

Trabajo Especial de Grado

ESTUDIO DE LA MOJABILIDAD Y ÁNGULO DE CONTACTO EN SISTEMAS CRUDO/SÓLIDO/FLUIDO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar el Título
de Ingeniero Químico
Por el Br. Ramos León, Blas Gabriel

Caracas, Mayo de 2003.

Trabajo Especial de Grado

ESTUDIO DE LA MOJABILIDAD Y ÁNGULO DE CONTACTO EN SISTEMAS CRUDO/SÓLIDO/FLUIDO

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Wadou Baré

TUTOR INDUSTRIAL: Lic. Mauricio Di Lorenzo

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar el Título
de Ingeniero Químico
Por el Br. Ramos León, Blas Gabriel

Caracas, Mayo de 2003.

Ramos L., Blas G.

ESTUDIO DE LA MOJABILIDAD Y ÁNGULO DE CONTACTO EN SISTEMAS CRUDO/SÓLIDO/FLUIDO

Tutor académico: Prof. Wadou Baré. Tutor industrial: Lic. Mauricio Di Lorenzo. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2003, 121 p.

Palabras Claves: Mojabilidad, Ángulo de contacto, Estabilidad coloidal, Fuerzas de superficie, Películas acuosas.

Resumen. La mojabilidad es un parámetro clave en la localización, flujo y distribución de fluidos en un reservorio. Está íntimamente relacionada con las interacciones que ocurren, a escala microscópica, entre la superficie mineral y los distintos fluidos contenidos en el espacio poroso. Las interacciones roca-fluido pueden ser de origen electrostático, dispersivo y estructural.

El ángulo de contacto es una propiedad termodinámica que provee una definición inequívoca de la mojabilidad. Por medio de la teoría DLVO, sobre estabilidad de dispersiones coloidales, se puede predecir el valor del ángulo de contacto de sistemas crudo/sólido/fluido, al considerar la contribución de fuerzas eléctricas, dispersivas y estructurales. Estas fuerzas de superficie son expresadas como una isoterma de presión de separación.

En este estudio se aplicó dicha teoría para describir el comportamiento de mojabilidad sistemas crudo/sólido/fluido considerando tres crudos venezolanos, de diferente densidad y composición química; tres sólidos, característicos de formaciones minerales, y fases acuosas de diferente pH y salinidad.

Los resultados obtenidos verifican la importante contribución de las interacciones estructurales a la estabilización de películas acuosas delgadas. Análogamente, para las interacciones del tipo de van der Waals, se observó su efecto de corto alcance. Las fuerzas de repulsión electrostáticas, que se oponen al efecto destabilizador de las fuerzas atractivas de dispersión, tienen un alcance mayor.

Se obtuvieron ángulos de contacto, en correspondencia con los datos experimentales reportados en la literatura, a presiones capilares altas. Se desconoce el porqué de esta situación pero ella puede atribuirse a fallas y limitaciones del método experimental, empleado para la medición de los mismos, ya que en éste no se controla la presión capilar.

En la mayoría de los sistemas involucrados en el estudio se observó que los ángulos de contacto, correspondientes a películas gruesas, son representativos de una condición de mojado al agua. En el caso de películas delgadas, a valores más elevados de la presión capilar, se obtuvieron ángulos de contacto característicos de una condición de mojabilidad al crudo. Este resultado también evidencia el efecto desestabilizador que ejerce la presión capilar sobre las películas acuosas. Se observó una correlación lineal entre el logaritmo neperiano de los ángulos de contacto obtenidos teóricamente y el de la presión capilar.

Los resultados obtenidos indican que la mojabilidad de los sistemas crudo/sólido/fluido depende de variables como el pH y salinidad del medio acuoso y el potencial eléctrico superficial. Estos parámetros regulan las fuerzas de superficie que mantienen alejadas las interfases sólido/agua y agua/crudo, manteniendo la integridad de la película acuosa que moja a la superficie del sólido. Es difícil establecer un comportamiento sistemático de la mojabilidad con respecto a estas variables debido a la complejidad de los diversos fenómenos fisicoquímicos involucrados.

Con respecto a la composición química del crudo se observó, en la mayoría de los casos, un aumento de los ángulos de contacto a medida que el número ácido de éste disminuía. En cuanto a su densidad, no se observó una correlación generalizada entre ésta y los ángulos de contacto.

Para minimizar las desviaciones del modelo teórico, con respecto a los sistemas reales, se deberían considerar un análisis más detallado de las propiedades del agua y de los hidrocarburos, los mecanismos mediante los cuales los componentes del crudo se adsorben sobre las superficies minerales y los factores dinámicos asociados a la adsorción de especies tensoactivas en las interfases crudo/sólido/fluido.

Caracas, Mayo de 2003

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Blas Ramos, titulado:

**“Estudio de la mojabilidad y ángulo de contacto en sistemas
crudo/sólido/fluido”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. José Sorrentino
Jurado

Prof. Armando Vizcaya
Jurado

Prof. Wadou Baré
Tutor

Lic. Mauricio Di Lorenzo
Tutor

Dedicatoria

A mis padres, Amira y Blas, por confiar en mí y ofrecerme la oportunidad de crecer personal y profesionalmente. Sé que están tan orgullosos de mí como yo de ustedes.

A mis hermanos, Alejandra y Enrique; todos los momentos compartidos con ustedes me han enriquecido enormemente.

A mis abuelos, tíos, primos y demás familiares y amigos que siempre están dispuestos a brindarme su apoyo.

Este logro no hubiese sido posible sin el aliento, confianza e incondicional apoyo de todos ustedes.

Blas G. Ramos L.

Agradecimientos

Primeramente a Dios, por su omnipotente presencia que me guía en todo momento y me da valor para afrontar los momentos más difíciles.

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela por permitirme crecer personal y profesionalmente en sus aulas.

Al Licenciado Mauricio Di Lorenzo por haberme brindado su tiempo y apoyo desinteresadamente y por sus útiles sugerencias y comentarios. Su colaboración técnica fue determinante para la culminación de este proyecto.

Al Profesor Wadou Baré por estar siempre dispuesto a ofrecerme su mano amiga y por sus pertinentes consejos. Su apoyo fue de gran ayuda para mi persona.

A los miembros de la Comisión de Investigación de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV por ser consciente de la problemática asociada a la situación que atravesó la población estudiantil durante los hechos recientemente acaecidos en el país.

A PDVSA Intevep, S.A. por haber patrocinado este trabajo.

A mi tío Jesús por su apoyo incondicional, sus consejos y su constante atención hacia mi persona.

A mi hermano Enrique por su tiempo y oportuna ayuda en los momentos claves.

A mis amigos, especialmente a Carolina, por su hermandad y permitirme saber que cuento con ellos en todo momento.

Muchas gracias a todos.

Blas G. Ramos L.

