proyecto consistió en caracterizar la roca carbonatada de yacimiento por Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia ultravioleta visible y Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión por Rayos X (SEM/EDX), para la identificación de los grupos funcionales característicos, morfología y análisis elemental de la roca.

La segunda etapa consistió en preparar emulsiones de agua en aceite adicionando los surfactantes en diferentes concentraciones, las cuales fueron observadas por microscopía óptica. Posteriormente se evaluó el ángulo de contacto de cada uno de los sistemas de estudio sobre roca carbonatada para el cálculo de la tensión superficial y en efecto de la mojabilidad.

Así mismo, se realizó la imbibición espontánea de las rocas con crudo, usando la celda de Amott y se midió el ángulo de contacto de los disolventes frente a las rocas impregnadas. Se observó un cambio en la mojabilidad del crudo con la aplicación de los surfactantes en los análisis tensiométricos.

En la tercera etapa se realizó el estudio dispersivo de los agregados asfálticos contenidos en la roca. Mediante el análisis de dispersión de luz dinámica se observó la disminución de la distribución de tamaño de partícula, siendo, este efecto atribuido a las cabezas catiónicas de los surfactantes. Lo anterior fue comprobado con la técnica de potencial zeta, la cual mide las fuerzas de atracción o repulsión de las partículas, siendo ambos surfactantes, promotores de estabilidad coloidal e inhibidores de agregación.

Abstract

This research project focuses on the study of the wettability of heavy crude oil on carbonate reservoir rock by applying sulphate-based surfactants, which have a dispersive effect on the heavier fractions of petroleum, known as "asphaltenes", responsible for the physicochemical characteristics of oil, such as viscosity, surface tension and API gravity.

The first stage of the project consisted of the carbonate reservoir rock by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), visible ultraviolet spectroscopy and Scanning Electron Microscopy with X-ray Dispersion Spectroscopy (SEM / EDX), for the identification of characteristic functional groups, morphology and elemental rock analysis.

The second stage consisted of preparing water-in-oil emulsions by adding the surfactants in different concentrations, which were observed by light microscopy. Afterwards, the contact angle of each of the study systems on carbonate rock was evaluated for the calculation of surface tension and the wettability.

The spontaneous imbibition of the rocks with crude oil was also carried out using the Amott cell and the contact angle of the solvents against the impregnated rocks was measured. A change in the wettability of the crude oil was observed with the application of the surfactants in the tensiometric analyzes.

In the third stage was carried out the dispersive study of the asphalt aggregates contained in the rock. By the analysis of the dynamic light scattering observed the decrease in the size distribution of the piece, whereas, this effect attributed to the cationic heads of the surfactants. The above was tested with the zeta potential technique, which the attraction or repulsion forces of the particles, both are being surfactants, colloidal stability promoters and aggregation inhibitors.

Introducción

Actualmente, la industria petrolera enfrenta una serie de problemáticas que van desde la gravedad específica del hidrocarburo hasta su comportamiento en un sistema aceite-roca. El estudio de las fuerzas intermoleculares del sistema aceite-roca, es un trabajo innovador para la elaboración de nuevas formas de extracción y/o el uso de sustancias químicas que faciliten el transporte del crudo durante el proceso.

Los surfactantes son empleados como aditivos para facilitar la extracción del crudo y su transporte debido a sus efectos en la viscosidad, tensión superficial y gravedad API. Estos compuestos son de gran interés para la industria petrolera, por lo que un estudio detallado de la forma de actuar de estos aditivos, podría describir los fenómenos que ocurren en un sistema aceite-roca.

La literatura ^[1, 2,3] indica que los surfactantes del tipo sulfato, tienen cierta afinidad con las moléculas más pesadas del crudo, los asfaltenos. Hablar de asfaltenos implica “problemas”; los cuales pueden ser observados durante la extracción y el transporte del petróleo hacia las refinerías, lo anterior se debe que al ser los componentes más pesados del crudo, la mayoría de las propiedades del crudo dependen de ellos, por lo que, el uso de aditivos que contengan un grupo sulfato puede promover la dispersión de los mismos, generando un cambio en la viscosidad del crudo, en la tensión interfacial del sistema por lo tanto a una variación de la mojabilidad.

La mojabilidad es una propiedad innata de las rocas que puede ser afectada a partir del cambio en las interacciones del aceite y su superficie. Con la aplicación de surfactantes sulfatados se pretende la modificación de las fuerzas superficiales entre el crudo y la roca, lo cual permitiría una recuperación mejorada del aceite contenido en los yacimientos, facilitando de esta manera, el proceso de extracción del mismo ^[4].

En este proyecto se propone el análisis de las propiedades que afectan los fenómenos de superficie de los sistemas aceite-roca usando como referencia compuestos como agua, salmuera y posteriormente la adición de surfactantes sulfatados base imidazol, así como el estudio de la dispersión de dicho sistema.

Capítulo I

Antecedentes

1. Antecedentes

Actualmente, con la disminución de crudos ligeros y la obtención de aceites pesados durante la extracción de yacimientos, se buscan métodos alternativos que permitan la recuperación mejorada en los pozos petroleros mediante la aplicación de aditivos químicos. El estudio de las fuerzas relacionadas entre el aceite y la roca permite describir de una forma real, lo que pasa dentro del sistema petrolífero con la aplicación de dichos compuestos.

En 2009, Murillo y col. ^[4], estudiaron el efecto del anión PF_6 en los agregados asfálticos, y encontraron un incremento en el momento dipolar debido al cambio de electronegatividad provocado por el anión. Se estableció que el bromuro de 1-butil fue el líquido iónico con mejores propiedades estabilizadoras e inhibidoras de la agregación de asfaltenos, disminuyendo la aglomeración de asfaltenos hasta en un 70%.

En 2010, Ramírez y col. ^[5], investigaron experimentalmente, el efecto que tienen los surfactantes zwitteriónicos y catiónicos en el control de daño al medio poroso debido a depósitos de asfaltenos, y la descripción del cambio de mojabilidad en rocas carbonatadas, encontrando mejores condiciones de operación y concluyendo que el uso de salmuera con alta concentración de sales provoca la precipitación de los surfactantes debido al efecto de ión común presente en los electrolitos, que encapsula a las moléculas surfactantes, haciéndolas más pesadas y precipitándolas por acción de la gravedad.

En 2010, Guzmán y col. ^[6], sintetizó y evaluó diferentes líquidos iónicos como agentes desemulsificantes del sistema de emulsión de crudo mexicano ligero y pesado, siendo el bromuro de 1 metil-3-tetradecilimidazolío, el que obtuvo mejores resultados frente a otros compuestos con diferente tamaño de cadena hidrocarbonada. Se estudió la aplicación de calentamiento convencional y dieléctrico por microondas en los procesos de desemulsificación, siendo el segundo método, el que aceleró e incrementó la eficiencia de desemulsificación.

En 2011, Petcavich y col. ^[7], desarrollaron un método de extracción de hidrocarburos a partir de rocas que contienen aceite. En este trabajo se utilizó una mezcla de piedra arenisca de

aceite y un líquido iónico a base de fosfonio, el cual se sometió a la radiación de microondas de 2.54 GHz. y presentaron las condiciones de trabajo para la recuperación total del hidrocarburo atrapado en la roca.

En 2012, Dharaskar y col. ^[8], investigaron sobre los líquidos iónicos y su capacidad de minimizar los efectos negativos de salud y medio ambientales. En la industria de la refinación se usa para la hidrodesulfurización del crudo. Estudiaron el efecto de cationes del tipo sulfato contenidos en líquidos iónicos sobre el petróleo, encontrando una disminución en la concentración de grupos sulfurados y asfálticos.

En 2014, Bin-Dahbag y col. ^[9], realizaron un estudio sobre el proceso de inyección de líquidos iónicos con base de amonio y fosfonio en la recuperación mejorada de petróleo, con lo que redujo la tensión interfacial de la fase acuosa del hidrocarburo. Se realizaron pruebas de detección de nueve líquidos iónicos con base de tetrasulfato de amonio, los cuales fueron diluidos en salmuera a distintas concentraciones y se probaron con un petróleo crudo Saudí. Se registraron cambios en la tensión interfacial por cambios de presión y temperatura, indicando una mayor actividad de interacción superficial en el sistema roca/petróleo/líquido iónico.

En 2014, González y col. ^[10], estudiaron el cambio de la mojabilidad de rocas carbonatadas en sistemas salmuera/petróleo con la aplicación de surfactantes, empleando el método tensiométrico de Gota cautiva. Se obtuvieron resultados confiables y reproducibles que concluyen un comportamiento afín entre la salmuera, el crudo y la roca.

En 2015, Jiao y col. ^[11], estudiaron el comportamiento de los líquidos iónicos con base imidazolio (IBILs) desarrollando nuevos agentes de extracción para separar indol, una sustancia industrial importante derivada del aceite de lavado que ocasiona graves problemas medioambientales, obteniendo eficiencias de extracción de más de 90%.

En 2016, Banda y col. ^[12], estudiaron el comportamiento de los asfaltenos presentes en petróleo crudo pesado usando como disolvente ciclohexano. Primeramente, se caracterizaron los asfaltenos extraídos por Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis), posteriormente se utilizó la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) para la distribución de tamaño de partícula de los agregados asfálticos. Así mismo, se realizó un análisis de potencial Zeta,

utilizando como disolvente, nitrato de sodio 0.1 mmol, para la comprobación del efecto dispersivo de los asfaltenos frente a líquidos iónicos sulfatados.

1.1 Petróleo

El petróleo es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos de estructura variada, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, este conjunto es conocido como SARA. Es un líquido viscoso cuyo color varía entre amarillo y pardo oscuro hasta negro, con reflejos verdes. Además tiene un olor característico y flota en el agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo. Se produce en el interior de la Tierra, por transformación de la materia orgánica acumulada en sedimentos del pasado geológico y puede acumularse en trampas geológicas naturales, de donde se extrae mediante la perforación de pozos ^[13].

Las moléculas de hidrocarburos que, en forma colectiva constituyen el petróleo, están formadas por distintas combinaciones de átomos de carbono e hidrógeno. Según el número de átomos de carbono, de hidrógeno y de la distribución estructural de las mismas, se tienen los distintos hidrocarburos que abarcan desde el gas natural hasta los hidrocarburos sólidos.

Comúnmente se denomina como petróleo a aquella mezcla de hidrocarburos que a las condiciones de temperatura y presión ambientales está en estado líquido. En la naturaleza se pueden encontrar afloraciones naturales de hidrocarburos, muchos de ellos conocidos desde la antigüedad, aunque la producción comercial se obtiene de acumulaciones que se localizan en algunos lugares del subsuelo con profundidades variables desde pocos metros hasta profundidades mayores a cinco mil metros ^[14].

Mientras mayor sea el contenido de carbón en relación al del hidrógeno, mayor es la cantidad de productos pesados que tiene el crudo ^[15]. Esto depende de la edad del yacimiento y de algunas características geológicas. No obstante, se ha comprobado que entre más antiguos son, tienen más hidrocarburos gaseosos y sólidos, y menos líquidos entran en su composición.

Es un recurso natural no renovable y actualmente es la principal fuente de energía en los países desarrollados. El petróleo líquido puede presentarse asociado a capas de gas natural, en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años, cubiertos por los estratos superiores de la corteza terrestre. Los factores de presión, temperatura y procesos químicos y físicos, ayudados por la carencia de oxígeno, posibilitan la formación de petróleo líquido y de gas.

La conversión de materia orgánica en petróleo ocurre en varias etapas ^[15]:

- Degradación bioquímica: la acción de las bacterias en un ambiente aerobio, oxidan la materia orgánica.
- Policondensación e insolubilización: se produce un reordenamiento molecular en dos etapas originándose una sustancia insoluble en álcalis con estructura parecida al kerógeno.
- Cracking primario: es la primera reacción de generación de hidrocarburos regida por la ley de Arrhenius de donde se puede obtener petróleo y gas.
- Cracking secundario: se destruye la fracción inestable generando gas y residuos carbonosos.

1.1.1 Composición del petróleo

El petróleo crudo es la materia prima principal de la industria de Refinación del Petróleo, está constituido por una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos, cuyas moléculas se componen de Carbono e Hidrógeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos conformando hidrocarburos de estructuras más o menos complejas como compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos organometálicos, además contiene sedimentos inorgánicos y agua ^[16]. La composición aproximada de los crudos puede verse en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composición elemental del petróleo.

Elemento	Composición (%peso)
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azufre	0-5
Nitrógeno	0-0.2
Oxígeno	0-0.5

1.1.2 Clasificación de petróleo

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo ^[16], y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa ^[17]. Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7% ^[17].

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo). La Tabla 1.2 muestra estas clasificaciones.

Tabla 1.2. Clasificación del petróleo crudo ^[18].

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1

Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

- a) Istmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- b) Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- c) Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

Atendiendo a la mayor proporción del tipo de hidrocarburos que conforman la mezcla los crudos se clasifican según su base: parafínica, nafténica, asfáltica y mixta ^[15].

Base parafínica: Las parafinas livianas dan buenos aceites para usos domésticos, pues no producen humo al quemarse, tienden a resistir el calor. Las parafinas más espesas contienen cristales blancos y blandos que cuando son aislados y refinados forman lo que se conoce como cera parafinada. Se encuentran generalmente en Pennsylvania, West Virginia y centro de Estados Unidos.

Base nafténica: Generalmente contienen gran proporción de fracciones volátiles, es decir, componentes que se evaporan fácilmente. Se encuentran generalmente en Rusia, Perú, California y Golfo de México. En Cuba se encuentra en la zona de Motembo.

Base asfáltica: Contienen además de carbono e hidrógeno, gran cantidad de azufre. En la destilación avanzada o más completa rinden una cantidad relativamente alta de alquitrán y asfalto. Se pueden encontrar en México, Venezuela, California y el Caribe.

Base mixta: Ningún crudo es realmente netamente nafténico, asfáltico o parafínico en su composición química, sino que contienen proporciones de los otros tipos, caracterizándose por la predominancia del compuesto en mayoría. Sin embargo, ciertos crudos de Kansas, Oklahoma y Texas, tienen contenidos muy similares de nafta, parafinas y asfaltos lo que resulta imposible clasificarlos en una sola de estas clases.

Así mismo, se puede clasificar al petróleo crudo considerando dos grandes grupos de hidrocarburos: saturados y no saturados. Cuando todas las valencias de los átomos de carbono se comparten con otros átomos, es saturado; cuando hay falta de hidrógeno es no saturado y se pueden compartir dos y hasta tres valencias entre un átomo de carbono con otro átomo ^[16]. Los saturados y no saturados, se dividen a su vez en dos grupos importantes cada uno, lo cual se muestra en la figura 1.1.



Figura 1.1 Clasificación de las fracciones de petróleo.

Las parafinas son las más ricas en hidrógeno, son saturadas y por tanto relativamente estables. Las parafinas comunes son líquidas, pero se pueden encontrar gaseosas o sólidas. La fórmula general es: C_nH_{2n+2} .

Los naftenos (ciclanos o ciclo alcanos) son saturados, lo que hace que sean resistentes a los cambios, incluyendo la oxidación. Son relativamente insolubles en ácido sulfúrico concentrado. Los más importantes son ciclopentano y ciclohexano. La fórmula general es: C_nH_{2n} .

Los no saturados tienden a formar gomas, lacas y fangos, al unirse al oxígeno y separarse del carbono que es un enlace relativamente menos estable.

Las olefinas son no saturados o insaturados y por lo que tienen deficiencia de hidrógeno, consecuentemente son muy reactivos y combinan fácilmente con el hidrógeno, oxígeno, cloro y azufre, esto causa que no se deseen altos porcentajes de olefinas en los combustibles,

sin embargo son apreciados en la manufactura de varios productos, entre ellos el plástico. La fórmula general es: C_nH_{2n}

Los aromáticos son no saturados, pero actúan como saturados. Son deseables en la gasolina, pues tienen altas propiedades antidetonantes. El nombre aromáticos surge por su olor característico. Algunos se usan en la producción del TNT, colorantes, plásticos, insecticidas, etc. Hoy en día se ha limitado su concentración en los derivados por ser dañinos a la salud, son altamente cancerígenos. La fórmula general es: C_nH_{2n-6} ^[19].

1.1.3 Derivados del petróleo

Un derivado del petróleo es un producto procesado en una refinería, usando como materia prima el petróleo. Según la composición del crudo y la demanda, las refinerías pueden producir distintos productos derivados del petróleo. La mayor parte del crudo es usado como materia prima para obtener energía, por ejemplo la gasolina. También producen sustancias químicas, que se puede utilizar en procesos químicos para producir plástico y/o otros materiales útiles.

Dentro de los productos que se generan a partir del petróleo se tienen ^[17].

- Gasolinas líquidas (fabricadas para automóviles y aviación, en sus diferentes grados; queroseno, diversos combustibles de turbinas de avión, y el gasóleo entre otros).
- Lubricantes (aceites para maquinarias, aceites de motor, y grasas. Estos compuestos llevan ciertos aditivos para cambiar su viscosidad y punto de ignición).
- Parafinas: Es la materia prima para la elaboración de velas y similares, ceras para pisos, fósforos, papel parafinado, vaselinas, fármacos, etc.
- Cloruro de polivinilo (PVC): Existen dos tipos de cloruro de polivinilo, tienen alta resistencia a la abrasión y a los productos químicos. Se utiliza para hacer manteles, cortinas para baño, muebles, alambres y cables eléctricos. También se utiliza para la fabricación de riego, juntas, techado y botellas.

- Plásticos, pinturas, barnices, disolventes, fertilizantes e insecticidas, detergentes, cauchos artificiales, negro de humo, poliéster y muchos más.
- Detergentes, usados para limpieza.
- Azufre: subproductos de la eliminación del azufre del petróleo que pueden tener hasta un 2% de azufre como compuestos de azufre. El azufre y ácido sulfúrico son materiales importantes para la industria.
- Asfalto, se utiliza como aglutinante para la grava que forma de asfalto concreto, que se utiliza para la pavimentación de carreteras, etc.
- Petroquímicos, estos pueden ser hidrocarburos olefinas o sus precursores, o diversos tipos de químicos como aromáticos y tienen una gran variedad de usos. Por lo general, son utilizados como monómeros, como disolventes, como precursores de una gran variedad de sustancias químicas y productos químicos tales como los líquidos limpiadores de los vehículos, surfactante de la limpieza, etc. ^[19].

1.1.4 Importancia del petróleo

El petróleo tiene una gran trascendencia en la gran mayoría de las actividades cotidianas. Del crudo se obtiene gasolina y diesel para autos y autobuses, combustible para barcos y aviones. Se usa para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales y oficinas y diversos lubricantes para maquinaria y vehículos. La industria petroquímica usa productos derivados de él, para hacer plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos, hules y agroquímicos. El petróleo ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad, pueblos industriales prósperos y nuevos empleos, motivando el crecimiento de las industrias mencionadas ^[19].