1.4.1.2.2. El potencial Zeta.	35
1.4.2. Fuerza no DLVO.	38
1.4.2.1. Fuerzas estructurales o de solvatación.	38
1.4.2.2. Otras interacciones estructurales.	39
1.5. Ángulo de contacto.	41
1.5.1. Histéresis del ángulo de contacto.	44
1.5.2. Ángulo de contacto dinámico.	46
1.5.3. Determinación del ángulo de contacto.	48
1.5.3.1. Método de la gota posada.	50
1.5.3.2. Método del plato de Wilhelmy.	52
1.6. Antecedentes.	58
1.7. Asfaltenos.	62
1.7.1. Composición y estructura química.	62
1.7.2. Efectos de la presencia de asfaltenos sobre la mojabilidad. . .	65
1.8. Efectos de la salinidad y pH del agua en la mojabilidad.	67
2. Metodología	
2.1. Procedimientos.	70
2.1.1. Aplicación de la teoría de dispersión y estabilidad coloidal. .	70
2.1.1.1. Construcción de la isoterma de presión de separación.	70
2.1.1.2. Ángulo de contacto en condiciones de equilibrio termodinámico y mojabilidad.	81
3. Resultados y discusión	
3.1. Aplicación de la teoría DLVO en sistemas crudo/sólido/fluido.	87
3.1.1. Isotermas de presión de separación.	87
3.1.2. Ángulos de contacto teóricos y experimentales.	90

3.2. Efectos de la presión capilar.	95
3.3. Efectos del pH y la salinidad del medio acuoso.	97
3.4. Efectos del tipo de superficie.	100
3.5. Efectos de la densidad y composición del crudo.	102
3.6. Efectos de la estructura molecular del solvente.	104
4. Conclusiones y Recomendaciones	
4.1. Conclusiones.	109
4.2. Recomendaciones.	111
Bibliografía.	112
Apéndice.	121

Índice de Figuras

	Página
1.1. Movimiento de una gota de agua atrapada en la garganta de un poro entre granos de una roca.	9
1.2. Ángulos de contacto macroscópicos: (a) sólido mojado al agua, (b) sólido mojado al crudo.	10
1.3. Proceso de mojabilidad adhesional.	12
1.4. Proceso de mojabilidad de esparcimiento.	13
1.5. Esquema de mojabilidad inmersional.	14
1.6. Esquema representativo de las interacciones intermoleculares en el seno de un líquido y en la interfase líquido-aire.	20
1.7. Gráfica de Zisman para n-alcanos sobre polietileno.	22
1.8. Región de contacto entre dos fluidos y un sólido. T , μ_c y ϕ_g son constantes.	24
1.9. Esquema general de interacciones que influyen en los procesos de estabilidad coloidal.	25
1.10. Componentes individuales de la presión de separación.	26
1.11. (a) Constante de Hamaker para una película de agua ubicada entre un mineral y una fase oleica, (b) constante de Hamaker para una película de aceite ubicada entre un mineral y una fase acuosa.	28
1.12. Atmósfera iónica de dos superficies cargadas que interactúan con una distancia de separación aproximada al doble de la longitud de Debye.	31
1.13. Modelo de la doble capa eléctrica según Gouy-Chapman.	33
1.14. Dos maneras de visualizar la doble capa.	34
1.15. Orientación de moléculas de agua en capas de hidratación en las proximidades de una partícula superficial de otro material.	39

1.16. Definiciones de ángulos de contacto: (a) ángulo de contacto intrínseco; (b) ángulo de contacto actual; (c) ángulo de contacto aparente.	42
1.17. Configuración de una interfase en equilibrio dinámico.	46
1.18. Esquema de una gota posada.	51
1.19. Plato de Wilhelmy estático.	53
1.20. Diagrama fuerza-distancia para un caso idealizado con histéresis en el ángulo de contacto.	55
1.21. Esquema de histéresis del ángulo de contacto y anclaje de la línea de contacto trifásico líquido-líquido-sólido.	57
1.22. Esquema de histéresis del ángulo de contacto y deslizamiento durante la transición de θ_A a θ_R	58
1.23. Diagrama que ilustra el proceso de cohesión (a) y adhesión (b) termodinámica.	60
1.24. Solubilidad de los asfaltenos presentes en el petróleo.	62
1.25. Estructuras moleculares de asfaltenos propuestas por Speight y Moschopedis (A) y Strausz (B).	64
1.26. Grupo asfáltico según deducción de análisis por difracción de rayos X.	65
1.27. Enlace perpendicular entre un asfalteno y la superficie de un mineral.	66
1.28. Enlace horizontal entre un asfalteno y la superficie de un mineral.	67
2.29. Contribución dispersiva a la isoterma de presión de separación total para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo.	74
2.30. Potencial zeta del cuarzo en función del pH y a dos concentraciones diferentes de NaCl.	75
2.31. Potencial zeta de la calcita en función del pH y a dos concentraciones diferentes de NaCl.	75

2.32. Potencial zeta de la dolomita en función del pH y a dos concentraciones diferentes de NaCl.	76
2.33. Contribución electrostática a la isoterma de presión de separación total para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo.	78
2.34. Contribución estructural a la isoterma de presión de separación total para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo.	80
2.35. Isoterma de presión de separación total para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo.	81
2.36. Curva del ángulo de inclinación para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH =10).	82
3.37. Isoterma de presión de separación correspondiente al sistema G-9/ fase acuosa (NaCl 0%, pH=4)/cuarzo.	87
3.38. Isotermas de presión de separación total y contribución electrostática correspondientes al sistema G-9/cuarzo en presencia de una fase acuosa con salinidad nula y pH iguales a 6 y 10.	89
3.39. Isoterma de presión de separación total para el sistema G-9/cuarzo en presencia de una fase acuosa con pH igual 10 y concentraciones de NaCl del 0 y 1% p/v.	90
3.40. Ángulos de contacto teóricos y experimentales sobre cuarzo, calcita y dolomita correspondientes al sistema G-9/fase acuosa (NaCl 1%, pH = 10).	93
3.41. Ángulos de contacto teóricos y experimentales sobre cuarzo, calcita y dolomita correspondientes al sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH = 10).	94
3.42. Ángulos de contacto teóricos y experimentales sobre cuarzo, calcita y dolomita correspondientes al sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 1%, pH = 10)/cuarzo.	94

3.43. Isoterma de presión de separación correspondiente al sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 0%, pH=10)/cuarzo considerando una presión capilar igual a $1,04 \cdot 10^6$ Pa	95
3.44. Correlación lineal entre los ángulos de contacto teóricos y la presión capilar correspondientes al sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 0%, pH=10)/cuarzo.	96
3.45. Ángulos de contacto sobre cuarzo para los crudos involucrados en el estudio en presencia de una fase acuosa de salinidad nula y a pH = 7 y 10.	97
3.46. Ángulos de contacto del UD-203 sobre cuarzo y calcita en presencia de una fase acuosa con una salinidad del 1% y a pH = 7 y 10.	98
3.47. Ángulos de contacto correspondientes al sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH=4, 6 y 10)/cuarzo a diferentes presiones capilares.	99
3.48. Ángulos de contacto de los crudos involucrados en el estudio sobre cuarzo, calcita y dolomita en presencia de una fase acuosa con pH=10 y 0% de NaCl.	100
3.49. Potenciales zeta del cuarzo, la calcita y la dolomita en un medio acuoso con salinidad nula y pH=10.	101
3.50. Ángulos de contacto de los crudos involucrados en el estudio sobre cuarzo, calcita y dolomita en presencia de una fase acuosa con pH =10 y 1% de NaCl.	102
3.51. Ángulos de contacto sobre cuarzo en función de la gravedad API de los crudos involucrados en el estudio en presencia de una fase acuosa con pH neutro y diferente concentración salina.	103
3.52. Ángulos de contacto sobre dolomita para los crudos involucrados en el estudio en presencia de una fase acuosa con NaCl 1% p/v; pH = 7 y 10.	104