1.2 Yacimiento

Un yacimiento de petróleo puede definirse como un volumen poroso que contiene agua, petróleo y a veces una fase gaseosa. La proporción volumétrica del petróleo puede alcanzar a veces el 40%. El medio poroso del yacimiento o roca almacén es de origen sedimentario de tipo arenisca o caliza, consolidado o no. El diámetro de poro varía ampliamente según la roca, pero es de tamaño microscópico, desde algunas fracciones de milímetro a algunos micrómetros [20].

Cada medio poroso tiene sus características: porosidad, el porcentaje de volumen vacío; permeabilidad, una medida de la resistencia al movimiento de los fluidos; mojabilidad, una medida de la naturaleza superficial de la roca.

Debido a su origen sedimentario, el medio poroso del yacimiento es a menudo heterogéneo, como consecuencia de las variaciones ocurridas durante el largo proceso de sedimentación que formó la roca. Estas heterogeneidades pueden existir a la escala de los poros o bien a la escala macroscópica en forma zonas muy o poco permeables, y eventualmente de grietas. Las heterogeneidades complican las operaciones de producción porque tienden a producir caminos preferenciales y segregaciones [21].

1.2.1 Clasificación geológica de yacimientos

Geológicamente, los yacimientos se clasifican en estratigráficos, estructurales y combinados [22].

- Estratigráficos: lentes de arena, cambios de facies, calizas o dolomitas porosas, cambios de permeabilidad.
- Estructurales: Fracturas en calizas o rocas ígneas, discordancias, fallas en areniscas, sinclinales, anticlinales, domos salinos, etc.
- Combinados: Hace referencia a las posibles combinaciones que se presenten entre los dos grupos anteriores

La clasificación anterior se puede observar en la figura 1.2.

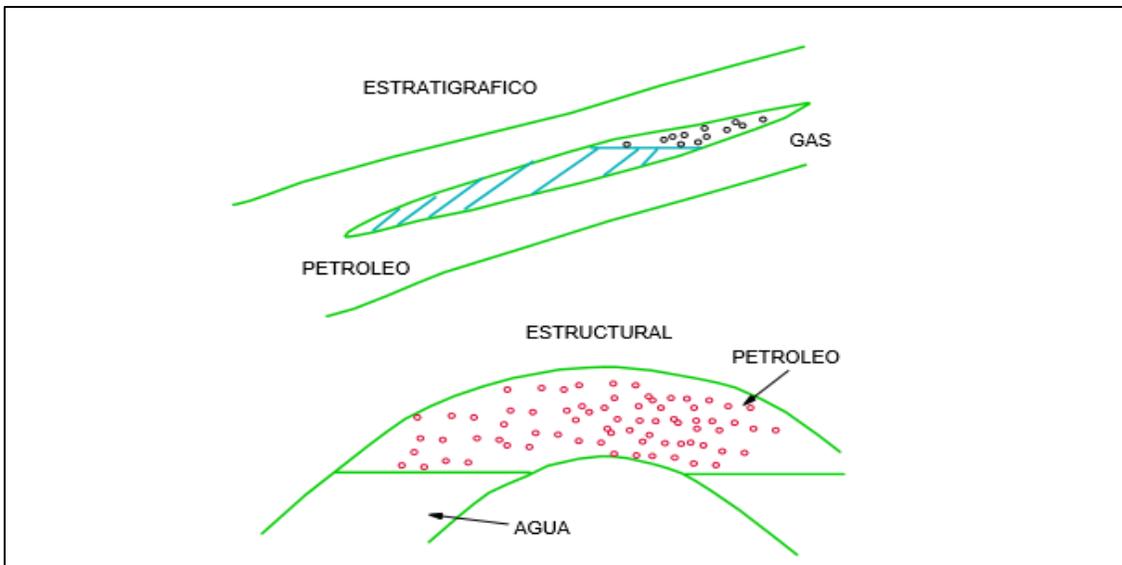


Figura 1.2 Clasificación de yacimientos ^[22]

1.2.2 Condiciones de explotación

La producción de petróleo involucra dos aspectos. El primero es la producción última posible en función de las técnicas empleadas, y el segundo es el ritmo de producción de acuerdo con el comportamiento de los pozos y de los diferentes métodos de estimulación aplicables (fracturación, acidificación, inyección de vapor). Tradicionalmente se hace la distinción entre dos períodos durante la explotación de un yacimiento: la recuperación primaria y la recuperación secundaria. Desde el aumento del precio del petróleo al principio de los años 70, se considera además una eventual recuperación terciaria, y/o una recuperación (secundaria) mejorada ^[14].

1.2.3 Recuperación primaria

Durante este período, el petróleo se drena naturalmente hacia los pozos bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento.

En muchos yacimientos profundos la presión es mayor que la presión hidrostática, lo que hace que el petróleo llegue a la superficie con el solo aporte energético del yacimiento. A medida que se expanden los fluidos en el yacimiento, la presión tiende a bajar en forma más

o menos rápida según los mecanismos involucrados. En ciertos casos, puede existir un mecanismo de compensación natural que reduzca notablemente la velocidad de decaimiento de la presión, como la compactación de sedimento (subsistencia), la migración de un acuífero activo o la lenta expansión de una bolsa de gas.

Cuando el pozo no es eruptivo o cuando la presión se ha reducido, se necesita un aporte externo de energía para disminuir la presión en fondo de pozo. O bien se bombea el crudo desde el fondo del pozo, o bien se utiliza el método del levantamiento con gas; este consiste en inyectar gas en fondo de pozo de tal forma que el fluido producido sea una mezcla de gas y petróleo de densidad suficientemente baja para llegar a la superficie bajo el efecto de la presión del yacimiento ^[20].

El período de recuperación primaria tiene una duración variable, pero siempre se lleva a cabo, ya que permite recoger numerosas informaciones sobre el comportamiento del yacimiento, las cuales son de primera importancia para la planificación de la explotación ulterior.

La recuperación primaria se termina cuando la presión del yacimiento ha bajado demasiado, o cuando se están produciendo cantidades demasiado importantes de otros fluidos (gas, agua). El porcentaje de recuperación primaria del crudo originalmente en sitio es en promedio del orden de 10-15% pero puede ser tan bajo como 5% en yacimientos sin gas disuelto o alcanzar 20% y aún más en yacimientos que poseen una baja permeabilidad y una bolsa de gas o un acuífero activo.

Anteriormente se explotaba el yacimiento en recuperación primaria hasta que los gastos de explotación se vuelvan prohibitivos, en cuyo momento se pasaba a los métodos de recuperación secundaria. Hoy en día se inician las operaciones de recuperación secundaria mucho antes de llegar a este punto, y la selección del método de explotación en un yacimiento o en una parte de un yacimiento obedece a criterios de optimización ^[22].

1.2.4 Recuperación secundaria

Los métodos de recuperación secundarios consisten en inyectar dentro del yacimiento un fluido menos costoso que el petróleo para mantener un gradiente de presión. Estos fluidos se inyectan por ciertos pozos (inyectores), y desplazan o arrastran una parte del petróleo hacia los otros pozos (productores) ^[14].

Hasta el principio de los años 70, el bajo precio del crudo hacía que los únicos fluidos susceptibles de inyectarse económicamente eran el agua, y en ciertos casos el gas natural.

El drenaje por agua permite elevar la recuperación del aceite originalmente en sitio hasta un promedio de 25-30%, con variaciones desde 15 hasta 40% según los casos.

1.2.5 Recuperación terciaria y/o mejorada

Después de las recuperaciones primaria y secundaria, el yacimiento contiene todavía: 60-80% (promedio 72%) del crudo originalmente en sitio. Esto se debe a que la eficiencia de los métodos de recuperación primaria y secundaria está limitada por dos factores ^[14]:

- A la escala de los poros, el crudo alcanza una saturación residual suficientemente baja para encontrarse en forma de glóbulos discontinuos, atrapados por las fuerzas capilares.
- A la escala del yacimiento existen ciertas zonas en las cuales el fluido inyectado durante la recuperación secundaria no penetra, por la baja permeabilidad de estas zonas, porque siguen caminos preferenciales, o porque la geometría de implantación de los pozos no es favorable.

Entre los métodos cuyo propósito es mejorar la eficiencia del desplazamiento mediante una reducción de las fuerzas capilares, se pueden citar la utilización de solventes miscibles con el crudo y la obtención de baja tensión interfacial con soluciones de surfactantes o soluciones alcalinas. Para mejorar la eficiencia de barrido se puede reducir la viscosidad del crudo mediante calentamiento, aumentar la viscosidad del agua con polímeros hidrosolubles, o taponar los caminos preferenciales por ejemplo con espumas ^[21].

Los métodos actualmente propuestos para la recuperación mejorada involucran uno o varios de estos aspectos. En lo que se refiere a la utilización de surfactantes, se destacan los siguientes:

- Drenaje miscible con microemulsiones
- Drenaje inmisible con soluciones de surfactantes y polímeros (y a veces álcali)
- Inyección de vapor con surfactante – espumas

1.2.6 Generalidades de pozos

La estimulación de pozos se utiliza para mejorar la productividad de pozos petroleros. Esto se logra inyectando fluidos al pozo y dependiendo del gasto y presión de inyección alcanzada, será el tipo de estimulación realizada. Para aumentar la producción de un pozo se debe tratar la roca situada en la cercanía para aumentar su permeabilidad; esto se debe a que la geometría cilíndrica del pozo produce una mayor resistencia al flujo en la vecindad del mismo. Existen esencialmente dos métodos de estimulación, que pueden emplearse solos o juntos: la fracturación y la acidificación ^[23].

En ambos tipos de procesos se usan surfactantes como dispersantes de partículas finas (alquil fenoles y alquil amonios etoxilados) y como inhibidores de corrosión (alquilpiridinius).

En el proceso de fracturación, se inyecta bajo alta presión una mezcla de agua y de arena. La arena penetra en las fracturas producidas e impide que se vuelvan a cerrar cuando la presión retorna a lo normal.

En la acidificación, se inyecta una solución ácida (HCl, HF) extremadamente corrosiva para los metales, pero capaz de disolver la roca almacén (carbonato, sílica). Se usan alquil piridinius como inhibidores de corrosión, alquil fenoles etoxilados como humectantes y alquil amonios etoxilados como dispersantes de partículas finas.

A menudo, en presencia de carbonatos, se desea retardar la acidificación, para que el fluido ácido pueda penetrar a cierta distancia del pozo antes de reaccionar con la roca.

Uno de los métodos de retardación consiste en emulsionar la fase acuosa ácida en queroseno en forma W/O. Para tales emulsiones se usan sulfonatos de petróleo o sales de ácidos

carboxílicos por la interacción que presentan los grupos “sulfato” con los hidrocarburos [22]. Siendo el queroseno la fase continua, el contacto ácido-roca no se produce inmediatamente y la emulsión puede penetrar a varios metros del pozo antes de que se consuma todo el ácido, obsérvese en la figura 1.3.

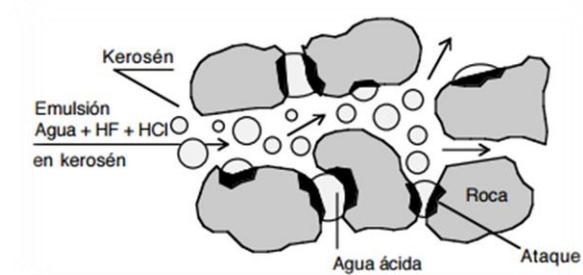
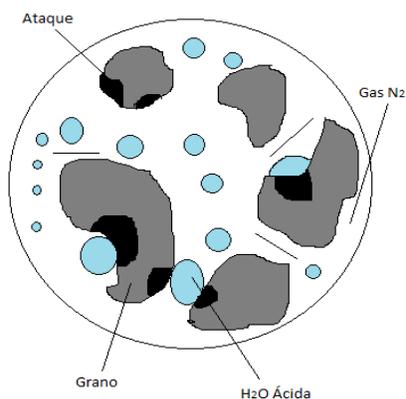


Figura 1.3 Acidificación controlada mediante la inyección de una emulsión de ácido en queroseno [23].

Otro método de retardación consiste en inyectar nitrógeno con la solución ácida, la cual contiene agentes espumantes como alquil éster sulfatos, surfactantes etoxilados y a veces surfactantes fluorocarbonados. La espuma formada juega dos papeles; de una parte reduce el contacto entre el ácido y la roca y por lo tanto reduce la velocidad de ataque. Por otra parte tienen tendencia en llenar las fracturas y taponarlas (efecto Jamin), lo que obliga al ácido a penetrar en las zonas de baja permeabilidad (figura 1.4).



1.4 Acidificación y taponamiento con inyección de espumas.

Sin embargo estos dos últimos métodos deben emplearse con cierto cuidado para evitar el taponamiento del pozo con emulsiones o espumas debido a la presión con la que actúan en

el mismo sistema, lo que puede luego tener un efecto desfavorable sobre la producción^[22]. Después de la acidificación se pone el pozo en producción para eliminar el residuo de ácido y las partículas finas producidas por la desagregación de la roca. Es en esta etapa que se requieren agentes dispersantes.

Ciertos métodos de estimulación consisten en inyectar surfactantes para bien sea cambiar la mojabilidad de la roca de "mojable por el agua" a "mojable por el aceite", bien sea desplazar el crudo atrapado en la cercanía del pozo. Tales métodos se usan para estimular pozos que han dejado de producir por cierto tiempo o que han sufrido un daño.

1.3 Propiedades fisicoquímicas del sistema roca-fluido.

1.3.1 Porosidad.

Es el volumen de huecos de la roca, y define la capacidad de ésta para almacenar fluidos. Se expresa por el porcentaje de volumen de poros respecto al volumen total de la roca (porosidad total o bruta) ^[24].

Tipos de Porosidad

- Absoluta: La porosidad absoluta se considera como el volumen poroso total (estén o no interconectados).
- Efectiva: La porosidad efectiva se refiere al porcentaje de poros interconectados que permiten la circulación de fluidos.
- No efectiva: Representa la diferencia entre las porosidades anteriores, es decir, la porosidad absoluta y la efectiva.

1.3.2 Permeabilidad

La permeabilidad es la capacidad que tiene un material de permitirle a un flujo que lo atraviese sin alterar su estructura interna. Se afirma que un material es permeable si deja pasar a través de él una cantidad apreciable de fluido en un tiempo dado, e impermeable si la cantidad de fluido es despreciable. Se define con la ecuación de Darcy ^[14]:

$$Q = \frac{KA}{\mu} \frac{dP}{dt} \quad y \quad K = \frac{Q\mu}{A} \frac{dl}{dP} \quad (1)$$

Dónde:

A: Área de flujo (cm²)

Q: Gasto (cm³ s⁻¹)

dP: Diferencia de presiones a la entrada y salida del permeámetro (kPa)

dl: Longitud del medio poroso (cm)

μ: Viscosidad del fluido (cP)

K: Velocidad de filtración (m s⁻¹)

Si el fluido es homogéneo, y no produce ninguna acción importante sobre la roca, se habla de permeabilidad absoluta; pero si en la roca existen varios fluidos, como es el caso de un yacimiento petrolífero, en el que se puede tener petróleo, agua y gas, se producen interferencias entre ellos que dan origen a permeabilidades efectivas para cada uno de los fluidos.

La permeabilidad relativa corresponde a la relación entre permeabilidad absoluta y efectiva. Para un fluido dado, varía en función directa con la saturación de ese fluido en la roca, y se expresa en tanto por uno de movilidad de un fluido respecto a otro.

1.3.3 Tortuosidad.

Una medida de la complejidad geométrica de un medio poroso. La tortuosidad es una relación que caracteriza los trayectos de la difusión del fluido y la conducción eléctrica a través de los medios porosos. En mecánica de fluidos de los medios porosos, la tortuosidad es la relación del largo de la corriente natural de un fluido (una línea o trayecto de flujo) entre dos puntos y la distancia en línea recta entre esos puntos. Por consiguiente, la tortuosidad se relaciona con la relación entre el coeficiente de difusión de un fluido cuando no está confinado por un medio poroso y su coeficiente de difusión efectivo cuando está confinado en un medio poroso [22]. Este parámetro es calculado con la ecuación 2:

$$T = \frac{L_E}{L} \quad (2)$$

Dónde:

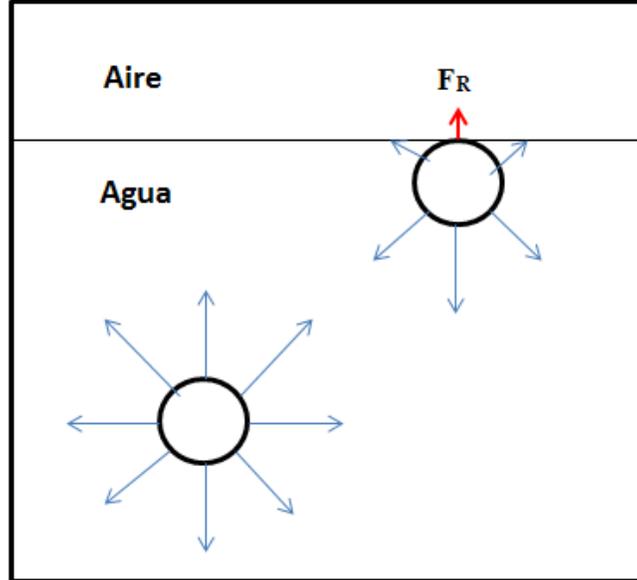
L: es la longitud de la muestra de roca (cm)

L_E: es la longitud de la trayectoria de difusión del fluido sobre la muestra (cm)

El flujo de fluidos a través de medios porosos está fuertemente afectado por fenómenos de superficie, los cuales representan fuerzas retentivas de fluidos en el medio poroso. La acción de la estimulación matricial no reactiva, concierne principalmente a la alteración de estas fuerzas retentivas manifiestas en los fenómenos de tensión superficial, mojabilidad y capilaridad [20].

1.3.4 Tensión Superficial e Interfacial.

La materia en sus diferentes estados (sólido, líquido y gaseoso), está compuesta de moléculas, las cuales presentan una atracción llamada fuerza de cohesión. Esta fuerza es una combinación de fuerzas electrostáticas y de Van der Waals [21]. Naturalmente estas fuerzas son de diferente magnitud dependiendo del estado de la materia. Por ejemplo, en el seno de un líquido, una molécula es rodeada por moléculas similares ejerciendo unas con otras fuerzas iguales de atracción, por lo que éstas se encuentran balanceadas tal como se muestra en la figura 1.5.



1.5 Representación de fuerzas intermoleculares en un sistema bifásico (sólido-líquido).

En la interfase entre un líquido y un sólido, o entre un líquido y un gas, estas fuerzas son desequilibradas causando que exista una resultante en la interfase, con ello se crea una energía libre de superficie. En la misma figura 1.5 se observa la fuerza resultante en la interfase del sistema denotada con el término F_R , cuyo valor representa la tensión que existe entre las moléculas de las fase líquida y gaseosa.

Esta fuerza será mayor entre mayores sean las fuerzas de atracción de las moléculas del líquido. Si se deseara romper esta superficie se tendría que realizar un trabajo por unidad de área, equivalente a vencer la energía libre de superficie. Este trabajo por unidad de área se denomina tensión superficial, y su valor específico para cada líquido, depende principalmente de la temperatura y presión a las cuales se encuentre.