3.53. Isoterma de presión de separación para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH= 10)/cuarzo considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1nm.	105
3.54. Ángulos de contacto, a diferentes presiones capilares, del sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH=7)/dolomita, considerando una longitud de decaimiento igual 0,6 y 1 nm.	106
3.55. Ángulos de contacto, a diferentes espesores de película, del sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH=7)/dolomita, considerando una longitud de decaimiento igual 0,6 y 1 nm.	107

Índice de Tablas

	Página
1.1. Técnicas para la determinación de la mojabilidad.	19
1.2. Puntos isoeléctricos o puntos de carga cero para algunos minerales. .	37
1.3. Métodos para la determinación del ángulo de contacto.	48
2.4. Parámetros de interés de los minerales sometidos a estudio.	71
2.5. Propiedades y composición de los crudos.	71
2.6. Índices de refracción de los crudos.	72
2.7. Constantes de Hamaker de los sistemas estudiados.	73
2.8. Potenciales eléctricos de los crudos.	76
2.9. Datos experimentales de tensión interfacial crudo/agua y ángulos de contacto sobre cuarzo.	84
2.10. Datos experimentales de ángulos de contacto sobre calcita.	84
2.11. Datos experimentales de ángulos de contacto sobre dolomita.	85
3.12. Ángulos de contacto sobre cuarzo obtenidos por vía teórica.	91
3.13. Ángulos de contacto sobre calcita obtenidos por vía teórica.	91
3.14. Ángulos de contacto sobre dolomita obtenidos por vía teórica.	92

Introducción

En los yacimientos de petróleo, en casi la totalidad de los casos, coexisten al menos dos fluidos: el crudo y el agua de formación, junto, eventualmente, con una fase gaseosa. La producción de crudo ocurre, entonces, por el movimiento conjunto de estos fluidos inmiscibles (Di Lorenzo et al., 2001).

El conocimiento de las propiedades de las rocas del yacimiento y de los fluidos contenidos en su interior es fundamental para la apropiada caracterización de éstos, y de la selección de la mejor estrategia para su explotación y desarrollo. Para decidir cuál es la estrategia apropiada, se evalúa su factibilidad a través de la simulación del comportamiento de flujo multifásico en el yacimiento de interés. Este modelaje, a escala macroscópica, requiere el conocimiento de propiedades asociadas a la interacción roca-fluido, una de ellas es la mojabilidad o condición de mojado de la roca, que es una medida de la afinidad de la superficie mineral por algunos de los fluidos presentes en el medio (Araujo M. y Araujo Y.C., 2000).

La mojabilidad es un factor decisivo en la localización, flujo y distribución de fluidos en un reservorio. Está íntimamente relacionada con la presión capilar, la permeabilidad relativa y es determinada por factores como el pH y la salinidad del agua de formación y propiedades eléctricas de las interfases. Por lo tanto, un cambio en esta condición durante un proceso de acceso y producción de crudo puede alterar su recobro en un sentido favorable (“estimulación”) o desfavorable (“daño a la formación”) (Anderson, 1986; Araujo M. y Araujo Y.C., 2000).

La determinación y restauración de la mojabilidad de un reservorio en el laboratorio son aún problemáticas, debido a la dificultad para reproducir las condiciones del reservorio. No obstante, actualmente existen diferentes técnicas experimentales, con distintos alcances y limitaciones, útiles para el análisis de las interacciones roca-fluido, tales como: microscopía electrónica, medidas dieléctricas, medidas ultrasónicas, electroforesis capilar, prueba de Amott-Harvey, resonancia magnética, flotación de películas y pruebas de adhesión (Andersen et al., 1988; Araujo M. y Araujo Y.C., 2000; Grattoni et al., 2002).

El ángulo de contacto es una medida útil de mojabilidad; proporciona información sobre energías de superficie, rugosidad y heterogeneidad de la misma. En un sistema bien definido, el ángulo de contacto entre dos fases y una superficie sólida no rugosa, plana y homogénea es una indicación de la preferencia de mojado que depende de las energías interfaciales entre el sólido-fluido y fluido-fluido. (Buckley, 2001; Ramé, 1997; Tadros, 1989).

A pesar de los diversos estudios que se han realizado sobre los fenómenos que influyen sobre la mojabilidad, ha sido difícil definir reglas inequívocas que la relacionen con diferentes variables, tales como: presión, temperatura, el tipo de sólido, la composición química del crudo, las condiciones de pH y salinidad del agua de formación y la presencia de agentes tensoactivos.

En virtud de lo anteriormente expuesto, existe la necesidad imperante de investigar las interacciones roca-fluido y sus propiedades asociadas para proponer formas nuevas y eficientes de cuantificarlas apropiadamente.

Planteamiento del problema

En la actualidad, no se ha alcanzado un entendimiento profundo de los problemas asociados al ángulo de contacto en sistemas crudo/sólido/fluido porque los fenómenos físico-químicos e hidrodinámicos involucrados son bastante complejos ya que dependen de una gran cantidad de factores tales como presión, temperatura, composición y cantidad de fluidos presentes, mineralogía de la superficie, su carácter energético, distribución de fluidos, pH, iones presentes, reacciones de acidificación, disolución-precipitación e intercambio catiónico.

Existen herramientas teóricas de análisis, sólidamente establecidas, que tratan de describir el comportamiento de los sistemas crudo/roca/agua. Tal es el caso de la teoría DLVO (Derjaguin-Landau's-Verwey-Overbeek's) que trata la estabilidad y floculación de coloides liofóbicos, considerando interacciones electrostáticas y de van der Waals que ocurren a escala microscópica entre la superficie mineral y los distintos fluidos contenidos en el espacio poroso (Hirasaki, 1991; Shaw, 1977). Para la descripción del ángulo de contacto es necesario considerar otras fuerzas de superficie, colectivamente llamadas fuerzas estructurales (Hirasaki, 1991).

En este trabajo se empleará la teoría DLVO para la construcción de las isoterms de presión de separación donde se consideran fuerzas de carácter dispersivo, electrostático y estructural. La combinación de esta teoría con la termodinámica de películas delgadas, permite calcular el ángulo de contacto de sistemas fluido/sólido/fluido a partir de cierta información básica: composición físico-química, presión, temperatura y/o mediciones de potencial zeta, tensión interfacial, constante de Hamaker.

Los ángulos de contacto obtenidos por vía teórica serán posteriormente comparados con datos experimentales reportados en la bibliografía. Se pretende estudiar algunos de los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares que afectan la mojabilidad de los sistemas crudo/sólido/fluido.

Además, se analizará el efecto, sobre la mojabilidad y ángulo de contacto, de diversos factores tales como la presión capilar, el tipo de superficie mineral, densidad y composición de la fase oleica, el pH y la salinidad de la fase acuosa, el potencial eléctrico de las especies involucradas, la constante de Hamaker y la tensión interfacial .