Para medir la tensión superficial se utilizan varios métodos, de los cuales el más utilizado es el método de Du Noüy. Este procedimiento consiste en colocar en el líquido un anillo de platino y llevarlo hasta la interfase, midiendo la fuerza necesaria con la que el anillo rompe la superficie. La tensión superficial generalmente se da en dina cm^{-1} . Para el agua a

condiciones estándar, la tensión superficial es de 72 dina cm^{-1} , para el benceno es de 29 dina cm^{-1} [19].

En 1905 Young mostró que las propiedades mecánicas de la energía libre de superficie podrían relacionarse con una membrana hipotética en la superficie. Usando en concepto de tensión superficial, Young fue capaz de derivar explícitamente la condición de equilibrio mecánico de una superficie curva entre dos fases [21]. La ecuación de Young se expresa en la ecuación 3:

$$P'' - P' = \frac{2\sigma}{r} \quad (3)$$

Dónde:

P' : Presión en la fase externa (kPa)

P'' : Presión en la fase interna (kPa)

σ : Tensión Superficial (Erg)

r : Radio de curvatura (cm)

Si un líquido está en contacto con otra sustancia (gas, sólido u otros líquidos inmiscibles) hay una energía libre interfacial. Esto significa que se tiene que realizar cierta cantidad de trabajo con el fin de separar ambos medios. Los dos principales parámetros que afectan a la magnitud de la tensión superficial son la temperatura y la composición química de las fases. La variación de la tensión superficial líquido-vapor (γ_{LG}) usualmente sigue una relación lineal según la expresión [15]:

$$\gamma_{LG} = \gamma_0 + \left(\frac{\Delta\delta_{LG}}{\Delta T} \right) (T - T_m) \quad (4)$$

Dónde:

γ_{LG} : Tensión interfacial líquido-gas (dina cm^{-1})

γ_0 : Tensión superficial del líquido (dina cm^{-1})

$\Delta\delta_{LG}$: Diferencia de densidad entre fase líquida y fase gaseosa (kg m^{-3})

ΔT : Diferencia de temperaturas

T: Temperatura del sistema ($^{\circ}\text{C}$)

T_m : Temperatura media ($^{\circ}\text{C}$)

En general, la tensión superficial para metales fundidos disminuye con el incremento de la temperatura, $(d\gamma_{LG}/dT) < 0$, ya que las fuerzas de cohesión disminuyen al aumentar la agitación térmica. La influencia del medio exterior se debe a que las moléculas del medio ejercen acciones atractivas sobre las moléculas situadas en la superficie del líquido, contrarrestando las acciones de las moléculas del interior del líquido.

La medida de la tensión superficial en sólidos policristalinos es compleja comparada con la medida de γ_{LG} , y en consecuencia, los datos experimentales son difícilmente fiables. Se han desarrollado modelos teóricos para predecir γ_{SG} , pero con un éxito limitado. Por otro lado, la tensión γ_{SL} no puede ser medida directamente, sólo puede predecirse con la ayuda de modelos teóricos [19]. El uso de la ecuación 5 para determinar el trabajo de adherencia (conociendo previamente γ_{LG} o midiéndolo simultáneamente con θ), es una de las prácticas más habituales para investigar la mojabilidad de sólidos por metales líquidos.

$$W_a = \gamma_{LG}(1 + \cos\theta)$$

Donde:

W_a : Mojabilidad

γ_{LG} = Tensión interfacial (dina cm^{-1})

θ = Angulo de contacto ($^{\circ}$)

1.3.5 Mojabilidad

La mojabilidad es uno de los fenómenos de superficie y representa la interacción sólido-líquido; este parámetro depende de las fuerzas intermoleculares de los materiales en contacto; la fuerza de adhesión entre el líquido y el sólido provoca que el líquido se extienda por la superficie, mientras que la de cohesión del líquido hacen que éste se abulte y tienda a evitarla. Es claro que también está muy relacionada con la capilaridad, porque algunas sustancias disueltas en el agua pueden modificar su tensión superficial y por lo tanto su mojabilidad [14].

El ángulo de contacto Θ es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido, y está determinado por la resultante de las fuerzas adhesivas y cohesivas. Como la tendencia de una gota a expandirse en una superficie plana aumenta con la disminución del ángulo de contacto, este ángulo proporciona una medida inversa de la mojabilidad [25].

Un ángulo de contacto pequeño ($< 90^\circ$) indica que la mojabilidad es muy alta, y el fluido se extenderá sobre la superficie; ángulos de contacto grandes ($> 90^\circ$) significan que la mojabilidad es baja y el fluido disminuirá el contacto con la superficie, formando una gota compacta, este efecto puede observarse en las figuras 6a, 6b y 6c. Cuantitativamente la mojabilidad se define como el producto de la tensión superficial por el ángulo de contacto, esto es:

$$W_a = \sigma \cos \theta \quad (5)$$

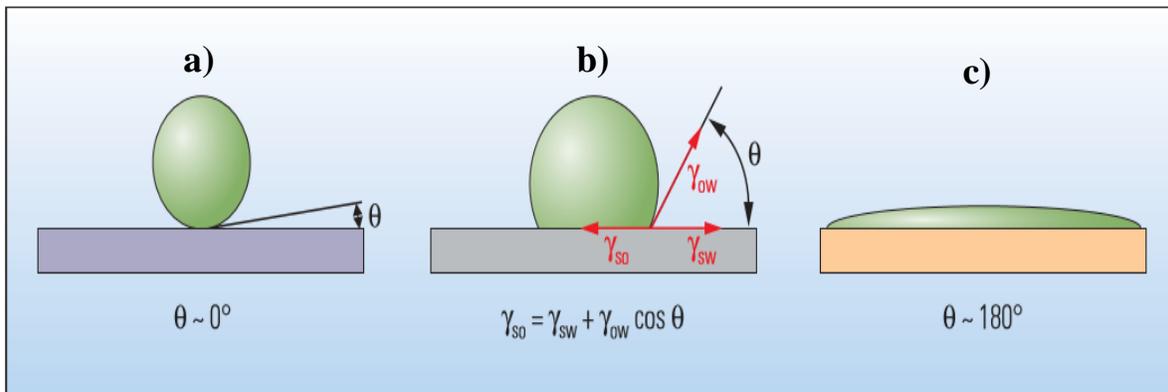


Figura 1.6 Ángulos de contacto en diferentes condiciones de mojabilidad [25].

El fenómeno de mojabilidad es de gran importancia para el flujo de aceite en un medio poroso. Se ha demostrado que si la roca se encuentra mojada por agua la permeabilidad al

aceite es muy superior al caso en que la roca se encuentre mojada por aceite, lo cual favorece la recuperación del aceite contenido en el yacimiento ^[26].

1.3.6 Capilaridad

La capilaridad es la cualidad que posee una sustancia de adsorber a otra. Sucede cuando las fuerzas intermoleculares adhesivas entre el líquido y el sólido son mayores que las fuerzas intermoleculares cohesivas del líquido. Cuando un líquido sube por un tubo capilar, es debido a la cohesión intermolecular entre sus moléculas es menor que la adhesión del líquido con el material del tubo; es decir, es un líquido que moja. El líquido sigue subiendo hasta que la tensión superficial es equilibrada por el peso del líquido que llena el tubo.

Al sumergir un tubo de vidrio capilar en agua, ésta se elevará en el tubo como se muestra en la figura 1.7, en este caso se define como presión capilar la diferencia de presiones en la interfase ^[5].

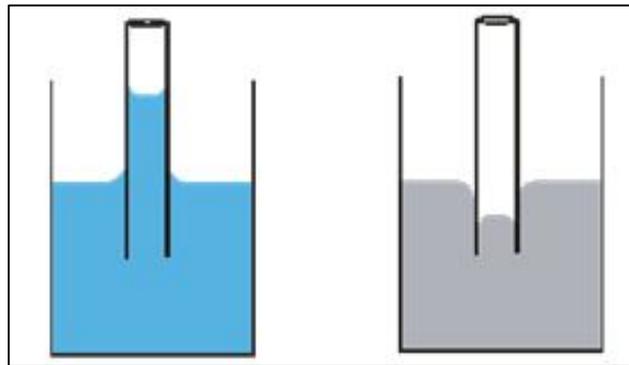


Figura 1.7 Efecto de la capilaridad ^[5].

La presión capilar será la fuerza requerida para soportar la columna de agua en el tubo, dividida entre el área del capilar, se explica con la ecuación 6:

$$P_c = \rho g h_c \quad (6)$$

Dónde:

P_c : Presión capilar ($N\ m^{-2}$)

ρ : Densidad ($kg\ m^{-3}$)

g : Aceleración de la gravedad ($9.81\ m\ s^{-2}$)

h_c : Altura de la columna (m)

1.3.7 Adsorción

La adsorción es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie sólida o líquida. Los distintos sistemas heterogéneos en los que puede tener lugar la adsorción son: sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas. Como en otros procesos de este tipo, los componentes se distribuyen selectivamente entre ambas fases.

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase impregnada se llama "adsorbente" [21]. Lo anterior se muestra en la figura 1.8.

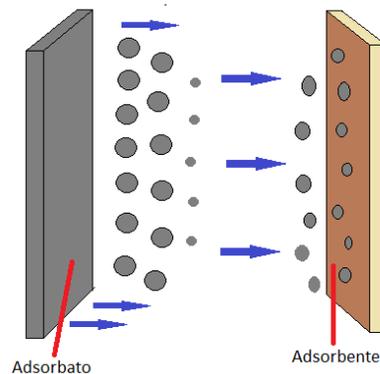


Figura 1.8 Proceso de adsorción.

1.3.7.1 Tipos de adsorción.

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según sea la atracción entre el soluto y el adsorbente, sea de tipo eléctrico, de Van der Waals (o Física) o de naturaleza química [23].

- Eléctrica: Cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción (figura 1.9).

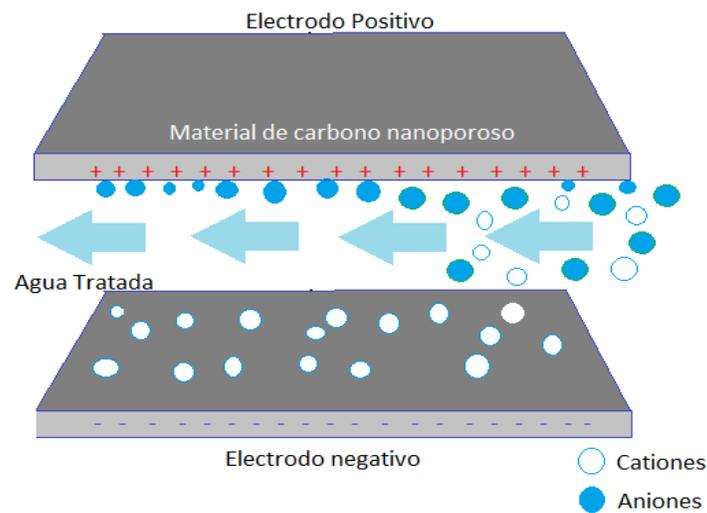


Figura 1.9 Proceso de adsorción eléctrica.

- Física: La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas. El aumento de la temperatura disminuye considerablemente la adsorción (figura 1.10).

No se produce adsorción a temperaturas superiores a la temperatura crítica del adsorbato gaseoso; si la presión del gas tiene valores cercanos a la presión de vapor de equilibrio para el adsorbato líquido, se producirá una adsorción más extensa en capas múltiples.

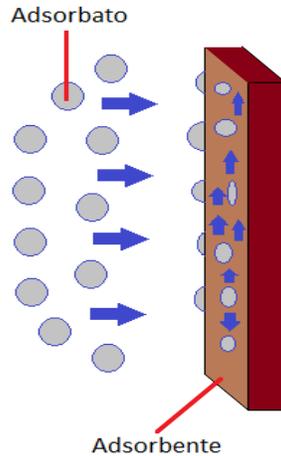


Figura 1.10 Proceso de adsorción física.

- Química: Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada [17]. (figura 1.11).

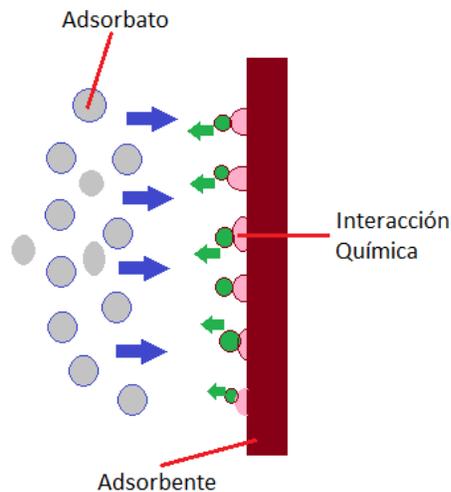


Figura 1.11 Proceso de adsorción química.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

1.4 Imbibición espontánea

La imbibición, es el proceso en donde un fluido que satura un medio capilar es desplazado por otro fluido. Ésta es espontánea, cuando el fluido desplazante penetra el medio capilar, únicamente bajo la acción de las fuerzas capilares. Las muestras de roca que imbiben únicamente agua se dice que son mojadas por agua, de igual manera, las que lo hacen con el aceite son mojadas por aceite ^[10].

La imbibición es importante en un yacimiento que produce por mecanismos de empuje de agua porque puede favorecer u obstruir el movimiento del agua, afectando el área del barrido.

Una prueba de imbibición es una comparación del potencial de imbibición del petróleo y del agua en una roca tal como se muestra en la figura 1.12. La mojabilidad de la roca es determinada por la fase que más absorbe.



Figura 1.12 Celda de imbibición espontánea ^[10].

1.4.1 Interacción roca-fluido.

La mojabilidad es muy importante en los procesos de recuperación de aceite debido al fuerte efecto que ésta ejerce en la distribución, localización y flujo de aceite y agua dentro del yacimiento durante la producción.

Generalmente, se asume que los yacimientos de aceite fueron creados por la acumulación de hidrocarburos en rocas que originalmente contenían agua, y por ello se deduce que las rocas de todos los yacimientos fueron originalmente mojadas por agua [23].

Asimismo, existen casos aislados, en los cuales después de haberse hecho pruebas, se descubrió que algunos yacimientos eran originalmente mojados por aceite. Principalmente, los asfaltenos pesados y las fracciones de resina del aceite crudo, son capaces de alterar por adsorción la mojabilidad de una caliza mojada originalmente por agua a una mojada por aceite en su superficie. Los componentes más importantes en el aceite crudo, responsables del cambio de mojabilidad, son aquellos que contienen grupos cargados como un ácido o una base.

Las rocas carbonatadas usualmente llevan carga positiva en la superficie y tienen una afinidad mayor por los componentes ácidos del aceite crudo. En el caso de las areniscas, cuya carga de superficie es negativa, se tiene una mayor atracción por los componentes básicos del aceite crudo [10]. La figura 1.13 es una representación esquemática de cómo las partes ácidas del aceite se adsorben sobre la superficie de la caliza, generando un estado más mojado por aceite.

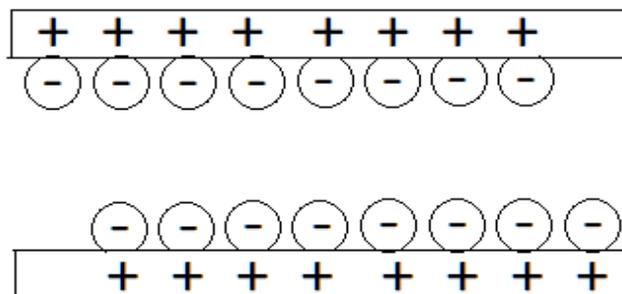


Figura 1.13 Esquema de las partes ácidas del aceite crudo sobre una superficie de roca carbonatada.

1.4.2 Surfactantes en el proceso de imbibición espontánea.

La comprensión de los mecanismos detrás de la alteración de la mojabilidad con surfactantes, puede mejorar el desempeño y aplicación del producto en operaciones de campo.

Diversos investigadores notaron que para cada tipo de roca, la efectividad de la alteración de la mojabilidad depende de la naturaleza iónica del surfactante empleado. En núcleos de calizas mojadas por aceite, Austad ^[19] observó que, surfactantes catiónicos funcionaron mejor que surfactantes aniónicos en el cambio de mojabilidad hacia un estado más mojado por agua. Pensaron que para los surfactantes catiónicos el mecanismo responsable de la alteración de la mojabilidad, en una roca carbonatada mojada por aceite, era la formación de ion-par entre las cabezas catiónicas de las moléculas de surfactante y los componentes ácidos del aceite crudo adsorbidos en la superficie de la roca carbonatada.

La formación del ión-par puede remover la capa de aceite crudo adsorbida sobre la superficie de la roca, logrando exponer la superficie de la roca carbonatada originalmente mojada por agua. En cambio, las moléculas de los surfactantes aniónicos, forman una capa en la superficie de la roca carbonatada a través de la interacción hidrofóbica de las colas del surfactante en la superficie. La capa de surfactantes adsorbidos con los grupos de cabezas hidrofílicas, cubriendo la roca originalmente mojada por aceite, pueden cambiar la mojabilidad del medio poroso a uno más mojado por agua. En este caso, las interacciones hidrofóbicas son mucho más débiles que las interacciones ión-par, explicando por qué los surfactantes catiónicos funcionan mejor que los aniónicos en la alteración de mojabilidad en rocas carbonatadas hacia un estado más mojado por agua. Esas pruebas e hipótesis, fueron el comienzo de un estudio que otros investigadores culminaron en un estudio de la mecánica de la alteración de la mojabilidad con surfactantes ^[19].

1.4.3 Cambio de mojabilidad por el ión-par.

La formación del ión-par es influenciado principalmente por interacciones electrostáticas entre las cabezas hidrofílicas de los surfactantes y estabilizada por interacciones de las secciones hidrofóbicas de la molécula de surfactante. Como se muestra en la figura 1.14, la formación de iones-par remueve los componentes del aceite crudo adsorbido sobre la superficie de la roca, dando lugar a la cara originalmente mojada por agua ^[23].

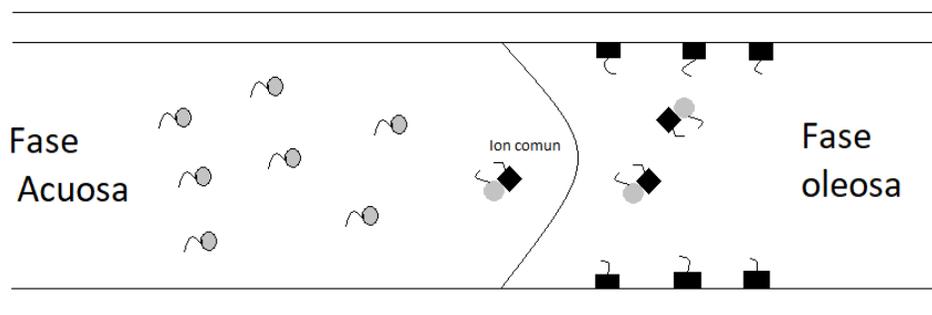
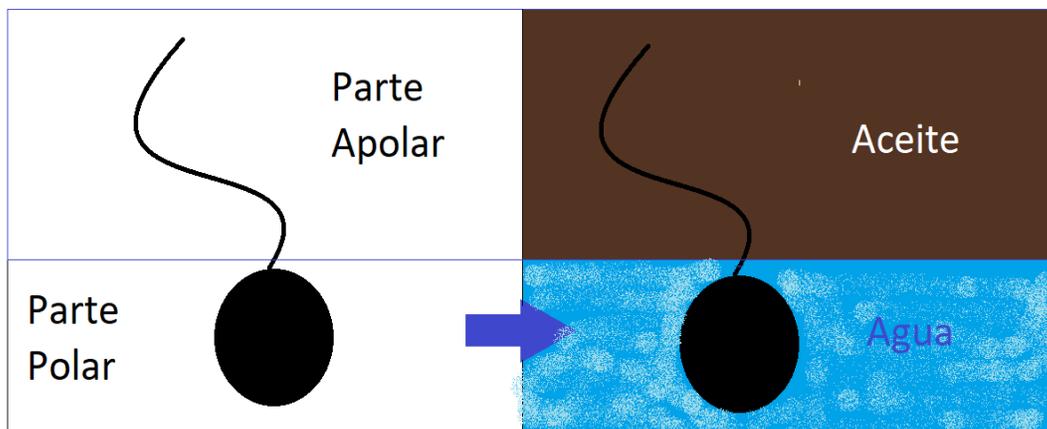


Figura 1.14 Modelo esquemático del cambio de mojabilidad con la aplicación de surfactantes.

Los iones-par formados durante el proceso no son solubles en agua, y por ello se mueven rápidamente dentro de la fase agua/aceite hacia la fase aceite, dejando las moléculas de surfactante libres en la fase agua para asociarse con los componentes del aceite adsorbidos en la superficie de la roca (figura 1.14). De esta manera, el surfactante cambia satisfactoriamente la mojabilidad de la superficie de la roca a un estado más mojado por agua.

1.5 Surfactantes

También llamados agentes tensoactivos, son moléculas que poseen una doble afinidad química debido a su estructura de tipo polar-apolar. Un surfactante o agente superficialmente activo es una especie química que es activa en la interfase entre dos fases, como un detergente, que es activo en la interfase entre las fases hidrófila e hidrófoba. El detergente se acumula en la interfase y modifica la tensión superficial. La tensión superficial disminuye cuando un soluto se acumula en la interfase, siendo el soluto en este caso el agente tensoactivo ^[21]. Su representación clásica se indica en la Figura 1.15.



1.15 Representación de una molécula surfactante.

La parte polar o hidrofílica es un grupo funcional iónico o no iónico generalmente constituida por heteroátomos como oxígeno, azufre, nitrógeno y fósforo, que permiten un alto grado de solubilidad en solventes polares, particularmente en agua. La parte apolar o lipofílica generalmente es una cadena hidrocarbonada de tipo alquil o alquilbenceno con presencia en ciertos casos de átomos de un halógeno u oxígeno, la cual es soluble en solventes orgánicos no polares, particularmente hidrocarburos, aceites y grasas. Debido a esta dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante tiene tendencia a migrar a una interfase o una superficie con la finalidad de satisfacer sus dos tipos de afinidad. Sin embargo, no todas las sustancias anfifílicas poseen esta propiedad ^[14].

1.5.1 Clasificación de los surfactantes

Debido a que la acción de los surfactantes depende principalmente de fuerzas electrostáticas, éstos se clasifican de acuerdo a la naturaleza iónica del grupo soluble en agua. Los surfactantes se dividen en: aniónicos, catiónicos, no iónicos y zwitteriónicos (anfotéricos). La tabla 1.3 muestra su clasificación incluyendo su descripción esquemática, las características de carga del grupo soluble en agua, los grupos químicos más importantes y sus usos principales.

La naturaleza iónica del grupo soluble en agua, se usa para clasificar los surfactantes en cuatro clases:

Tabla 1.3 Clasificación de Surfactantes.

Clasificación	Descripción	Carga del grupo soluble en agua	Grupos Químicos	Usos
Aniónicos	M ⁺ +	Negativa	Sulfonatos Sulfatos Fosfatos Fosfonatos	No emulsificantes, Retardadores, Limpiadores
Catiónicos	X ⁻ -	Positiva	Grupos aminos	No emulsificantes, Inhibidores de corrosión
No iónicos	:X ⁻ R:	Sin Carga	Alcoholes Alquilfenoles Esteres Eteres Amidas Etileno	No emulsificantes, Espumantes, Inhibidores de corrosión.
Zwitteriónicos	M ⁺ X ⁻	Posee ambas cargas	Dodedil amino ácido propionico	Inhibidores de corrosión

Los surfactantes aniónicos se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un grupo alquílico. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc. La producción de los surfactantes aniónicos representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo. FIRP 303

Los surfactantes no iónicos están en el segundo rango por orden de importancia con un poco menos del 40% del total. En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éster, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad.

Los surfactantes catiónicos se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. La fabricación de estos surfactantes es mucho más cara que la de los anteriores y es por esta razón que no se les utilizan salvo en caso de aplicación particular, como cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas o de su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa.

Esta última propiedad hace que sean excelentes agentes antiestáticos, hidrofobantes, así como inhibidores de corrosión ^[24], y puedan ser utilizados tanto en productos industriales como para uso doméstico.

La combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico producen un surfactante llamado anfótero o zwitteriónico, como por ejemplo los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos; ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónico a pH ácido y de tipo aniónico a pH alto. Los anfóteros son en general tan caros como los catiónicos y por esta razón su utilización se reduce a aplicaciones particulares.

1.5.2 Propiedades de los surfactantes.

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales que permiten explicar las características de su utilización: actividad superficial o interfacial/ adsorción y asociación micelar.

1.5.1.1 Actividad superficial o interfacial y adsorción

Cuando un surfactante está presente a baja concentración en un sistema, tiene la propiedad de adsorberse en la superficie (líquido-gas) o en la cara interfacial (líquido-líquido) del sistema. Este fenómeno, que es debido a sus características anfífilas, provoca una disminución notable de la energía libre superficial o interfacial.

La energía libre de la molécula en la cara interfacial es inferior a la de la molécula solubilizada en la fase acuosa, por tanto la transferencia desde el seno de la fase hacia la cara interfacial, llamada adsorción, se realiza de manera espontánea.

La disminución de la tensión interfacial provocada por la adsorción del surfactante, favorece la deformación y la ruptura de la cara interfacial, la formación de sistemas dispersos como las emulsiones y las espumas, la movilización del petróleo residual en pozos, entre otros ^[26].

1.5.1.2 Micelas y asociación micelar.

En soluciones diluidas, el surfactante se encuentra en el seno del líquido bajo la forma de solución molecular. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (CMC), la fase acuosa se satura y la adición de más moléculas de surfactante provoca la formación de agregados de tipo coloidal llamadas micelas ^[21].

Estos agregados pueden reunir entre decenas y centenas de moléculas, y su dimensión y estructura dependen de la estructura y del ambiente fisicoquímico del surfactante. La tendencia liofóbica de una parte de la molécula surfactante es el principal promotor de la formación de las micelas, en las cuales el surfactante alcanza una posición favorable para satisfacer su doble afinidad.

Generalmente se presenta a una micela como una entidad estática, sin embargo, las micelas son agregados moleculares en equilibrio dinámico con las moléculas de surfactante dispersas en el disolvente ^[19]. De hecho se puede citar que ocurren dos procesos básicos: i) intercambio de las micelas con las moléculas de surfactante en el disolvente y con otras micelas, que ocurre en microsegundos o milisegundos, y ii) la renovación real de una micela completa por este proceso (de milisegundos a segundos).

Cuando el medio continuo está formado por una sustancia no polar (denominado genéricamente aceite, aunque su estructura química no corresponda a este nombre), se forman las llamadas micelas inversas. Ahora, las cabezas polares están orientadas hacia el interior de la micela y están en contacto con agua o alguna otra sustancia polar, mientras que las colas hidrocarbonadas se dirigen hacia el exterior de la micela (en contacto con el

disolvente apolar), como se muestra en la figura 1.16. Estos sistemas son mucho más complejos que los formados por las micelas normales; tienen valores propios para la CMC y número de agregación, aunque su tamaño y forma es similar al de las micelas normales.

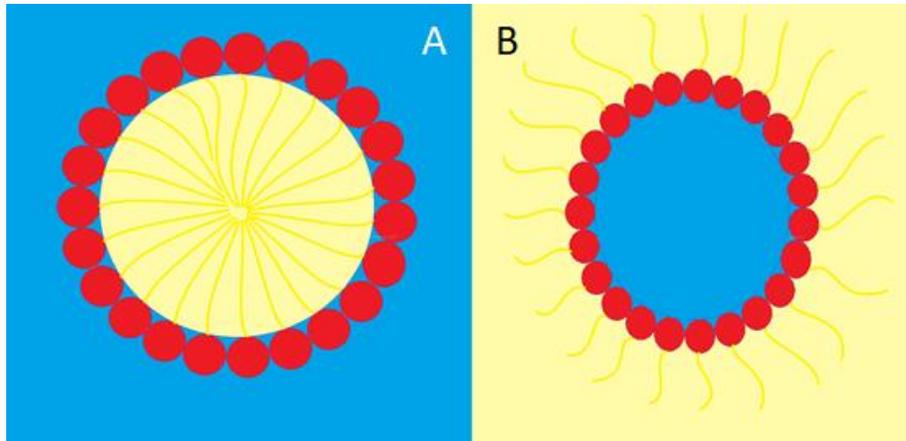


Figura 1.16 Tipos de micela: A) micela normal, B) micela inversa

El tamaño de una micela esférica está determinado por el equilibrio entre las fuerzas de atracción entre las colas hidrocarbonadas entre sí (realmente se debe a que las moléculas de agua tienden a expulsar a las moléculas hidrofóbicas de su contacto) y las fuerzas de repulsión electrostática de las cabezas polares (ayudada por efectos estéricos y de hidratación). Mediante estudios de difracción de neutrones a ángulo pequeño se ha determinado la estructura de una micela esférica: el núcleo es hidrocarbonado, los grupos polares junto con algunos contraiones (iones de carga opuesta al de la cabeza polar del surfactante) constituyen la capa iónica de Stern con un espesor de 0.2 a 0.4 nm y una capa difusa de Gouy-Chapman, mostrado en la figura 1.17.

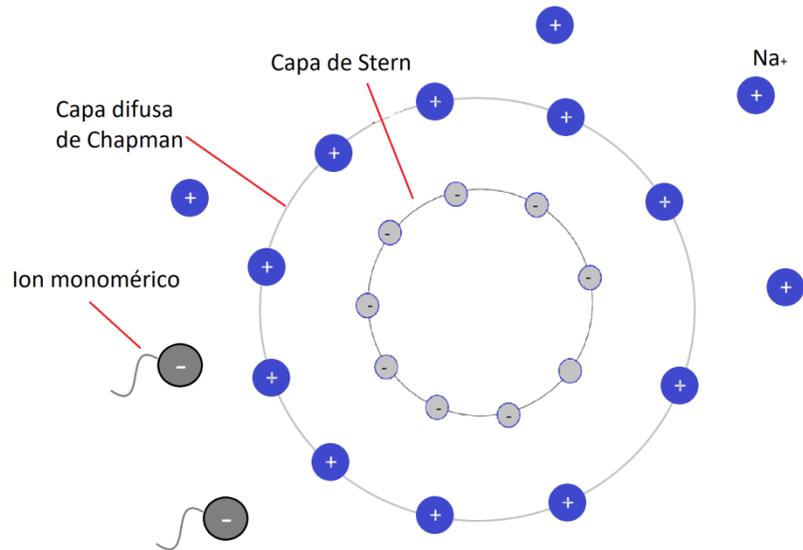


Figura 1.17 Comportamiento estático micelar.

A concentraciones de surfactante ligeramente mayores que la CMC las micelas son esféricas; al aumentar la concentración, ciertas propiedades de la disolución indican un cambio en la estructura de los agregados micelares. Esto se debe probablemente a interacciones entre las micelas. Incrementando la concentración, las micelas adoptan formas cilíndricas o lamelares, o en algunos casos de discos. A concentraciones superiores, pueden ocurrir transiciones de fase de solución micelar a cristales líquidos.

Algunas de las características que hacen atractivas a las micelas para aplicaciones analíticas son la existencia de la capa iónica de Stern (en micelas iónicas), la orientación anisotrópica (o grado de ordenamiento) del núcleo de la micela, el ordenamiento de la interfaz micelar debido a la carga y a las interacciones con el disolvente, y a la diferencia de polaridad entre el disolvente y el interior micelar.

Muchas propiedades físicas de las soluciones de surfactante (conductividad, tensión superficial, densidad, etc.) cambian de manera notable en la CMC. Comúnmente la CMC se obtiene por la intersección de dos curvas que representan una propiedad física determinada de la solución: una curva representa la propiedad física a concentraciones inferiores a la CMC y la otra representa la propiedad física a concentraciones superiores ^[10].

1.6 Emulsiones

Las emulsiones son sistemas dispersos constituidos por dos líquidos inmiscibles en los cuales la fase en suspensión (fase interna o dispersa) se encuentra en forma de pequeñas gotas contenida en la fase externa (fase continua o dispersante), como se muestra en la figura 1.18. La estructura de las emulsiones está estabilizada por un agente surfactante llamado emulsionante. Por definición, una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable y tarde o temprano debe separarse en sus dos fases ^[19].



Figura 1.18. Micrografía de una emulsión W/O.

La noción de estabilidad es por supuesto relativa, pero se refiere a una casi ausencia de cambio durante un período de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años.

Las cantidades relativas de fase dispersa y fase continua (referidas también como fase interna y fase externa) influyen notablemente sobre las propiedades. Por debajo de 20% de fase interna se habla de una emulsión de bajo contenido de fase interna. En tales emulsiones se puede considerar que hay poca interacción de las gotas entre sí.

1.6.1. Tipos de emulsiones.

En la mayoría de los casos en los cuales se hace una emulsión con dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase aceite u orgánica. Se usan las abreviaturas O para el aceite y W para el agua, siguiendo la nomenclatura anglosajona. Las emulsiones se clasifican ^[26]:

- Aceite en agua (O/W). Esta emulsión contiene gotas de aceite dispersadas en agua, es la emulsión normal para todas las aplicaciones con excepción de la producción de petróleo, en la cual se denomina emulsión inversa.
- Agua en aceite (W/O). En esta emulsión la fase dispersa es el agua mientras que la continua es el aceite, esta es la emulsión normal en la industria petrolera y la inversa para todas las demás aplicaciones.
- Agua en aceite en agua (W/O/W). Cuando las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior gotitas de agua, se dice que se tiene una emulsión múltiple del tipo W/O/W. Las emulsiones múltiples se encuentran en forma espontánea en ciertas circunstancias, o pueden prepararse al propósito.
- Aceite en agua en aceite (O/W/O). Este tipo de emulsión no se encuentra con frecuencia y está constituida por una fase continua de aceite con gotas dispersas de agua en su interior, las cuales a su vez contienen pequeñísimas gotas de la fase aceitosa.

1.6.2. Formación de emulsiones de agua en petróleo.

Durante las operaciones de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo y agua se desplazan en el medio poroso a una velocidad del orden de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión. Sin embargo, al pasar por todo el aparataje de producción durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas codos, restricciones, etc.) se produce la agitación suficiente para que el agua se disperse en el petróleo en forma de emulsión W/O estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo (asfáltenos y resinas) y por sólidos.

Existen tres requisitos esenciales para formar una emulsión:

- Dos líquidos inmiscibles, como el agua y el aceite.
- Suficiente agitación para dispersar uno de los líquidos en pequeñas gotas en el otro.
- Un agente emulsionante para estabilizar las gotas dispersas en la fase continua.

En los campos petroleros las emulsiones se conocen como emulsiones directas (agua en aceite, W/O) y emulsiones indirectas (aceite en agua, O/W). Otra terminología en la industria petrolera es clasificar las emulsiones directas producidas como duras y suaves. Por definición una emulsión dura es muy estable y difícil de romper, principalmente porque las gotas dispersas son muy pequeñas. Por otro lado, una emulsión suave es inestable y fácil de romper. En otras palabras, cuando un gran número de gotas de agua de gran diámetro están presentes, ellas a menudo se separan fácilmente por la fuerza gravitacional. El agua que se separa en menos de cinco minutos es llamada agua libre.

La mejor forma de deshidratar es evitar que se produzca la emulsión o por lo menos reducir al máximo las condiciones que favorezcan el emulsionado.

En pozos fluyentes, una agitación considerable es generalmente causada por el gas disuelto saliendo de la solución (el gas se desorbe) conforme decrece la presión. Este gas también causa turbulencia cuando fluye junto con la mezcla bifásica agua-aceite a través de accesorios y restricciones en la tubería de producción; pasa por supuesto lo mismo cuando se utiliza el levantamiento con gas. Esta turbulencia puede ser reducida, pero no eliminada, instalando un estrangulador de fondo. Este estrangulador reduce la estabilidad de la emulsión por las siguientes causas:

- Hay menos presión diferencial.
- La temperatura de fondo de pozo es considerablemente más alta que la temperatura en la superficie.
- Hay flujo laminar para una gran distancia corriente abajo del estrangulador de fondo y por lo tanto, menos turbulencia.

Actualmente, el 90% de las técnicas utilizadas para la extracción de petróleo crudo generan o agravan los problemas de emulsionado. Los químicos usados en las fracturas de la

formación, estimulaciones de pozos, inhibición de corrosión, etc., frecuentemente causan severos problemas de emulsión, por lo que existen métodos para romperlas, tales como el calentamiento, aditivos químicos, tratamiento eléctrico y asentamiento. En los casos de bajo contenido de agua (< 10%) resulta ventajoso añadir agua en fondo de pozo antes que se produzca la emulsión porque así la emulsión formada será menos estable (el tamaño de gotas aumenta y se favorece la coalescencia ^[22]).

1.6.3. Agentes emulsionantes.

Los agentes emulsionantes son numerosos y pueden ser clasificados:

- Compuestos naturales surfactantes, tales como asfaltenos y resinas conteniendo ácidos orgánicos y bases, ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos, compuestos de azufre, fenoles, cresoles y otros surfactantes naturales de alto peso molecular.
- Sólidos finamente divididos, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación, fluidos para estimulación, incrustaciones minerales, productos de la corrosión (por ejemplo: sulfuro de hierro, óxidos), parafinas, asfaltenos precipitados. Los fluidos para estimulación de pozos pueden contribuir a formar emulsiones muy estables.
- Químicos de producción añadidos, tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, surfactantes y agentes humectantes.