La finalidad de este estudio radica en la necesidad de contribuir a un mayor entendimiento de los fenómenos asociados a la interacción roca-fluido.

Objetivo(s)

General:

- Aplicar teorías de estabilidad de dispersiones coloidales para calcular el ángulo de contacto y predecir el comportamiento de la mojabilidad de sistemas crudo/sólido/fluido como función de varios parámetros fisicoquímicos: potencial zeta, pH y salinidad del medio acuoso, tensión interfacial, composición química del crudo, tipo de superficie, constante de Hamaker.

Específicos:

- Construir las isotermas de presión de separación para los sistemas crudo/sólido/fluido involucrados en el estudio considerando interacciones de tipo van der Waals, electrostáticas y de solvatación.
- Estudiar el efecto de la presión capilar sobre la mojabilidad de sistemas crudo/sólido/fluido.
- Comparar los resultados obtenidos por vía teórica con datos de mediciones experimentales reportados en la literatura.
- Estudiar la posibilidad de establecer correlaciones teóricas para predecir la mojabilidad de sistemas crudo/sólido/fluido.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Mojabilidad.

La mojabilidad se define como la tendencia de un fluido a esparcirse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles (Anderson, 1986). La información sobre mojabilidad es fundamental para el entendimiento de problemas de flujo multifásico empezando por migración de crudos desde las rocas del reservorio hasta los mecanismos de producción primaria y mejorar los procesos de recuperación de crudo. La mojabilidad de un reservorio puede ser definida como la afinidad preferencial de la roca madre, ya sea, por la fase rica en agua o la fase rica en aceite y está determinada por complejas condiciones de límites interfaciales que actúan en el medio poroso de la roca (Anderson, 1986; Tweheyo et al., 1999).

Es importante destacar que el término de mojabilidad es usado para la preferencia de mojado de la roca y no se refiere, necesariamente, a que el fluido esté en contacto con ésta en un tiempo dado (Anderson, 1986).

De este modo se puede establecer que si un medio poroso es mojable a una determinada fase (fase mojante), esta condición se traduce en que:

1. La fase mojante ingresa al medio poroso en forma espontánea. Y, por lo tanto, es necesario entregar energía para sacarla del medio poroso.
2. La fase mojante tiende a ocupar los capilares de menor diámetro dentro de la red poral y formar una película continua sobre la superficie sólida. Y, en consecuencia, es difícil de movilizar a través del medio poroso.

En forma complementaria se puede establecer que:

1. La fase no-mojante es expulsada del medio poroso en forma espontánea. Y, por lo tanto, no es necesario entregar energía para extraerla de la red poral. Sólo es necesario disponer de una fuente de fase mojante para que la reemplace en forma espontánea.

2. La fase no-mojante tiende a concentrarse en el centro de los poros grandes en la forma de glóbulos esféricos. En consecuencia, la fase no-mojante es más fácilmente movilizable (Araujo M. y Araujo Y.C., 2000; Crotti, 2001).

Sin embargo, estas definiciones tienen sus limitaciones. En sistemas ideales (ej.: medios porosos formados por manojos de capilares rectos) y en ausencia de fuerzas gravitatorias, el desplazamiento de la fase no-mojante por la fase mojante procede hasta que se produce un reemplazo total de una por otra.

En sistemas reales se presentan dos fenómenos que los hacen diferir de los sistemas ideales:

1. Los sistemas porales naturales atrapan fases residuales durante los desplazamientos inmiscibles.
2. Es muy frecuente la presencia de mojabilidades mixtas.

El primer punto impide que el reemplazo de una fase por otra se complete. Cuando la fase desplazada se hace discontinua, ya no es posible que progrese el desplazamiento. Esta característica pone un primer límite en la posibilidad de completar la imbibición (la fase mojante desplaza a la no mojante).

El segundo punto se manifiesta impidiendo que se alcancen las saturaciones residuales durante el proceso espontáneo de imbibición. Esta segunda limitación hace que el reemplazo de una fase por otra se detenga antes de llegar a la condición residual de la fase no-mojante (Araujo M. y Araujo Y.C., 2000; Crotti, 2001).

Según conceptos de flujo multifásico, el transporte de crudo a través de un capilar se ve favorecido cuando sus paredes son homogéneamente mojadas por una capa lubricante de agua (Di Lorenzo et al., 2001). La presión mínima requerida, P_{cwb} , para que el crudo desplace una gota de agua que se encuentra atrapada en la garganta de un poro entre granos de una roca (ver figura 1.1), es igual a (Chilingar et al., 1997):

$$P_{cwb} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \cos \theta \quad (1)$$

donde σ es la tensión interfacial crudo-agua; r_1 y r_2 son los radios de la gota en dos direcciones perpendiculares y θ es el ángulo de contacto.

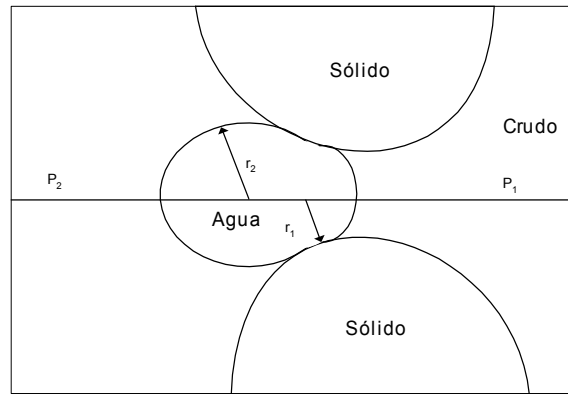


Figura 1.1. Movimiento de una gota de agua atrapada en la garganta de un poro entre granos de una roca (Chilingar et al., 1997).

1.1.1. Tipos de mojabilidad

1.1.1.1. Desde el punto de vista físico-químico

1.1.1.1.1. Mojabilidad al agua, mojabilidad al crudo y mojabilidad neutral.

Cuando la roca es mojada al agua, ésta última tiende a ocupar los poros más pequeños y a estar en contacto con la mayor parte de la superficie de la roca. Similarmente, en un sistema mojado al crudo, la roca está preferiblemente en contacto con el crudo; la localización de los dos fluidos es contraria al caso de la mojabilidad al agua y el crudo ocupará los poros más pequeños y estará en contacto con la mayor parte de la superficie de la roca (ver figura 1.2).

Cuando la roca no tiene marcada preferencia por la fase acuosa o la oleica, se dice que el sistema es neutral o de mojabilidad intermedia.

Históricamente, se creía que todos los reservorios de petróleo eran fuertemente mojados al agua. Esto estaba basado en que: primero, la mayoría de las rocas sedimentarias limpias son fuertemente mojadas al agua y segundo, los reservorios de piedra arenisca se encontraban en medios acuosos; se asumía que el agua connata evitaba que el crudo entrara en contacto con la superficie de la roca.

Las rocas de un reservorio pueden cambiar su condición original de fuerte mojabilidad al agua por la adsorción de compuestos polares y/o la deposición de materia orgánica originalmente presente en el crudo. Algunos crudos hacen que la mojabilidad de una roca sea hacia el aceite por la deposición de una gruesa película orgánica en la superficie mineral. Otros crudos contienen compuestos polares que pueden ser adsorbidos para hacer la roca más mojabla al aceite. Algunos de estos compuestos son lo suficientemente solubles en agua para pasar a través de la fase acuosa de la roca (Anderson, 1986).

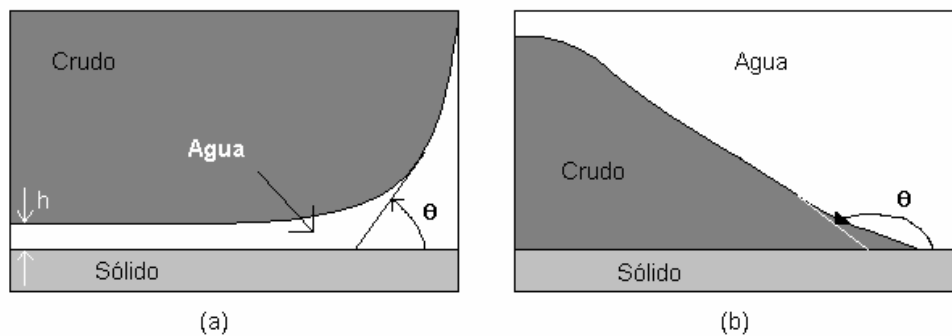


Figura 1.2. Ángulos de contacto macroscópicos: (a) sólido mojado al agua, (b) sólido mojado al crudo.

1.1.1.1.2. Mojabilidad fraccional.

El hecho de que la mojabilidad de la roca puede ser alterada por compuestos adsorbibles presentes en el crudo hace inferir que puedan existir formas heterogéneas de mojabilidad en las rocas del reservorio. Generalmente, la superficie interna de las rocas del reservorio está compuesta de muchos minerales

con diferentes superficies y propiedades de adsorción, lo cual puede ocasionar variaciones en la mojabilidad. En mojabilidad fraccional, los componentes del crudo son fuertemente adsorbidos en ciertas áreas de la roca, por lo tanto, una porción de la roca es fuertemente mojada al aceite, mientras que el resto presenta fuerte mojabilidad al agua. Es de notar que esto es conceptualmente diferente de la mojabilidad intermedia, la cual asume que todas las porciones de la superficie de la roca tienen una leve pero igual preferencia a ser mojadas por la fase acuosa o la fase oleica. La mojabilidad fraccional también es llamada mojabilidad heterogénea, moteada o dalmatiana (Anderson, 1986).

1.1.1.1.3. Mojabilidad mixta.

Salathiel (Salathiel, 1973) introdujo el término de mojabilidad mixta para un tipo especial de mojabilidad fraccional en la cual las superficies mojadas al aceite forman caminos continuos a través de los poros más largos. Los poros más pequeños siguen siendo mojados al agua y no contienen aceite. El hecho de que el aceite, en un núcleo de mojabilidad mixta, esté localizado en los poros de mayor tamaño hace que exista una leve pero finita permeabilidad al aceite a muy bajas saturaciones de éste. Esto permite que continúe el drenaje de aceite durante la inyección de agua hasta que se alcancen bajas saturaciones de aceite. Nótese que la principal diferencia entre mojabilidad mixta y fraccional es que esta última no implica localizaciones específicas para las superficies mojadas ni caminos continuos de mojabilidad al aceite (Anderson, 1986).

Este tipo de mojabilidad mixta ha sido relacionado con producción continua de crudo y altos factores de recobro (Salathiel, 1973).

1.1.1.2. Desde el punto de vista termodinámico

Myers (Myers, 1988) menciona tres clases de mojabilidad: mojabilidad de adhesión, mojabilidad de esparcimiento y mojabilidad de inmersión. Las diferencias entre éstas pueden parecer muy sutiles, pero pueden ser muy significantes desde el punto de vista termodinámico y fenomenológico.

1.1.1.2.1. Mojabilidad de adhesión

La mojabilidad de adhesión se refiere a la situación en la cual un sólido, previamente en contacto con una fase vapor, es puesto en contacto con una fase líquida. Durante este proceso, un área específica de la interfase sólido/vapor, A_a , es reemplazada por un área igual de la interfase sólido/líquido, como se muestra en la figura 1.3. El cambio en entalpía libre, ΔG , para este proceso está dado por:

$$-\Delta G = A_a (\gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}) \quad (2)$$

$$A_a = L_a^2 \quad (3)$$

donde γ_{ij} ($ij = lv, sl$ y sv) son las tensiones interfaciales de las interfases líquido-vapor (lv), sólido-líquido (sl) y sólido-vapor (sv). L_a corresponde al valor de la arista de una porción cúbica del líquido.

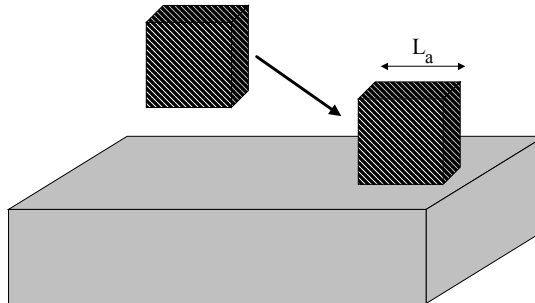


Figura 1.3. Proceso de mojabilidad adhesional (Myers, 1988).

1.1.1.2.2. Mojabilidad de esparcimiento

La mojabilidad de esparcimiento aplica a la situación en la cual un líquido (L1) y el sólido están previamente en contacto y el líquido se esparce para desplazar un segundo fluido (L2, usualmente aire). Durante el proceso de esparcimiento, el área interfacial entre el sólido y L2 decrece en una cantidad igual a la que se incrementa el área interfacial entre el sólido y L1. El área interfacial entre L1 y L2 también se incrementa durante el proceso (figura 1.4).

El cambio total de energía en el sistema será:

$$-\Delta G = A_e (\gamma_{SL2} - \gamma_{SL1} - \gamma_{12}) \quad (4)$$

$$A_e = A_2 - A_1 \quad (5)$$

$$A_1 = \pi D_1^2 \quad (6)$$

$$A_2 = \pi D_2^2 \quad (7)$$

donde γ_{12} es la tensión interfacial entre los fluidos L1 y L2, γ_{SL1} y γ_{SL2} corresponden a las tensiones interfaciales entre el sólido y los fluidos L1 y L2, respectivamente. A_1 es el área que ocupa la gota sobre el sólido antes de esparcirse, A_2 es el área que ocupa la gota después de esparcirse y A_e es la diferencia entre ambas áreas ($A_e > 0$). D_1 y D_2 representan los diámetros de la gota antes y después del esparcimiento, respectivamente. El término entre paréntesis, definido como el coeficiente de esparcimiento S, es positivo si L1 desplaza espontáneamente a L2 y se esparce completamente sobre la superficie (o en la mayor extensión posible). Si S es negativo, el proceso de esparcimiento no ocurre espontáneamente.

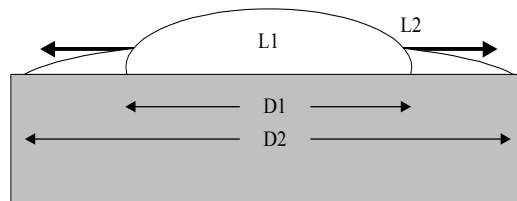


Figura 1.4. Proceso de mojabilidad de esparcimiento (Myers, 1988).