Estos agentes pueden adsorberse en la interfase de la gota de agua y formar una película rígida que resulta en una alta estabilidad de la emulsión W/O formada, lo cual ocurre en menos de tres días. Es por eso, que la emulsión debe tratarse lo más pronto posible con diferentes agentes tales como: química deshidratante, calor, sedimentación por centrifugación o electrocoalescencia ^[26].

1.6.4. Estabilidad de una emulsión.

La película interfacial formada estabiliza la emulsión debido a que:

- Aumenta la tensión interfacial. Por lo general, para emulsiones de crudo la tensión interfacial se encuentra en el intervalo de 30 a 36 mN m⁻¹. Así mismo, la presencia de sales aumenta la tensión interfacial.
- Forma una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas.
- Si el surfactante o partícula adsorbida en la interfase es polar, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas de otras.

Otro mecanismo de estabilización ocurre cuando los emulsionantes son partículas sólidas muy finas. Para ser agentes emulsionantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las gotas suspendidas y deben ser mojadas por el aceite y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se colectan en la superficie de la gota y forman una barrera física. Algunos de estos sólidos son el sulfuro de hierro y la arcilla ^[14].

1.6.5. Propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión.

La estabilidad y rompimiento de una emulsión depende de varios factores:

- Tensión interfacial. Una reducción de la tensión interfacial no aumenta la estabilidad de la emulsión. Se ha encontrado que los sistemas de tensión ultrabaja producen emulsiones inestables.
- Viscosidad de la fase externa. Una viscosidad alta en la fase externa disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad de la emulsión. Una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y estabiliza la emulsión. Este efecto puede ser minimizado calentando la emulsión.
- Tamaño de la gota. Gotas muy pequeñas menores de 10 μm generalmente producen emulsiones más estables. Una amplia distribución de tamaños de partículas resulta en general en una emulsión menos estable.

- Relación de volumen de fases. Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gotas y el área interfacial. La distancia de separación se reduce y esto aumenta la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión.
- Temperatura. Usualmente, la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión.
- pH. La adición de ácidos o bases inorgánicos cambia radicalmente la formación de películas de asfaltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua-aceite.
- Envejecimiento de la interfase. A medida que la interfase envejece la adsorción de los surfactantes se completa y debido a las interacciones laterales entre las moléculas aumenta la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 o 4 horas. Esta película o piel alrededor de la gota llega a ser más gruesa, más fuerte y más dura. Además la cantidad de agentes emulsionantes se incrementa por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias.
- Salinidad de la salmuera. La salinidad de la salmuera es un factor importante en la formación de emulsiones estables. Agua fresca o salmuera con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, altas concentraciones de sal tienden a reducirla.
- Tipo de aceite. Los crudos de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos pueden influenciar la estabilidad de la emulsión. En otras palabras, el tipo de crudo determina la cantidad y tipo de emulsionantes naturales.
- Diferencia de densidad. La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia en densidades entre la gota y la fase continua. Aumentando la diferencia de densidad por incremento de la temperatura se logra aumentar la velocidad de sedimentación de las gotas y por ende, se acelera la coalescencia.

Capítulo II

Metodología

La metodología usada en este proyecto se ilustra en la figura 2.1, la cual abarca desde la preparación de las rocas carbonatadas hasta las pruebas de dispersión de luz dinámica y potencial zeta con las cuales se concluyó este trabajo.

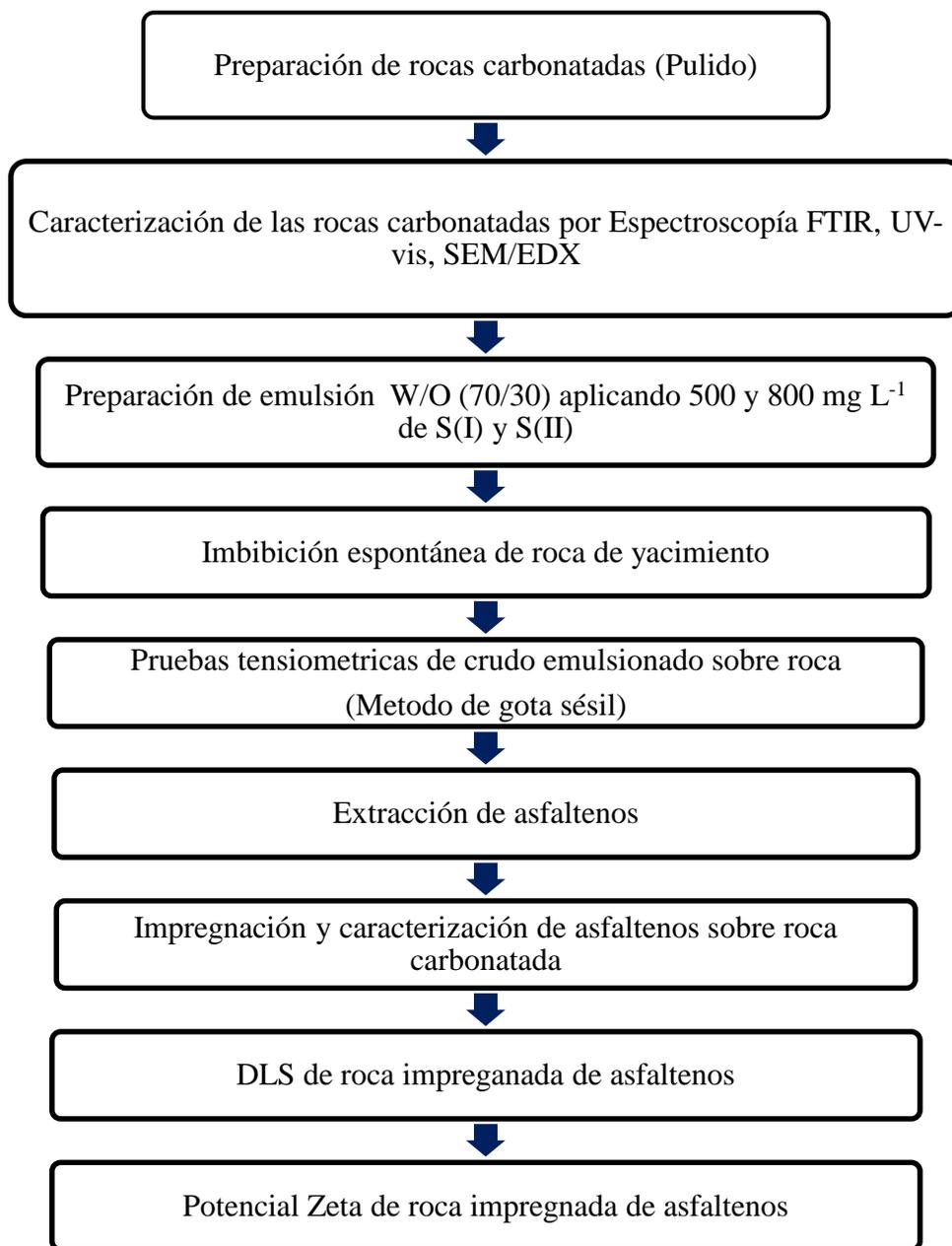


Figura 2.1. Diagrama de la metodología seguida en el desarrollo del proyecto.

2.1 Reactivos utilizados en el proyecto

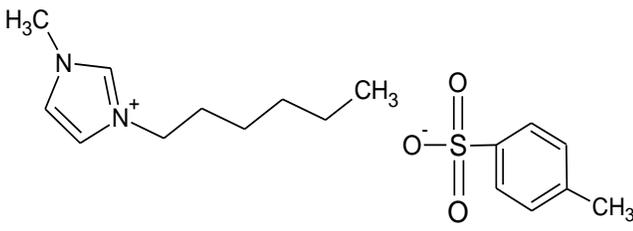
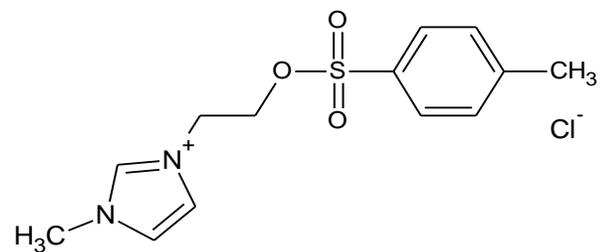
En la tabla 2.1 se enlistan los reactivos utilizados en el desarrollo del proyecto.

Tabla 2.1 Reactivos empleados en el proyecto.

Reactivo	Pureza	Marca	CAS
Acetona	99.9%	Sigma-Aldrich	67-64-1
Heptano	95%	Sigma-Aldrich	142-82-5
Tolueno	99.9%	Sigma-Aldrich	108-99-3
Ciclohexano	99%	Sigma-Aldrich	110-82-7
Nitrato de sodio	99%	Sigma-Aldrich	7631-99-4
Cloruro de Sodio	99%	Sigma-Aldrich	7647-14-5
Carbonato de calcio	99%	Sigma-Aldrich	471-34-1
Sulfato de Magnesio	99.5%	Sigma-Aldrich	7487-88-9
Agua desionizada	99.5%	Sigma-Aldrich	7732-18-5

En la tabla 2.2 se muestran la nomenclatura de los surfactantes empleados en la experimentación, los cuales son de naturaleza catiónica, debido a la propiedad de absorberse sobre sustratos cargados negativamente.

Tabla 2.2 Surfactantes utilizados en la experimentación.

Clave	Nombre surfactante	Estructura
S1	P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio [1M3HIMPTSO ₃]	
S2	Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio [1M3EPTSO ₃ IMCl]	

2.2 Sistemas de estudio

--	--	--

2.2.1 Agua congénita

Se obtuvo una muestra de agua congénita del petróleo Aguacate 72, la cual fue proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo. Dicha muestra fue caracterizada por Espectroscopía de infrarrojo de Fourier con la finalidad de conocer los grupos funcionales presentes en la misma.

2.2.1 Salmuera

Se preparó a partir de una mezcla de 3 sales características de cualquier salmuera natural en la siguiente proporción: 30% de carbonato de calcio (CaCO_3), 50% de cloruro de sodio (NaCl) y 20% de sulfato de magnesio (MgSO_4). Tomando como referencia 100 mL, se pesó 1 gramo de mezcla de sales y se diluyó en agua desionizada, posteriormente se realizaron diluciones hasta obtener una concentración de 100 mg L^{-1} .

2.2.2 Extracción de asfaltenos.

Se pesaron 10 g. de crudo y se disolvieron en 40 mL de heptano, posteriormente se aplicó agitación mecánica durante 24 horas. Tras este periodo, se dejó en reposo el sistema durante 24 horas. Finalmente, la solución se filtró aplicando vacío y exceso de heptano, para arrastrar los restos de compuestos no asfálticos contenidos en el producto.

2.2.3 Impregnación de asfaltenos en roca carbonatada.

Se preparó una muestra con la siguiente proporción: 1.5 g de asfaltenos (30%) y 3.5 g. de roca carbonatada (70%), los cuales fueron agregados a 50 mL de Ciclohexano contenidos en un matraz, como se muestra en la figura 2.2. Se realizó agitación mecánica durante 24 horas, posteriormente se realizó una filtración a vacío. El producto obtenido se secó en una estufa a 100°C , con un tiempo de secado de 24 horas.

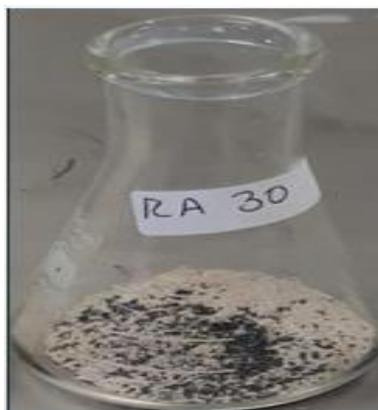


Figura 2.2 Muestra de roca carbonatada y asfaltenos.

2.3 Diseño de experimentos

Se prepararon emulsiones con una proporción de 70/30 (W/O, donde W corresponde al agua, siendo en nuestro caso de estudio agua congénita ó salmuera, y O corresponde al crudo), utilizando crudo Aguacate del pozo 72, manejando 10 g totales de muestra, los cuales fueron depositados en recipientes de plástico de 20 mL, además de ser sometidas a agitación continua con una espátula por 20 minutos con el fin de formar la emulsión.

El petróleo utilizado en el proyecto tiene las siguientes características:

- Densidad: 0.9696 g cm^{-3}
- 14.40 grados API.
- 21.66% Saturados, 30.57% Aromáticos, 24.35% Resinas y 23.41% Asfaltenos.

El diseño experimental es presentado en la tabla 2.3, se trabajó con 2 diferentes surfactantes (S2 y S3) y estos se agregaron a las diferentes emulsiones W/O, usando concentraciones de 500 mg L^{-1} y 800 mg L^{-1} , realizándose micrografías de las emulsiones antes y después de agregar el surfactante, posteriormente se realizó el análisis tensiométrico de cada emulsión, finalizando con el estudio dispersivo de los asfaltenos por Dispersión de Luz dinámica (DLS) y Potencial Zeta.

Tabla 2.3 Diseño de experimentos

Experimento	Q1	O1	Sx	C(mg L ⁻¹)
Roca	Agua Congénita	Crudo	S1	500
				800
			S2	500
				800
		Crudo (70/30)	S1	500
				800
			S2	500
				800
	Salmuera Artificial	Crudo	S1	500
				800
			S2	500
				800
		Crudo (70/30)	S1	500
				800
			S2	500
				800
Experimento	Q1	O1	Sx	C(ppm)
Roca Impregnada	Agua Congénita	Crudo	S1	500
				800
			S2	500
				800
		Crudo (70/30)	S1	500
				800
			S2	500
				800
	Salmuera Artificial	Crudo	S1	500
				800
			S2	500
				800
		Crudo (70/30)	S1	500
				800
			S2	500
				800

2.4 Técnicas de caracterización.

2.4.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Las técnicas espectroscópicas, se fundamentan en la interacción de la materia con la radiación. Esta interacción provoca procesos como la absorción o la difusión (scattering). Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia. En general, este cambio se manifiesta como una variación en la energía traslacional de la molécula, y como una modificación en su estado electrónico vibracional o rotacional. Como las energías asociadas a cada uno de estos cambios son muy diferentes, cada uno de estos procesos se puede tratar de manera independiente. Exceptuando los cambios traslacionales, los estados energéticos de las moléculas están cuantizados, consecuentemente, los procesos de absorción y emisión sólo pueden darse a determinadas frecuencias de los fotones. Para cada molécula dada, su espectro de adsorción/emisión constituye una "huella" de la misma. Las absorciones que se producen en la región espectral del infrarrojo involucran energías mucho más pequeñas comparadas con las energías de absorción relacionadas con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible).

Sin embargo no todas las vibraciones y/o rotaciones producen una absorción de radiación incidente. Sólo los modos vibracionales y rotacionales de moléculas con momento bipolar diferente de cero, o bien aquellos modos que induzcan un momento diferente de cero en la molécula, son activos al infrarrojo. Para que exista un espectro rotacional activo en el infrarrojo se requiere que la molécula sea polar, mientras que para tener un espectro vibracional activo en el infrarrojo basta que el movimiento vibracional de los átomos de la molécula induzca un momento bipolar no nulo ^[28].

En un interferómetro Michelson el haz de radiación que viene de la fuente se divide mediante un espejo semipermeable (beamsplitter) en dos haces parciales que se reflejan en sendos espejos, uno fijo y otro móvil, vuelven al beamsplitter y se recombinan en interferencia. Un desplazamiento del espejo móvil cambia el camino óptico en ese brazo del interferómetro,

introduciendo una diferencia de fase entre los haces y por tanto un cambio en la amplitud de la interferencia. La intensidad de señal que llega al detector tras atravesar la muestra, representada como función de la diferencia en la trayectoria de ambos haces (retardo) es lo que se llama interferograma. Con una radiación monocromática se obtiene una señal coseno, que en el caso de caminos ópticos idénticos en ambos brazos proporciona una interferencia constructiva sin diferencia de fase entre los haces y por tanto una intensidad máxima. El resultado es un interferograma (intensidad en función del tiempo) la cual se convierte vía un algoritmo matemático (transformada de Fourier) en un diagrama de Intensidad en función de la frecuencia (espectro).

Se utilizó el Espectrofotómetro FTIR de. marca Perkin Elmer Spectrum One, donde se analizó la roca carbonatada de yacimiento. Para la identificación de los grupos funcionales se trabajó con un intervalo espectral de 4000 a 380 cm^{-1} , utilizando 12 barridos.

2.4.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis)

El espectro Ultravioleta y Visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula. En contraste la absorción de energía en la región Infrarroja estimulan la molécula completa y causa cambios vibracionales y rotacionales en esta lo cual caracteriza la entidad estructural de dicha molécula. Los grupos de átomos que dan origen a la absorción en el UV cercano o UV de cuarzo, se conocen como grupos cromóforos. La mayoría de los grupos insaturados y heteroatómicos que tienen pares de electrones no compartidos, son cromóforos potenciales y estos grupos son la base de la elucidación de grupos estructurales en las moléculas activas en el UV cercano.

Cuando dos átomos forman un enlace químico, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se combinan para formar dos orbitales moleculares, uno de baja energía que es el orbital enlazante y otro de energía mayor, que es el orbital antienlazante. Los enlaces covalentes que se originan entre los orbitales de dos átomos que se enlazan químicamente pueden ser de dos tipos y se conocen como enlaces σ y enlaces π .

Al efectuarse dicho enlace covalente se forman simultáneamente orbitales antienlazantes: σ^* en el caso de un orbital molecular enlazante σ y π^* en el caso de un orbital molecular enlazante p. La absorción de energía radiante en el Ultravioleta o Visible por los electrones σ ó π resulta en la excitación de éstos, los cuales pasan a ocupar alguno de los orbitales antienlazantes. La absorción de radiación Ultravioleta o Visible es capaz de efectuar dichas transiciones.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible, para una determinada sustancia, puede hacerse un gráfico estándar del coeficiente de extinción (ϵ) frente a la longitud de onda (λ). Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-Vis no es, sin embargo, una prueba específica para ningún compuesto determinado. La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos, y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos, así como las variaciones de ancho de banda ^[29]

Se utilizó el Espectrofotómetro UV-vis de marca Cintral 303 GBC, en donde se analizaron los compuestos sintetizados. Para la identificación de los grupos funcionales se trabajó con una celda de 10 mm. de espesor en un intervalo espectral de 800 a 200 nm. Se preparó una solución de roca carbonatada en ciclohexano a una concentración de 100 mg L⁻¹, así como soluciones de roca impregnada de crudo en ciclohexano a diferentes concentraciones (100, 50, 30, 20, 10, 5, 3 y 1 mg L⁻¹).

2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión por Rayos X (SEM/EDX).

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), es una técnica que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad

de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Ésta técnica brinda información topográfica sobre la superficie de material analizado y el análisis EDX proporciona información sobre su composición química ^[30].