1.1.1.2.3. Mojabilidad de inmersión

Y el tercer tipo de mojabilidad, mojabilidad de inmersión, cubre la situación en la cual un sustrato sólido (s), previamente en contacto con un fluido (f_1), es completamente inmerso en otro fluido (f_2), desplazando completamente toda la interfase sf_1 (figura 1.5). El cambio en entalpía libre para este sistema viene dado por:

$$-\Delta G = A_i (\gamma_{sf_1} - \gamma_{sf_2}) \quad (8)$$

$$A_i = 6L_i^2 \quad (9)$$

donde γ_{sf_1} y γ_{sf_2} corresponden a las tensiones interfaciales entre el sólido y los fluidos f_1 y f_2 , respectivamente. A_i es el área de un sólido de forma cúbica y L_i es el valor de la arista de dicho cubo.

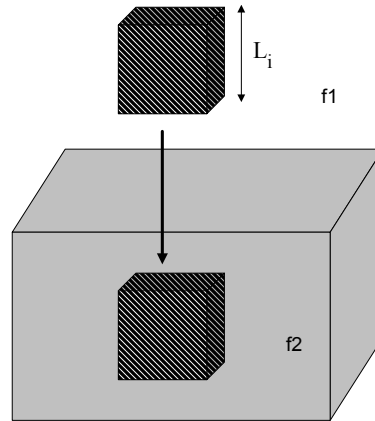


Figura 1.5. Esquema de mojabilidad inmersional (Myers, 1988).

1.1.2. Determinación de la mojabilidad.

Las interacciones roca-fluido son muy complejas de describir, no sólo desde el punto de vista matemático, sino fisicoquímico, ya que dependen de una gran cantidad de factores tales como presión, temperatura, composición y cantidad de fluidos presentes, mineralogía de la superficie, su carácter energético, distribución de fluidos, pH, iones presentes, reacciones de acidificación, disolución-precipitación e intercambio catiónico.

La complejidad a escala microscópica de estas interacciones se manifiesta a escala macroscópica, dando como resultado una alta incertidumbre en los valores de las propiedades derivadas de ellas, que se usan para describir el comportamiento del flujo multifásico. Esta problemática puso de manifiesto la necesidad de investigar y proponer nuevas y mejores formas de cuantificar apropiadamente estas interacciones y sus propiedades asociadas (Araujo M. y Araujo Y.C., 2000).

Diversos procedimientos han sido propuestos para determinar la mojabilidad de rocas y sus efectos en la recuperación de petróleo. Sin embargo, los procedimientos son laboriosos y fundamentalmente cualitativos. Algunas de estas técnicas son mencionadas a continuación:

- a) *Técnicas analíticas de superficie* (Araujo M. y Araujo Y.C., 2000): A través de una serie de investigaciones efectuadas se ha sugerido el uso de las técnicas analíticas de superficie (SSAT) para evaluar la mojabilidad de las rocas de yacimiento. Estas técnicas son sensibles sólo a las capas más externas de los sólidos, por lo que son centrales en el estudio de muchos procesos que tienen lugar en la superficie de ellos, particularmente en catálisis heterogénea, corrosión de materiales y fabricación de dispositivos semiconductores. Al igual que estos procesos, la mojabilidad de una roca está asociada a lo que ocurre con las capas atómicas más externas del sólido. En general, el estudio de superficies mediante SSAT involucra el uso de varias técnicas, tales como: la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de ion dispersado (ISS) y espectroscopía de electrones Auger (AES). Este enfoque basado en múltiples técnicas de superficie ofrece gran ventaja para el estudio a escala atómica de la mojabilidad de rocas de yacimiento.
- b) *Microscopia electrónica* (Araujo M. y Araujo Y.C., 2000): la microscopia electrónica de barrido (MEB) ha sido ampliamente utilizada para la determinación de la distribución de minerales y parámetros petrofísicos en rocas de yacimiento, gracias a las técnicas analíticas de ésta: contraste topográfico y químico. Debido a la necesidad de una técnica que permita no sólo conocer la distribución de minerales sobre la superficie de la roca, sino de visualizar la distribución de fluidos en segmentos individuales de poro, se ha propuesto el uso de una técnica que acopla un microscopio electrónico de barrido con un sistema de enfriamiento de muestras (Crio-MEB). La necesidad de técnicas que proporcionen un análisis directo de la estructura interna de las fases e interfases presentes en el medio poroso, en especial medios que contengan inclusiones acuosas, hizo pensar en el uso de la técnica

de microscopía electrónica de transmisión (MET) utilizando réplicas de microfracturas, que permite el estudio de la estructura interna de las distintas fases fluidas presentes en el interior del medio poroso a escala de segmento poroso.

- c) *Medidas dieléctricas* (Araujo M. y Araujo Y.C., 2000): este tipo de medidas permite investigar las propiedades físicas de las rocas de una manera no destructiva, rápida y precisa a un costo relativamente bajo. Para entender cómo la mojabilidad afecta la respuesta dieléctrica de la roca, hay que tener en mente que esta propiedad afecta la distribución de los fluidos dentro del espacio poroso. Ya que el agua y el aceite poseen propiedades dieléctricas distintas, se esperan diferencias considerables en el espectro dieléctrico de rocas con diferente mojabilidad. La aplicación de un campo eléctrico a una roca produce efectos diferentes dependiendo de la mojabilidad de la misma. En el caso de una roca mojada al agua, los iones disueltos en el agua son capaces de moverse en la película de agua que recubre los poros y viajar a distancias relativamente largas antes de ser atrapadas dentro de una interfaz agua/roca o una interfaz agua/aceite. Para una roca mojada al aceite (a la saturación de agua irreducible), la distancia que recorren los iones, los cuales están contenidos en gotas esféricas de agua dentro de los poros más grandes, será de tamaño comparable y menor que el diámetro de dichos poros. La desventaja de este tipo de mediciones radica en que se debe dedicar cierto esfuerzo al desarrollo de modelos adecuados que permitan interpretar en detalle las observaciones experimentales.
- d) *Medidas acústicas ultrasónicas* (Mammana, 2000): las medidas de velocidades de propagación de ondas ultrasónicas (conocidas en la literatura como ondas P(compresionales) y S(de cizalla)) pueden usarse para inferir sobre la condición de mojado de una roca saturada o parcialmente saturada con fluido. Los experimentos muestran que la velocidad de las ondas acústicas disminuye con la saturación del fluido para valores por debajo del 40% y luego alcanzan un valor prácticamente independiente de la saturación. Este

comportamiento se mantiene a medida que se incrementa la presión de confinamiento, presión aplicada para simular físicamente las condiciones a las que está sometida la roca de yacimiento. Para las muestras mojadas al agua, se encuentra que la velocidad es sistemáticamente menor que las que tienen afinidad por el crudo con un valor intermedio para las muestras con mojado intermedio.