Esta técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de los electrones retrodispersados muestra una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X presenta los espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

2.5 Imbibición espontánea.

La imbibición espontánea de la fase mojante sobre la superficie de una roca consiste en la absorción de la misma en su superficie tan pronto como existe contacto entre dicha fase y el sólido, sin requerirse de la acción de un trabajo externo para realizarse, lo cual también se conoce como la succión capilar de esta fase en el medio poroso; es decir, es un proceso que consiste en el ingreso de la fase mojante en los poros de la roca por efecto de las fuerzas capilares ^[10].

En este proceso se utiliza una Celda de Amott, el cual es un contenedor cilíndrico concéntrico de vidrio, en cuya parte central se colocan el material que será saturado por la fase mojante y en la capucha externa se introduce líquido refrigerante para mantener la temperatura constante dentro de la celda.

Para la experimentación se utilizaron 3 rocas carbonatadas que fueron introducidas en una celda de Amott de 500 mL. Posteriormente se llenó la parte interna de la celda con petróleo crudo y la capucha externa con refrigerante. La celda se colocó en un baño de aceite a 65°C, durante 7 días. En la figura 2.3, se observa el montaje del equipo para el proceso de imbibición.



Figura 2.3 Celda de Amott empleada en el proceso de imbibición.

2.6 Análisis tensiométrico de crudo emulsionado sobre roca (Método de gota sésil)

Este método experimental es usado para determinar el ángulo de contacto existente en un sistema bifásico. Consiste en la colocación de una gota sobre una superficie sólida, posteriormente el equipo realiza el cálculo de parámetros propios de la gota como: radio y diámetro, los cuales son fundamentales sustituidos en las ecuaciones de tensión superficial [10].

Para la experimentación se emplearon 8 rocas carbonatadas de yacimiento, las cuales fueron previamente pulidas para generar una superficie lisa, obsérvese la figura 2.4. Posteriormente se colocó la emulsión preparada en la jeringa para estudio tensiométrico; por acción gravitacional, el fluido descendió, provocando la formación de una gota la cual se fija en la roca. La cámara del tensiómetro detecta el ángulo y la forma de la gota, así como su deformación con el paso del tiempo.



Figura 2.4. Roca carbonatada previamente pulida.

Así mismo, se realizó la medición del ángulo de contacto para las rocas imbibidas en crudo (figura 2.5), sólo difiriendo en la fase mojante, la cual se trataba en un primer experimento de la salmuera o del agua congénita y posteriormente se adicionaron los dos surfactantes a 500 y 800 mg L⁻¹.



Figura 2.5 Roca carbonatada imbibida de petróleo.

Se utilizó un tensiómetro de la marca Attension, modelo Theta Lite 101 (figura 2.6), en donde se analizaron los sistemas de estudio mencionados anteriormente empleando el método de gota sésil.



Figura 2.6 Tensiómetro Attension, Theta Lite 101.

2.7 Dispersión de luz dinámica.

La dispersión de luz dinámica (DLS), a la que a veces se hace referencia como dispersión de luz cuasi elástica (QELS), es una técnica no invasiva y bien establecida para medir el tamaño y distribución de tamaño de moléculas, partículas y agregados típicamente en la región submicrométrica, y con la última tecnología, inferiores a 1 μm .

Las aplicaciones típicas de la dispersión de luz dinámica son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades ^[31]. Con el análisis de estas fluctuaciones en la intensidad se obtiene la velocidad del movimiento Browniano, y por lo tanto del tamaño de partícula mediante la relación de Stokes-Einstein. (figura 2.7)

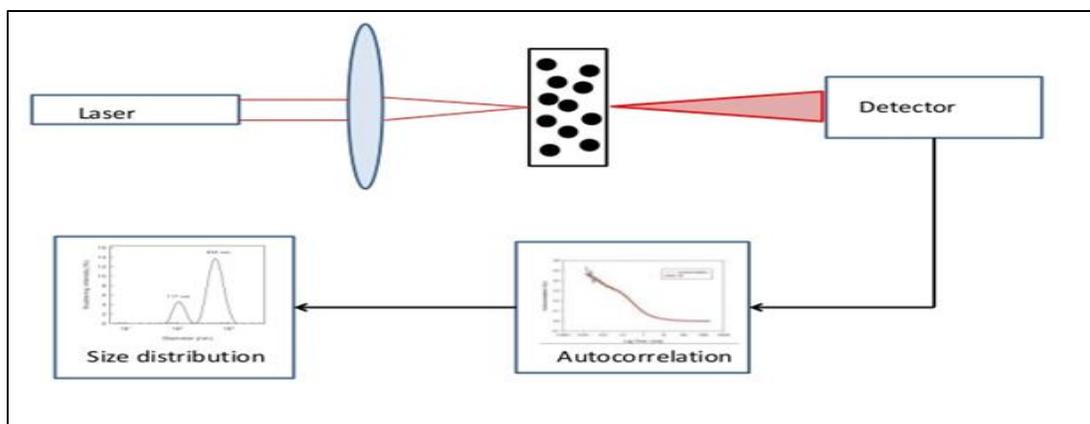


Figura 2.7 Diagrama de funcionamiento de Dispersión de luz dinámica

A diferencia de la dispersión de luz estática, para determinar el tamaño de las partículas y agregados, la dispersión de luz dinámica no tiene en cuenta la dependencia del ángulo, sino la variación de la intensidad de dispersión en el tiempo, debido a la aglomeración de las partículas con respecto al tiempo, teniendo un efecto de sedimentación que provoca un cálculo erróneo de la distribución de tamaño de partícula.

Esta técnica fisicoquímica se utiliza para determinar el perfil de distribución de tamaños de partículas pequeñas en suspensión mediante una fuente monocromática que pasa a través de un polarizador y la muestra. La luz dispersada pasa posteriormente a través de un segundo

polarizador donde es recogido por un fotomultiplicador y se obtiene una intensidad de dispersión determinada ^[32].

Para la experimentación se preparó la solución de roca carbonatada en ciclohexano con una concentración de 100 mg L⁻¹, se llevó a sonicación durante 15 minutos, posteriormente se colocaron 3 mL de la muestra en la celda y se realizó su análisis. Así mismo se estudiaron las soluciones de roca impregnada en ciclohexano y la aplicación de los surfactantes sobre las mismas a 500 y 800 mg L⁻¹.

Se utilizó un equipo de la marca Malvern, modelo Zetasizer, en donde se analizaron los sistemas de estudio mencionados anteriormente.

2.8 Potencial Zeta.

El potencial zeta es una propiedad que mide el potencial electrocinético en sistemas coloidales en la química coloidal; se denota por lo general con la letra griega zeta. Desde un punto de vista físico, el potencial zeta es el potencial eléctrico en la doble capa interfacial; es decir que es el punto donde se unen la capa difusa y la de Stern. También el potencial zeta es la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria unido a la partícula dispersada ^[1].

Las partículas coloidales dispersas en una solución están cargadas eléctricamente gracias a sus características iónicas y de bipolaridad. El desarrollo de una red de carga eléctrica en la superficie de la partícula puede afectar la distribución de iones en una región interfacial vecina, y provocar un aumento de la concentración de iones contados (iones de carga contraria a las partículas) cerca de la superficie, tal como se muestra en la figura 2.7.

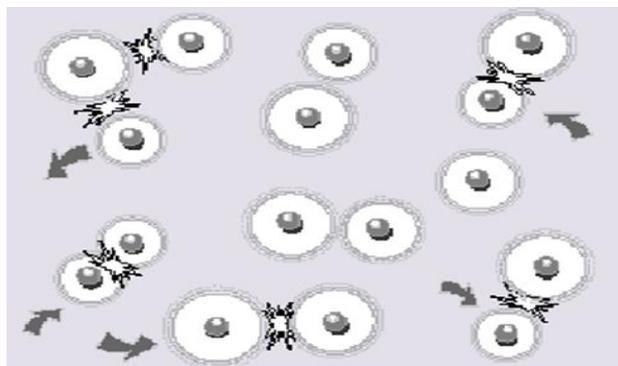


Figura 2.7 Interacciones entre las partículas tras la aplicación de una corriente eléctrica ^[33].

Cada partícula dispersa en una solución se rodea de iones cargados con carga opuesta que se denomina capa fija. Fuera de esta capa fija, existen distintas composiciones de iones de polaridad opuesta, formando un área nebulosa. De esta manera se crea una capa doble eléctrica en la región de interfase partícula- líquido.

La medida del Potencial Z permite caracterizar y predecir el comportamiento de sólidos macroscópicos y de partículas en suspensiones líquidas en multitud de aplicaciones técnicas. En suspensiones líquidas, el Potencial Z es una medida de la atracción/repulsión entre partículas cargadas electrostáticamente, permitiendo estudiar la estabilidad de dispersiones, emulsiones, suspensiones, proteínas, polímeros, etc.

En sólidos macroscópicos, es una propiedad importante de interfaces sólido/líquido cargadas eléctricamente, siendo un indicador de la carga superficial de un sólido en contacto con un electrolito. Esto permite estudiar las características y funcionalización de superficies.

Este análisis se realizó con un equipo de marca Malvern, modelo ZetaSizer. Se estudiaron los sistemas: Roca carbonatada, roca impregnada de crudo, así como la aplicación de los surfactantes a 500 y 800 mg L⁻¹, utilizando como electrolito indiferente nitrato de sodio 0.1mM, el cual permite la desestabilización del coloide con la finalidad de que la corriente eléctrica pase por todas las partículas y se obtenga una medición correcta del análisis. Así mismo se varió el pH del sistema, de 1 a 7, utilizando HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M, para observar el efecto dispersivo de las partículas de roca.

Capítulo III

Resultados

3.1 Extracción e impregnación de asfaltenos.

Se realizaron 3 extracciones de asfaltenos, utilizando 10 mL de petróleo en cada una, se obtuvieron entre 1.4182 g. y 1.6875 g. de asfaltenos, lo cual representa un porcentaje de recuperación en 14.18 y 16.75%. El producto obtenido tenía una tonalidad oscura, lo anterior se observa en la figura 3.1.



Figura 3.1 Asfaltenos obtenidos tras extracción.

Así mismo se realizó el proceso de impregnación de asfaltenos en roca carbonatada por triplicado, de los cuales se obtuvieron entre 1.69 g. y 1.89 g de roca impregnada, que representa una recuperación entre 33.8 y 37.8%. El producto tenía una tonalidad café oscura, lo anterior se observa en la figura 3.2.



Figura. 3.2 Roca impregnada de asfaltenos.

3.2 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier.

La elucidación de los espectros de FTIR se logró con el uso del libro "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos" de Pretsch E., Clerc T., Seibl J. y Simon ^[34]. Así mismo, la literatura ^[35] indica que el carbonato de calcio presenta señales características de sus grupos funcionales tales como: CO₃, Ca-C y C-O y Ca-CO₃.

3.2.1 Espectro FTIR de roca carbonatada.

El espectro FTIR de la roca carbonatada se muestra en la figura 3.3, en el que se observa el estiramiento del enlace Ca-C en 2513 cm⁻¹, señal característica del compuesto CaCO₃, el estiramiento de C-O en 1480 cm⁻¹ y las vibraciones particulares del grupo CO₃ en 714 y 877 cm⁻¹. Estas señales dan certeza de que el compuesto analizado es una roca de carbonato de calcio.

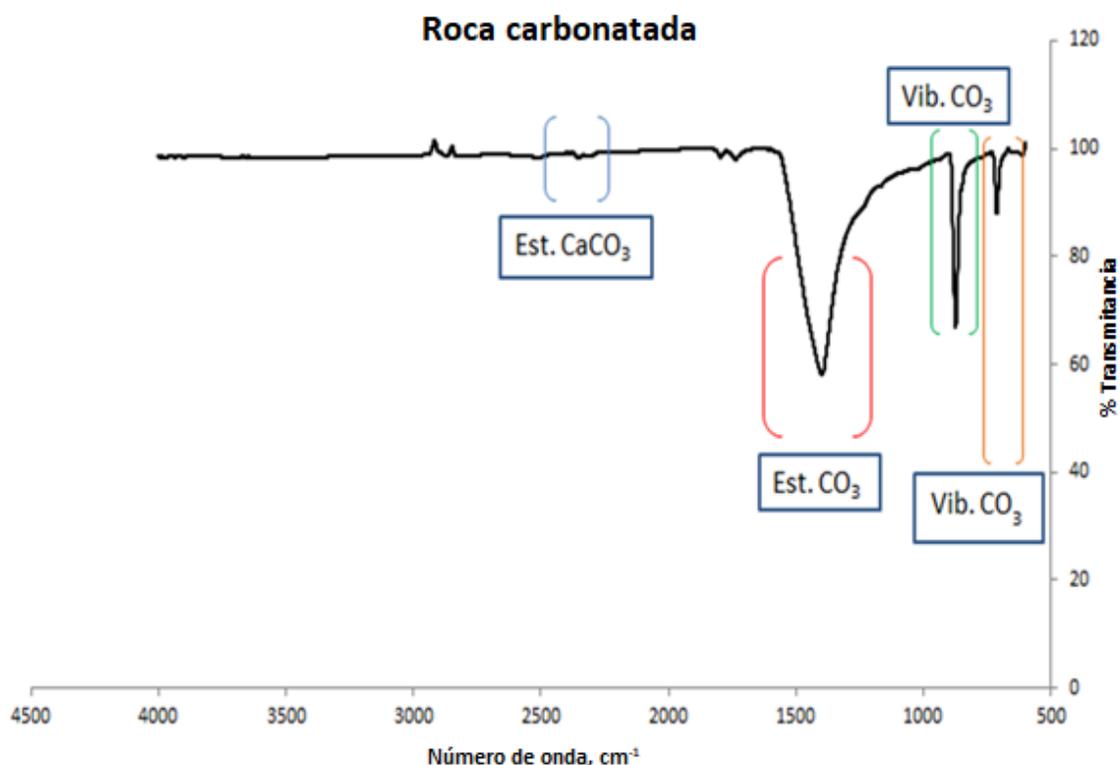


Figura 3.3 Espectro FTIR de roca carbonatada.

3.2.2 Espectro de roca impregnada de asfaltenos

El espectro FTIR de la roca impregnada se muestra en la figura 3.4, en el que se observa el estiramiento del enlace O-H en 3300 cm^{-1} , las vibraciones simétricas y asimétricas de C-H en 2988 y 2875 cm^{-1} , la absorción energética del enlace C-H en 1625 cm^{-1} , las flexiones de los compuestos aromáticos entre 1100 y 1500 cm^{-1} , así como la deformación noplana del anillo bencénico entre 700 y 900 cm^{-1} . Estas señales confirman la impregnación de asfaltenos, teniendo como principal diferencia frente a la roca carbonatada las flexiones y vibraciones de los enlaces C-H y de los anillos aromáticos, presentes en la estructura asfáltica teórica.

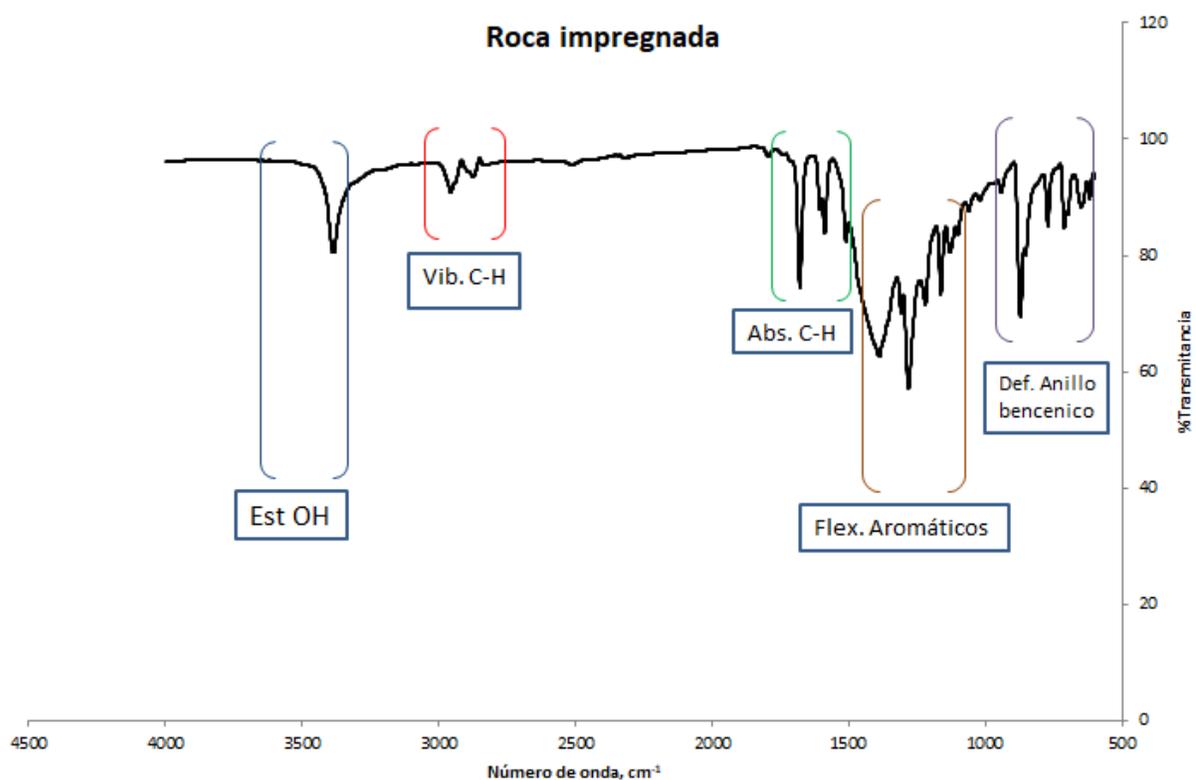


Figura 3.4 Espectro FTIR de roca impregnada de asfaltenos.

3.3 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis).

La elucidación de los espectros de UV-vis se logró con el uso del libro "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos" de Pretsch E., Clerc T., Seibl J. y Simon ^[34]. Así mismo la literatura indica la presencia de grupos bencénicos y nafténico en las estructuras químicas de los asfaltenos, los cuales son característicos de los mismos ^[29].

3.3.1 Espectro UV-vis de roca carbonatada y roca impregnada.

El espectro UV-vis de la roca carbonatada no presenta ninguna banda significativa, esto se debe principalmente a la ausencia de dobles y triples enlaces, los cuales son sumamente característicos en longitudes de 200 a 600 nm. El espectro UV-vis de la roca impregnada (figura 3.5) muestra 4 señales; las dos primeras retribuidas a los grupos bencénicos a 226 y 250 nm., la tercera y cuarta a los grupos nafténicos a 263 y 270 nm., estructuras químicas presentes en los asfaltenos.

Se realizaron 6 experimentos, iniciando con la roca carbonatada, posteriormente, la evaluación de la roca impregnada de asfaltenos (RASf) variando la concentración de roca (10, 5, 3, 1, 0.5 mg L⁻¹).

Los espectros muestran desdoblamiento en las bandas debido al cambio electrónico en los enlaces sigma y pi presentes en los ciclos aromáticos. Se observa el efecto de la concentración de roca impregnada, a 0.5 y 1 mg L⁻¹ se tienen bandas más definidas y características de los asfaltenos; a concentraciones mayores a lo anterior, se enmascaran estas señales, debido a la saturación de las partículas de roca impregnada en las muestra. Lo anterior, hace imposible para el equipo la identificación precisa de los grupos funcionales característicos de la misma.

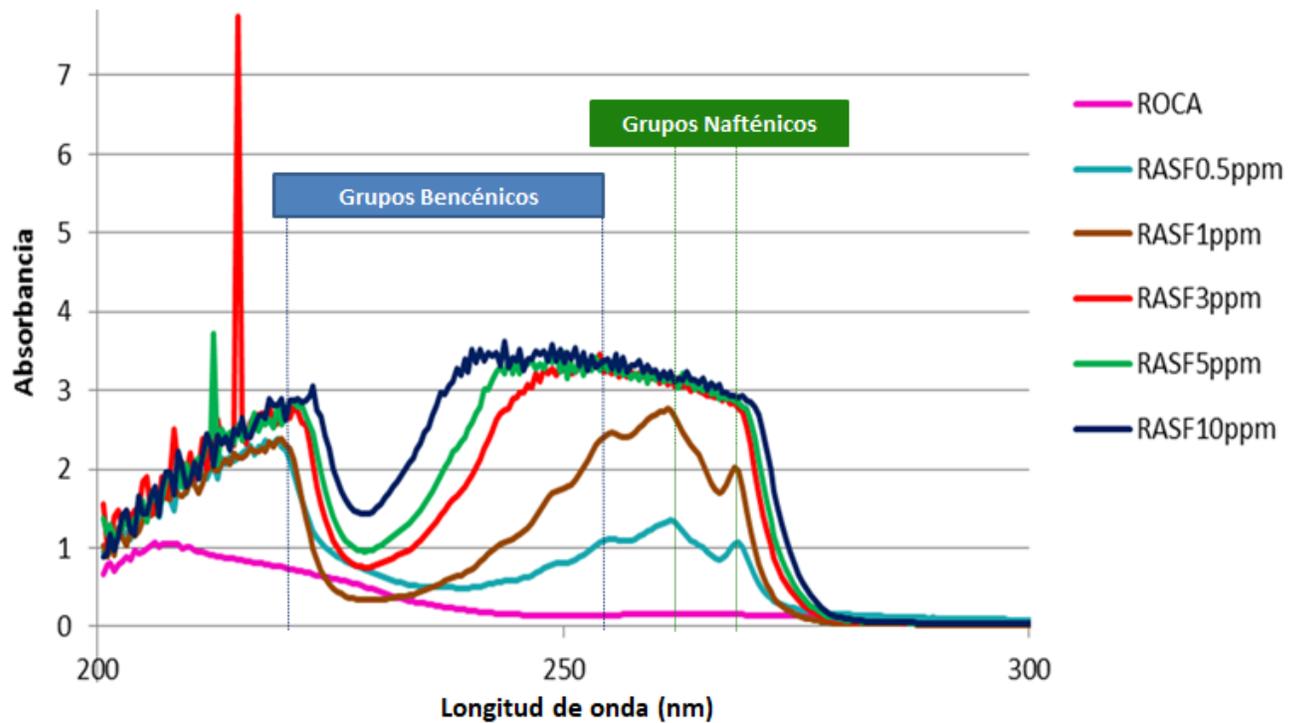
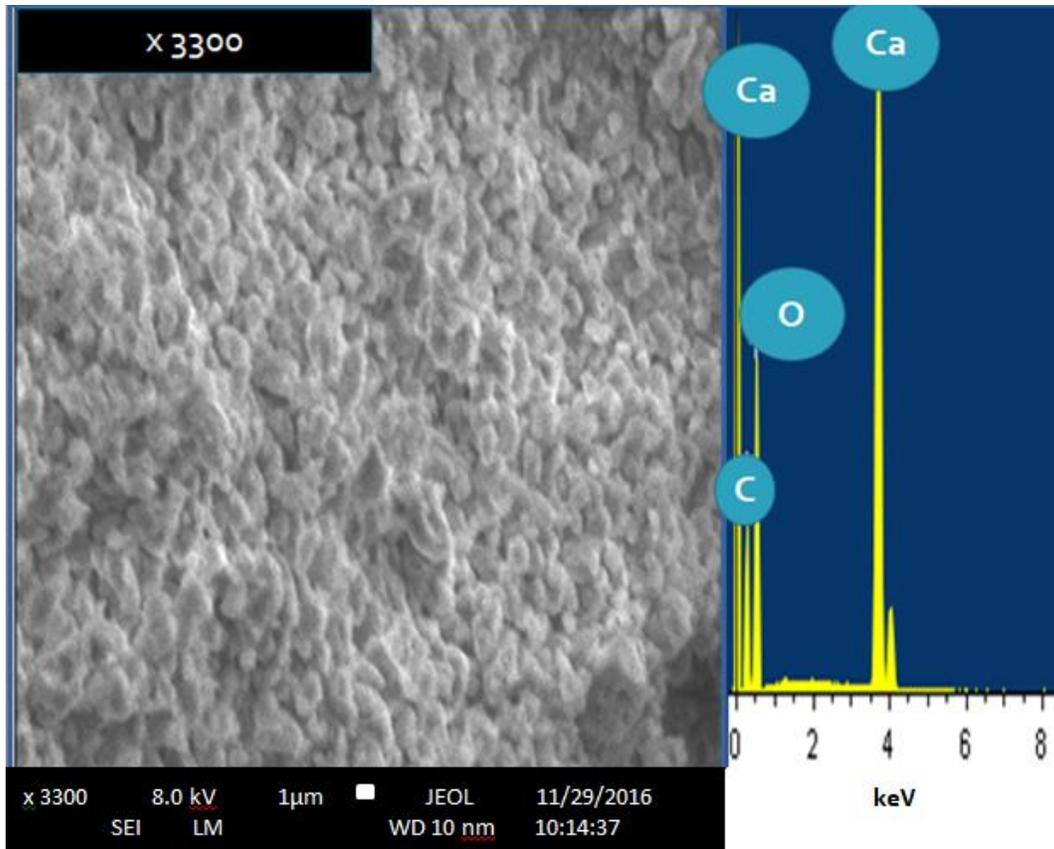


Figura 3.5 Espectro UV-vis de roca carbonatada e impregnada.

3.4 Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión por Rayos X (SEM/EDX).

Esta técnica se realizó con la finalidad de observar el tamaño y la forma de las partículas de roca carbonatada, así como la composición elemental de la misma. Se observa un comportamiento de agregación entre las partículas, por lo que se puede deducir un tamaño entre 100 y 400 nm. Con el análisis elemental del EDX se comprobó la naturaleza de la roca, la cual está formada de carbonato de calcio. La literatura^[36] indica las señales características de este compuesto: el carbono, con una señal en 0.28 keV, el oxígeno en 0.53 keV y el calcio con dos picos en 3.69 y 4.01 keV y de partículas nanométricas de forma esféricas, lo anterior esto se puede observar en la figura 3.6.



3.6 Análisis SEM/EDS de roca carbonatada.

3.5 Imbibición espontánea.

Se obtuvieron las rocas imbibidas tras un proceso de 7 días ^[37] y se pesaron para conocer la cantidad de crudo absorbido dentro de su estructura porosa. Así mismo, se fracturaron las rocas para comprobar la presencia del hidrocarburo dentro de la roca, lo cual se observa en la figura 3.7. En la tabla 3.1, se muestra la masa inicial y final de la roca así como el porcentaje de masa absorbida de crudo, teniendo porcentajes entre 4 y 5%.

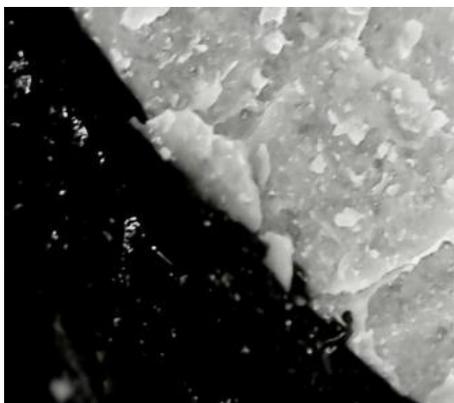


Figura 3.7 Micrografía de las rocas imbibidas con crudo.

Tabla 3.1 Resultados de rocas imbibidas.

Muestra	Masa Inicial (g)	Masa Final (g)	%
1	10.3315	10.8098	4.6295
2	9.2475	9.6736	4.6077

3.6 Análisis del ángulo de contacto del crudo emulsionado sobre roca (Método de gota sésil).

La medición del ángulo de contacto de diferentes sistemas de estudio aporta información sobre la interacción entre las interfaces sólidas y líquidas, el comportamiento de un fluido sobre una superficie, así como la variación de la misma con la aplicación de un agente, en este caso, un surfactante.

3.6.1 Roca no imbibida

Se colocaron los disolventes empleados en la experimentación variado únicamente los surfactantes y la concentración de los mismos. En la figura 3.8 se muestra el ángulo de contacto de la salmuera sobre la roca, se observa que con la aplicación de los surfactantes, este ángulo disminuye, deduciendo un aumento en la afinidad entre la roca y el disolvente [38]. Lo anterior se debe principalmente al aumento de la concentración de iones provocando un efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las moléculas anfifílicas,

facilitando la formación de micelas en el sistema y así aumentando la mojabilidad de la salmuera, obsérvese en tabla 3.2.

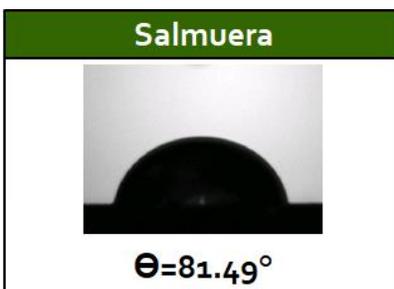


Figura 3.8 Angulo de contacto de la salmuera.

Tabla 3.2 Ángulos de contacto de salmuera a diferentes condiciones de estudio.

	S(I)	S(II)
Salmuera + S_x 500 mg L ⁻¹	<p style="text-align: center;">$\Theta = 55.39^\circ$</p>	<p style="text-align: center;">$\Theta = 51.73^\circ$</p>
Salmuera + S_x 800 mg L ⁻¹	<p style="text-align: center;">$\Theta = 45.49^\circ$</p>	<p style="text-align: center;">$\Theta = 42.42^\circ$</p>

El efecto de las sales presentes en el agua congénita en la formación micelar (figura 3.9), propicia un incremento en la mojabilidad con la aplicación del surfactante, lo cual se muestra en la tabla 3.3.



Figura 3.9 Angulo de contacto del agua congénita.

Tabla 3.3 Ángulos de contacto del agua congénita a diferentes condiciones de estudio.

Sistema	S(I)	S(II)
Agua congénita + S_x 500 mg L ⁻¹	 $\Theta=47.85^\circ$	 $\Theta=48.09^\circ$
Agua congénita + S_x 800 mg L ⁻¹	 $\Theta=40.69^\circ$	 $\Theta=33.27^\circ$

Del mismo modo se colocaron sobre la superficie de la roca los diferentes sistemas de estudio (emulsiones), los cuales variaban en el tipo de surfactante, la concentración y el tipo de disolvente empleado. El ángulo de contacto del petróleo se muestra en la figura 3.10.

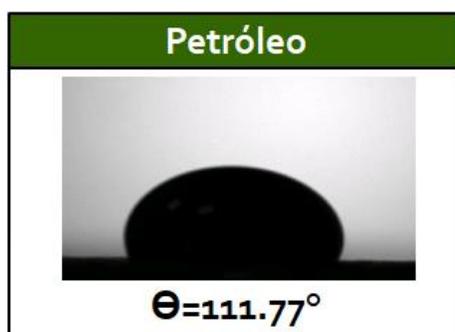


Figura 3.10 Angulo de contacto del petróleo.

Con una concentración de 500 mg L⁻¹ de surfactante (tabla 3.4), se observa una disminución del ángulo de contacto de la emulsión, lo anterior se atribuye al efecto de las cabezas catiónicas sobre los agregados asfálticos, los cuales son dispersados, provocando una mayor interacción con la roca y aumentando la mojabilidad sobre la misma.

Tabla 3.4 Ángulos de contacto de emulsión aplicando surfactantes a 500 mg L⁻¹.

Sistema	S(I)	S(II)
Emulsión (Salmuera)	 $\Theta=83.13^\circ$	 $\Theta=90.88^\circ$
Emulsión (Agua Congénita)	 $\Theta=102.89^\circ$	 $\Theta=98.46^\circ$

Con una concentración de 800 mg L^{-1} de surfactante (tabla 3.5), se observa un efecto similar al sistema de estudio anterior, un decremento del ángulo de contacto, atribuido al efecto pantalla de las sales de los disolvente en la concentración micelar, dispersando los agregados asfálténicos y de esta forma aumentando la mojabilidad del sistema sobre la roca carbonatada.

Tabla 3.5 Ángulos de contacto de emulsión aplicando surfactantes a 800 mg L^{-1} .

SISTEMA	S(I)	S(II)
Emulsión (Salmuera)	 $\Theta= 93.60^\circ$	 $\Theta= 86.85^\circ$
Emulsión (Agua Congénita)	 $\Theta=95.62^\circ$	 $\Theta=90.56^\circ$

3.6.2 Roca imbibida por petróleo.

Se colocaron los sistemas de estudio (salmuera y agua congénita) sobre la roca impregnada de crudo, se observó una disminución en el ángulo de contacto, menor que el estudio sobre la roca carbonatada. Lo anterior se debe a la alta hidrofobicidad de la superficie de la roca, la cual estaba impregnada en su totalidad de hidrocarburo y que aun con la aplicación de los surfactantes, se repelió el efecto de las cabezas catiónicas, teniendo como consecuencia el decremento del ángulo de contacto. Las tablas 3.6 y 3.7 muestran los ángulos de contacto tras la aplicación del surfactante.

Tabla 3.6 Ángulos de contacto de disolventes aplicando surfactantes a 500 mg L⁻¹.

Sistema	S(I)	S(II)
Salmuera	 $\theta = 69.56^\circ$	 $\theta = 66.81^\circ$
Agua Congénita	 $\theta = 74.56^\circ$	 $\theta = 76.50^\circ$

Tabla 3.7 Ángulos de contacto de disolventes aplicando surfactantes a 800 mg L⁻¹.

Sistema	S(I)	S(II)
Salmuera	 $\theta = 69.57^\circ$	 $\theta = 74.08^\circ$
Agua Congénita	 $\theta = 65.75^\circ$	 $\theta = 67.88^\circ$

En la Tabla 3.8 se presentan los resultados del cálculo de tensión interfacial y mojabilidad, los cuales son parámetros que describen el comportamiento de las fuerzas intermoleculares en la interfase sólido-líquido.

Tabla 3.8 Análisis tensiométrico de sistemas de estudio

Fase sólida	Fase líquida	Surfactante (Sx)	Concentración (mg L ⁻¹)	Ángulo de contacto, Θ (°)	Tensión interfacial, γ (dina cm ⁻¹)	Mojabilidad W
Roca carb.	Salmuera			81.49	5.76	6.61
Roca carb.	Salmuera	S1	500	55.39	5.18	8.12
Roca carb.	Salmuera	S1	800	51.73	5.37	8.69
Roca carb.	Salmuera	S2	500	45.49	4.41	8.27
Roca carb.	Salmuera	S2	800	42.42	5.57	8.56
Roca lmb.	Salmuera	S1	500	69.56	4.21	5.66
Roca lmb.	Salmuera	S1	800	69.57	4.51	6.06
Roca lmb.	Salmuera	S2	500	66.81	4.72	6.57
Roca lmb.	Salmuera	S2	800	74.08	5.49	6.99
Roca carb.	Agua Cong.			73.91	5.28	6.74
Roca carb.	Agua Cong.	S1	500	47.85	4.31	7.2
Roca carb.	Agua Cong.	S1	800	40.69	4.46	7.84
Roca carb.	Agua Cong.	S2	500	48.09	4.39	7.32
Roca carb.	Agua Cong.	S2	800	33.27	4.2	7.71
Roca lmb.	Agua Cong.	S1	500	74.56	5.25	6.64
Roca lmb.	Agua Cong.	S1	800	65.75	4.94	6.96
Roca lmb.	Agua Cong.	S2	500	76.5	4.72	5.81
Roca lmb.	Agua Cong.	S2	800	67.88	4.83	6.64
Roca carb.	Petróleo			111.77	8.38	5.36
Roca carb.	Emulsión Sal	S1	500	83.13	5.82	6.51
Roca carb.	Emulsión Sal	S1	800	93.6	6.05	5.67
Roca carb.	Emulsión Sal	S2	500	90.88	6.52	6.41
Roca carb.	Emulsión Sal	S2	800	86.45	6.29	6.67
Roca carb.	Emulsión AC	S1	500	102.89	8.15	6.41
Roca carb.	Emulsión AC	S1	800	95.62	6.98	6.29
Roca carb.	Emulsión AC	S2	500	98.46	7.82	6.66
Roca carb.	Emulsión AC	S2	800	90.56	6.75	6.68

En los diferentes análisis sobre roca carbonatada, con la aplicación de surfactantes en salmuera o agua congénita, se observa una disminución del ángulo de contacto lo que implica una menor tensión en la interfase sólido-líquido, obteniendo mayor mojabilidad en cada uno de los sistemas. Lo anterior se basa principalmente en el efecto dispersivo de los surfactantes

sobre las agregaciones asfálticas, siendo las cabezas catiónicas, las responsables de evitar la apilación de los asfaltenos y disgregándolas por todo el sistema.

Así mismo se observa el efecto de la concentración de los surfactantes en los diferentes sistemas de estudio, obteniendo menor tensión interfacial a una concentración de 500 mgL^{-1} debido a la saturación ideal del aditivo en la muestra.

3.7 Dispersión de luz dinámica (DLS).

Con el análisis DLS se estudió la distribución de tamaño de partícula de la roca carbonatada y la roca impregnada, así como el efecto de los surfactantes en el sistema de estudio. En la figura 3.11 se muestra la distribución del tamaño de partícula de la roca carbonatada (unimodal, 149.6 nm), a su vez en la figura 3.12 se observa la distribución de la roca impregnada (unimodal, 406.3 nm). Posteriormente, con la aplicación de los surfactantes, se comprobó la disminución del tamaño de partícula con S1 (unimodal, 219 nm) y S2 (unimodal, 282 nm). Lo anterior se atribuye al efecto de los surfactantes sobre la superficie impregnada, que al entrar en contacto con los agregados asfálticos se generó la dispersión de los mismos, disminuyendo de esta forma el tamaño de la partícula ^[32]. Ambos surfactantes facilitan la dispersión de los asfaltenos que recubren la superficie de la partícula, provocando la reducción en el tamaño de la misma, obsérvese figs. 3.13 y 3.14.