- e) *Prueba de Ammot-Harvey* (Toledo et al., 1995; Crotti, 2001): en este método las muestras de rocas se saturan con agua de formación y luego, rutinariamente, se preparan para la prueba mediante centrifugación en aceite mineral hasta alcanzar la saturación irreducible de agua. La prueba consiste en los siguientes cuatro pasos: (1) sumergir la muestra en agua de formación y medir el volumen de aceite mineral, V_{osp} , espontáneamente desplazado mediante imbibición de agua de formación; (2) centrifugar la muestra en agua de formación hasta alcanzar la saturación residual de aceite y medir el volumen de aceite desplazado, V_{od} ; (3) sumergir la muestra en aceite mineral y medir el volumen de agua de formación, V_{wsp} , espontáneamente desplazado mediante imbibición de aceite; (4) centrifugar la muestra en aceite mineral hasta alcanzar la saturación irreducible de agua y medir la cantidad de agua desplazada, V_{wd} . Los resultados de la prueba se expresan mediante tres índices: un índice de mojabilidad al agua definido mediante $\delta_w = V_{osp} / (V_{osp} + V_{od})$, un índice de mojabilidad al aceite definido como $\delta_o = V_{wsp} / (V_{wsp} + V_{wd})$ y un índice global, que combina δ_w y δ_o , expresado como $I = \delta_w - \delta_o$. De acuerdo con la interpretación clásica, la muestra es mojada al agua cuando $+0,3 \leq I \leq +1$; mojada neutralmente si $-0,3 \leq I \leq +0,3$ y mojada al aceite cuando $-1 \leq I \leq -0,3$.
- f) *Método USBM (Oficina de Minas de EUA)* (Donaldson et al., 1969): este método es similar a la prueba de Amott, también mide la mojabilidad promedio del sistema. Compara el trabajo necesario para que un fluido desplace a otro en una muestra determinada. El fluido mojante requiere menos

trabajo para desplazar de la muestra al fluido no-mojante. Se determinan las curvas de presión capilar para los dos desplazamientos y se calcula el índice de mojabilidad $I_w = \log(A_o / A_w)$, donde A_o y A_w son las áreas bajo las curvas de presión capilar del aceite y agua respectivamente. Si el índice $I_w > 0$ entonces el medio poroso es mojado al agua y si $I_w < 0$ la muestra es mojada al crudo. Si $I_w \cong 0$ entonces se dice que la muestra es de mojabilidad intermedia.

- g) *Flotación de películas* (Fuerstenau et al., 1991): la técnica de flotación puede ser utilizada para inferir las características de mojado de partículas sólidas en especial para aquellas que poseen superficies heterogéneas. En flotación de películas, las partículas colocadas sobre la superficie de un líquido son imbibidas dentro del mismo solamente cuando su tensión interfacial crítica de mojado es mayor o igual que la tensión superficial del líquido mojanete. La flotación de películas es sensible a la hidrofobicidad de la superficie y la heterogeneidad de las partículas. La técnica ha demostrado ser sensible a las diversas condiciones de mojado incluyendo mojabilidad intermedia.
- h) *Pruebas de adhesión de crudos sobre superficies minerales* (Araujo M. y Araujo Y.C., 2000): estas pruebas, en presencia de agua de formación, han sido empleadas para caracterizar la mojabilidad de superficies minerales y evaluar el impacto de parámetros fisicoquímicos en el diseño de fluidos de inyección que modifiquen la mojabilidad de yacimientos a favor de un mayor recobro o, simplemente, que la preserve en aquellos casos donde sea óptima. A través de estas pruebas se obtienen mapas tridimensionales (pH y salinidad del agua) de adhesión, los cuales establecen claramente la existencia de un pH de transición que separa la zona de adhesión permanente, donde el sustrato exhibe mojabilidad fuerte a la fase oleica y de una zona de no-adhesión, en la que el sustrato exhibe mojabilidad fuerte al agua.

En la tabla 1.1. se recopilan las técnicas antes mencionadas, la propiedad que evalúan, la escala tecnológica donde son relevantes y su disponibilidad en PDVSA-Intevep (Araujo M. y Araujo Y.C., 2000):

Tabla 1.1. Técnicas para la determinación de la mojabilidad			
Técnica	Propiedad evaluada	Escala tecnológica	Disponibilidad
Analíticas de Superficie (SSAT)	Mojabilidad	Microscópica	D
Microscopia electrónica	Composición	Microscópica	D
- Convencional	Mojabilidad	Microscópica	DR
- Con enfriado	Distribución de fluidos		DR
Medidas dieléctricas	Mojabilidad	Microscópica	ED
	Distribución de fluidos	Macroscópica*	ED
	Saturación		D
Medidas ultrasónicas	Constantes elásticas	Macroscópica	D
	Litología		D
	Mojabilidad		ED
	Saturación		D
Prueba de Amott-Harvey	Mojabilidad	Microscópica	D
Flotación de películas	Mojabilidad	Macroscópica	D
Pruebas de adhesión	Mojabilidad	Macroscópica	D

* En el pozo

D: Disponible, DR: disponible con restricciones y ED: en desarrollo

1.2. Tensión superficial e interfacial

La tensión superficial es una medida de la energía de cohesión presente en una interfase. Las moléculas de un líquido se atraen la una a la otra. Las interacciones de una molécula en el seno de un líquido están equilibradas por fuerzas atractivas y repulsivas idénticas en todas direcciones. Las moléculas de la superficie de un líquido experimentan un desequilibrio de fuerzas como se muestra en la figura 1.6.

El efecto neto de esta situación es la presencia de energía libre en la superficie. El exceso de energía es llamado energía libre de superficie y puede ser cuantificado como una medida de energía/área. También es posible describir esta situación como una tensión de superficie la cual es cuantificada como una medida de fuerza/longitud. Las unidades comunes para tensión superficial son dinas/cm, erg/cm^2 o mN/m (las tres son equivalentes). Este exceso de energía existe en la interfase de dos fluidos. Si uno de estos fluidos es la fase vapor del líquido, la medida realizada es la tensión superficial. Si la superficie investigada es la interfase entre dos líquidos, la medida se refiere a tensión interfacial. En cualquiera de los casos, al fluido más denso se le denomina ‘fase pesada’ y al menos denso ‘fase liviana’. Los sólidos también poseen energía libre de superficie en sus interfases pero la determinación directa de su valor no es posible a través de las técnicas usadas para los líquidos (Pankow y Cherry, 1996; Salager, 1992).

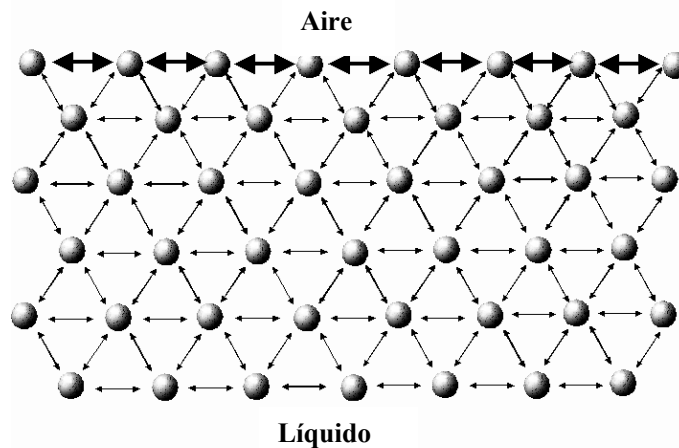


Figura 1.6. Esquema representativo de las interacciones intermoleculares en el seno de un líquido y en la interfase líquido-aire (Pankow y Cherry, 1996).