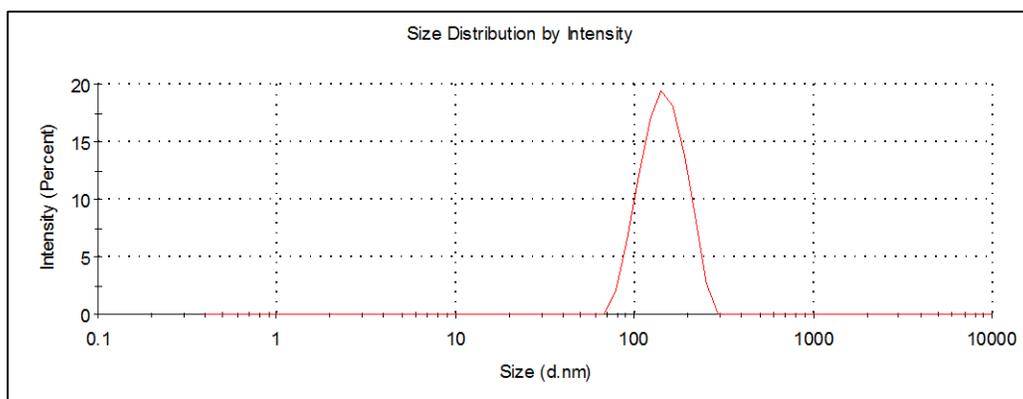


Figura 3.11 Análisis DLS de roca carbonatada.

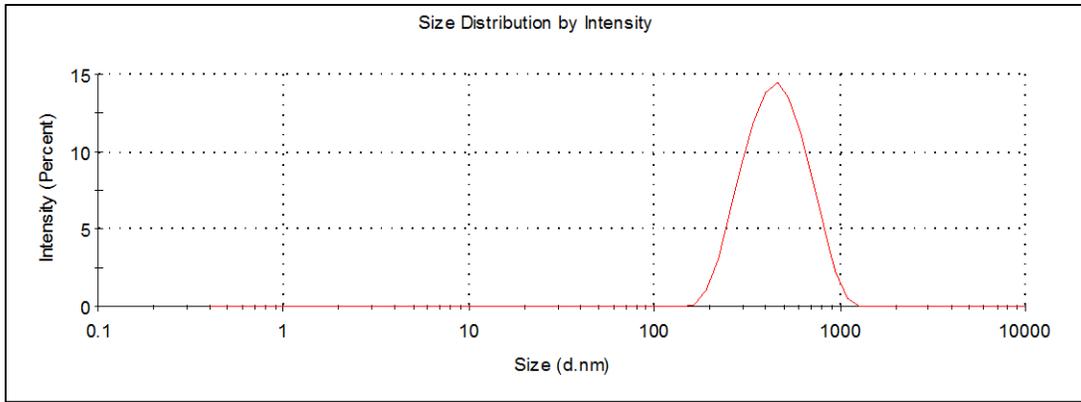


Figura 3.12 Análisis DLS de roca impregnada.

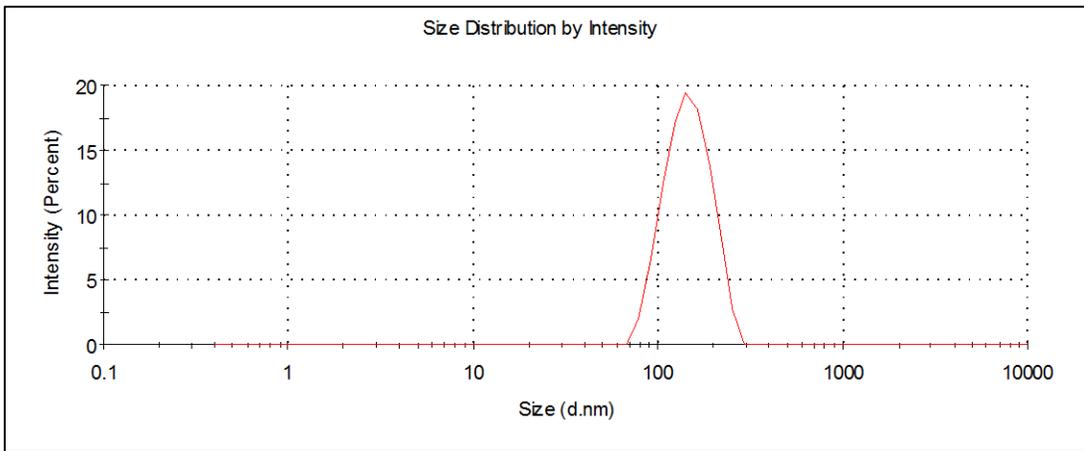


Figura 3.13 Análisis DLS de roca impregnada aplicando S3.

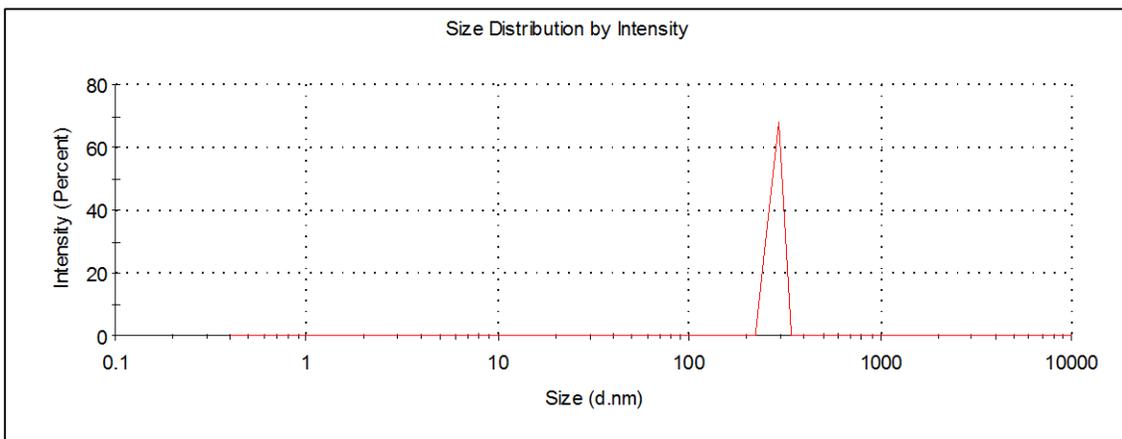


Figura 3.14 DLS de roca impregnada aplicando S4.

La disminución del tamaño de partícula de las rocas impregnadas se asocia al efecto dispersivo de los surfactantes, mencionado en las pruebas tensiométricas, donde la parte catiónica del compuesto inhibe la aglomeración de las moléculas asfálticas, provocando no solo el cambio de la mojabilidad del sistema de estudio, si no también la disgregación de los asfaltenos encontrados en la superficie de la roca carbonatada, por tanto, un decrecimiento en la distribución de tamaño partícula en la roca impregnada.

3.8 Potencial Zeta.

Con el análisis de potencial zeta se observó las fuerzas de atracción y/o repulsión de cada sistema de estudio. La literatura indica que en todo sistema en suspensión coloidal existe un equilibrio entre las fuerzas de repulsión y las fuerzas de atracción molecular (Van del Waals), resultando la aglomeración o dispersión del sistema. Si el sistema tiene carga positiva, el sistema es atractivo, por lo que existen las fuerzas de atracción entre las partículas son mayores que las fuerzas de repulsión. Si el sistema es negativo, el sistema es repulsivo y se tiene un efecto contrario al anterior. Mientras más alejado del cero se encuentre la muestra, mayor estabilidad le será conferida debido a la relación entre las fuerzas intermoleculares, eso significa que se provocará menor agregación, facilitando la dispersión del soluto ^[33]. En la figura 3.15 se muestra el efecto del pH en la dispersión de los asfaltenos, con la aplicación de los surfactantes, la tendencia se vuelve más negativa, por lo tanto, existe mayor estabilidad en el coloide, disminuyendo la agregación de los asfaltenos.

Este efecto se observó en las pruebas de DLS, en donde los surfactantes dispersaron las moléculas de asfaltenos, disminuyendo de esta forma, la distribución de tamaño de partícula, lo anterior se asocia, a la disgregación de los asfaltenos observado en potencial Zeta, obteniendo una fase dispersa en el sistema.

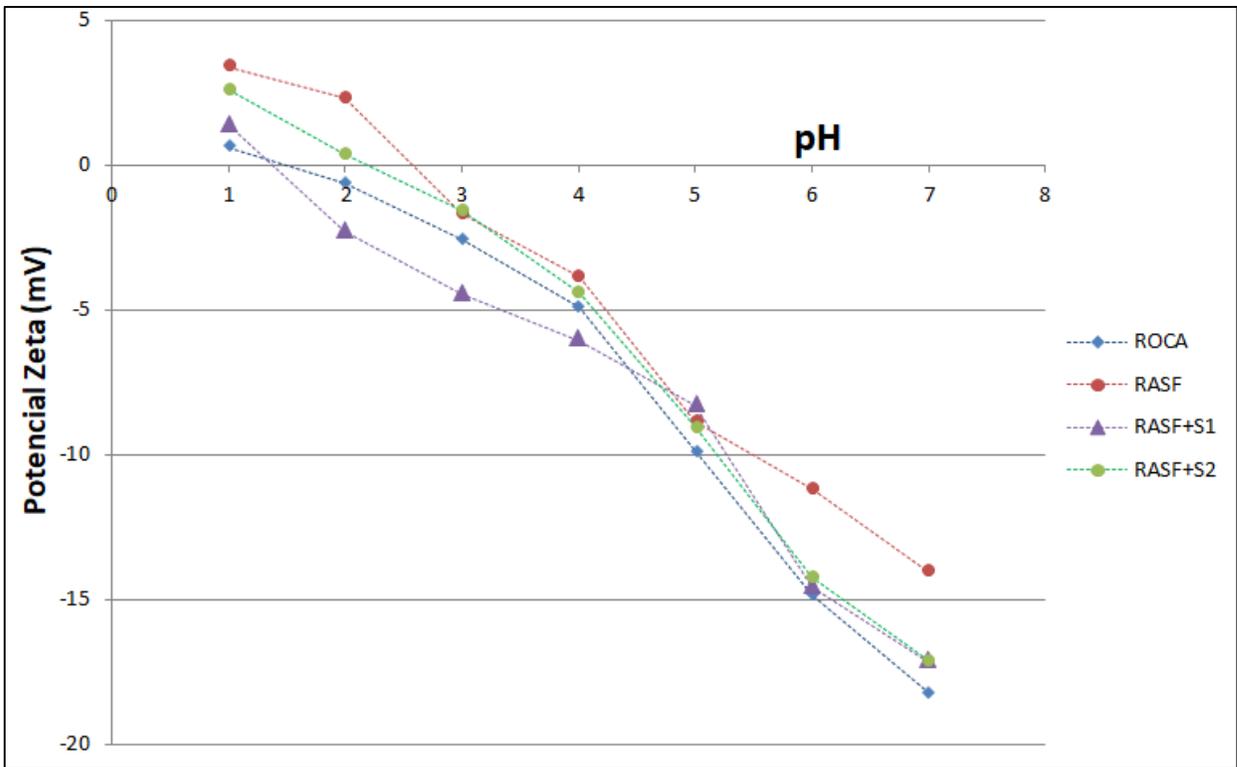


Figura 3.15 Análisis de potencial Zeta variando el pH.

Conclusiones

Se comprobó el efecto dispersivo de los surfactantes sulfatados sobre los agregados asfálticos causado principalmente por las cargas electrónicas presentes en estos compuestos, que al entrar en contacto con los asfaltenos, provocaron la disgregación de los mismos. Dicho efecto fue visible en la mayoría de las técnicas empleadas, generando cambios en las interacciones moleculares de los sistemas de estudio y en las fuerzas de la interfase sólido-líquido.

Las técnicas de caracterización FTIR, UV-vis corroboraron la presencia de grupos funcionales característicos de la roca carbonatada así como de la roca impregnada de asfaltenos. La técnica de SEM/EDX corroboró la existencia de los elementos que componen a la roca y brindó información importante sobre el tamaño y la forma de las partículas de roca.

Las pruebas de ángulo de contacto por el método de gota sésil comprobaron el efecto superficial de los surfactantes en los diferentes sistemas de estudio, cambiando la tensión interfacial de cada uno y afectando una característica innata de la roca, su mojabilidad. Los ángulos de contacto tras la aplicación de los surfactantes sufrieron una disminución por la facilidad de los aditivos antes mencionados para dispersar las capas de agregación de los asfaltenos, provocando una mejor interacción con la fase sólida.

Mediante el análisis de Dispersión de luz Dinámica (DLS) se consiguió fundamentar el efecto dispersivo de los surfactantes observado en las pruebas tensiométricas, siendo de gran importancia, los resultados obtenidos de distribución de tamaño de partícula, en donde, con la aplicación de los surfactantes se consiguió disminuir este parámetro por la la difusión de los agregados asfálticos contenidos en la superficie de la roca, siendo afectados principalmente por las cargas electrónicas cabezas catiónicas.

La técnica de potencial Zeta corroboró lo anterior, debido a la facilidad de las muestras con surfactantes para alcanzar la estabilidad coloidal, por lo que se demuestra un efecto

contrario a la agregación, un efecto dispersivo de los asfaltenos, provocado por las cargas presentes en las cadenas de los aditivos.

Referencias Bibliográficas

- 1.- Salager J.L., “Surfactantes, tipos y usos”. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos (FIRP). Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela (2002).
- 2.- Crabtree M., Eslinger D., Fletcher P., Johnson A., King G., “La lucha contra las incrustaciones: Remoción y prevención”. Oilfield Review. Schlumberger. Houston, Tx, E.U.A (1999).
- 3.- Akbarzadeh K., Allensen S., Creek J., Jammaludin A., Marshall A., Mullins O., Solbakken T., Oilfield Review. Schlumberger. Houston, Tx, E.U.A, (2007).
- 4.- Murillo J.A., “Aggregation behavior of heavy crude oil-ionic liquids solutions by fluorescence spectroscopy”. Energy Fuels, vol. 23, Ciudad de México, México, (2009).
- 5.- Ramirez C., Tesis “Nuevo surfactante en el control e inhibición de asfaltenos en un pozo-yacimiento”. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, (2010).
- 6.- Guzmán D., “Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the Microwave Effect”. Energy Fuels, vol. 24 (6), Ciudad de México, México, (2010).
- 7.- Petcavich R., “Method of separating hydrocarbons form oil rocks using ionic liquids”, US Patents, Houstom, Tx, E.U.A, (2007).
- 8.- Dharaskar S., “Ionic Liquids (A Review): The Green Solvents for Petroleum and Hydrocarbon Industries”. Research Journal of chemical sciences, vol. 2(8), pags. 80-85, (2012).
- 9.- Bin-Dahbagl M., (2014). “Experimental Study of Use of Ionic Liquids in Enhanced Oil Recovery”. Petroleum and Environmental Biotechnology, vol 4(6), Riad, Arabia Saudita, (2014).
- 10.- González C., Tesis “Mojabilidad: medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva”. Universidad Nacional Autónoma de México. Cd. de México, México, (2014).

- 11.- Jiao T., "An ionic liquid extraction process for the separation of indole from wash oil". *Green Chemistry*, vol. 17, pags. 3783-3790, Beijing, China, (2015).
- 12.- Banda E., "Physicochemical Characterization of Heavy Oil and the Precipitated Asphaltene Fraction using UV Spectroscopy and Dynamic Light Scattering" *Journal of Engineering Technology*, vol 6, pags. 49-58, Cd. Madero, México, (2016).
13. Filho D. C., Ramalho J. B. V., Spinelli L. S., Lucas E. F., "Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 396, pags. 208-221, Sergipe, Brasil, (2012).
- 14.- Salager J.L., "Recuperación Mejorada de petróleo" Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos (FIRP). Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela (2005).
15. Jiménez S., "Recuperación secundaria en campos de petróleo". E.T.S.I Minas, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España, (2012).
16. Chow-Pangtay S., "Petroquímica y sociedad", Fondo de cultura económica, Cd. De México, México, (1998).
17. Wauquier J.P., "El refinado del petróleo". Instituto Francés del Petróleo. Technip Editions, Paris, Francia, (1991).
18. Instituto Mexicano del Petróleo. Gobierno federal SENER. (2011) Disponible en: <http://www.imp.mx/petroleo/>
19. Salager J. L., Briceño M. I., Bracho C. L., "Heavy Hydrocarbon Emulsions. Making use of the State of the Art in Formulation Engineering" *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, pags. 455-495, Mérida, Venezuela, (2001).
- 20.- Garaicochea F., "Apuntes de estimulación de pozos". Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería. Ciudad de México, México, (1985).

- 21.- Salager J.L. “Uso de los surfactantes en la industria petrolera”. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos (FIRP). Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela, (1991).
- 22.- Escobar F., “Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos”. Editorial Universidad Surcolombiana, Huila, Colombia, (2005).
- 23.- Izquierdo G, Paredes A. “Petrología Sedimentaria de núcleos de rocas de pozos petroleros”. Instituto de Ingeniería Eléctrica. Ciudad de México, México, (2001).
- 24.- Islas C., “Manual de estimulación matricial de pozos petroleros”. Colegio de Ingenieros Petroleros, Ciudad de México, México, (1991).
- 25.- Abdallah W., Buckley J.S., “Los fundamentos de la mojabilidad”. Spanish Oilfield Review, Schlumberger, Edmonton, Canadá, (2007).
- 26.- Medí S., Jonson S., Liang J. “Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs”. Langmuir, vol, 24, pags, 14099- 14107, Arkansas, E.U.A., (2008).
- 27.- Andersen M., Duncan B., McLin R., “Los núcleos en la evaluación de formaciones”. Oilfield Review Schlumberger, Houston, E.U.A., (2013).
- 28.- Skoog D. A., Holler F.J., Crouch S. R., “Principios de análisis instrumental”. 6ta. Edición, (2008).
- 29.- Hernández L.; González C., “Introducción al análisis instrumental”. Capítulo 3, Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, México, (2002).
- 30.- Ayache J., Boumendil G.E., Laub B., “Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy: Techniques.” J. Springer, NY, E.U.A., (2010).
- 31.- Cuadros A., Casañas R., “Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas”. Centro de Investigación Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, (2014).

- 32.- Kätzel U. “Dynamic Light Scattering for the Characterization of Polydisperse Fractal Systems by the Example of Pyrogenic Silica” Universidad de Dresden, Alemania, (2007).
- 33.- Hunter R., “Zeta Potential in colloid Science. Principles and applications” Science Direct, Universidad de Sidney, Sidney, Australia, (1981)
34. Pretsch E., Clerk T., Seibl J. y Simon W., “Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos”, Ed. Alhambra. Madrid, España, (1980).
- 35.- Piqué T., “Uso de espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento” Concreto y Cemento, Investigación y desarrollo. Vol 3, pag 62-71, Buenos Aires, Argentina, (2012).
- 36.- Pineda N., “Microscopía electrónica de barrido”. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Monterrey, México, (2015).
- 37.- Andrade J., Reporte Técnico “Determinación de la humectabilidad en rocas de un yacimiento petrolero”. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, México, (2016).
- 38.- Salager J.L. “Surfactantes en solución acuosa”. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos (FIRP). Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela, (1993).