Los líquidos polares, como el agua, presentan fuertes interacciones intermoleculares y, por lo tanto, altas tensiones superficiales. Cualquier factor que disminuya la fuerza de estas interacciones afectará la tensión superficial. Por ejemplo, un incremento en la temperatura de este sistema o la presencia de surfactantes disminuiría la tensión superficial (Pankow y Cherry, 1996).

1.3. Tipos de superficie.

Al considerar las propiedades de mojado de superficies sólidas, Zisman y Fox (Zisman, 1964) encontraron útil idear unos términos convenientes para identificar los extremos de energía específica libre de superficie de sólidos. Como es sabido, las energías específicas libres de superficie de líquidos (excluyendo los líquidos metálicos) son menores a 100 ergs/cm^2 a temperaturas ordinarias. Algunos sólidos tienen energías libres de superficie que van desde los 500 a los 5000 ergs/cm^2 , mientras mayor sea el valor mayor es su dureza y su punto de fusión. Ejemplos de este tipo de sólidos son los metales ordinarios, los óxidos, nitratos y sulfatos metálicos, sílice, vidrio, cuarzo, rubí, diamante.

Los sólidos orgánicos, que son menos duros, tienen puntos de fusión mucho más bajos y las energías específicas libres de superficie son generalmente menores a 100 ergs/cm^2 . Ejemplos de este tipo de sólidos son las ceras y polímeros orgánicos. Los sólidos que tienen altas energías específicas libres de superficie son llamados “sólidos de alta energía” y aquellos con bajas energías específicas libres de superficie se denominan “sólidos de baja energía”. Esta terminología ha sido ampliamente adoptada (Zisman, 1964).

De la misma forma, Douillard (Douillard et al., 1995) define dos tipos de sólidos, basándose en el esparcimiento de un determinado líquido sobre éstos. Si el líquido se esparce sobre la superficie del sólido, éste se define como “de alta energía”. Si por el contrario, el líquido forma una gota, el sólido es “de baja energía”. Alta, en este caso, significa que la tensión superficial del sólido es mayor a la tensión superficial del líquido.

Los sólidos de baja energía son materiales con poco o ningún momento dipolar y muy baja polarizabilidad, por lo tanto, ellos pueden interactuar ligeramente con el adsorbato sólo a través de las fuerzas de van der Waals. El ejemplo clásico es el sartén de teflón, no adherente, cubierto con politetrafluoroetileno (Hunter, 1986). Zisman propone una forma de obtener la tensión superficial de éste tipo de sólidos a través del método de retracción (Zisman, 1964). En general, un ajuste lineal fue establecido empíricamente entre el coseno del ángulo de contacto y la tensión superficial de una serie de líquidos orgánicos homólogos. La tensión

crítica, γ_c , de la superficie del sólido orgánico se obtiene por la intersección de la recta horizontal $\cos\theta = 1$ con la recta generada del ajuste lineal de los datos de $\cos\theta$ vs. γ_{LV} . En la figura 1.7 se muestra un ejemplo de este método para el caso del polietileno, se observa que la tensión crítica para este sólido es, aproximadamente, 31 dinas/cm.

El caso de sólidos de alta energía es más complejo. Resultados de tensiones superficiales para este tipo de sólidos, han sido obtenidos por calorimetría de inmersión (Partyka et al., 1979; Trolard et al., 1986).

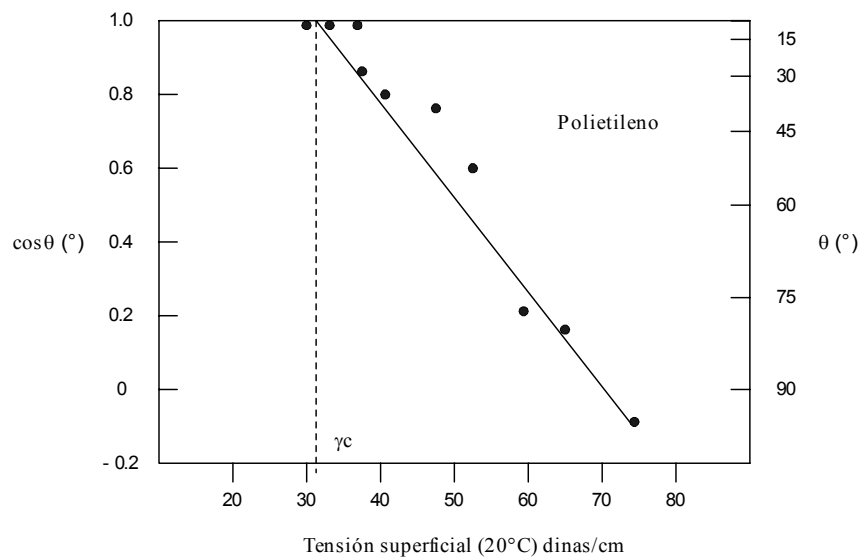


Figura 1.7. Gráfica de Zisman para n-alcanos sobre polietileno (Zisman, 1964).

1.4. Fuerzas de superficie y estabilidad de película.

Para tener un mayor conocimiento de la energía de interacción entre dos superficies es de primordial importancia la comprensión teórica de diversos fenómenos interfaciales y coloidales, incluyendo deposición de partículas, heterocoagulación y transporte de coloides y macromoléculas a través de medios porosos (Bhattacharjee et al., 1998).

La ciencia de los coloides trata de los sistemas en los que uno o varios de los componentes tienen al menos una dimensión dentro del intervalo entre 1nm y 1

μm ; es decir, estudia principalmente sistemas que contienen moléculas grandes o partículas pequeñas. La mayoría de los sistemas coloidales se pueden describir con propiedad diciendo que son “microheterogéneos” (Shaw, 1977; Miller, C., y Neogi, P., 1985).

La característica principal de la ciencia coloidal reside en la importancia que se concede a las diferentes propiedades fisicoquímicas de los sistemas en estudio. Los factores de mayor contribución a la naturaleza de un sistema coloidal son: el tamaño, forma y flexibilidad de la partícula, propiedades superficiales (incluyendo las eléctricas), interacciones partícula-partícula e interacciones partícula-disolvente (Shaw, 1977).

La mojabilidad de superficies minerales por agua y aceite puede ser descrita por modelos de fuerzas de superficie, tal es el caso de la teoría DLVO, llamada así por Derjaguin y Landau de la Unión Soviética y Verwey y Overbeek de Holanda (Bhattacharjee et al., 1998; Hirasaki, 1991).

La teoría DLVO se utiliza para explicar el comportamiento de los coloides en suspensión, es una teoría cuantitativa en la que se trata la estabilidad de dispersiones coloidales en función de los cambios de energía libre que tienen lugar cuando dos partículas de la suspensión coloidal se aproximan entre sí (Shaw, 1977). Esta teoría se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen (Miller, C., y Neogi, P., 1985).

Para aplicar la teoría DLVO a sistemas crudo/sólido fluido, la termodinámica de la mojabilidad requiere una descripción de la región de contacto trifásico (figura 1.8).

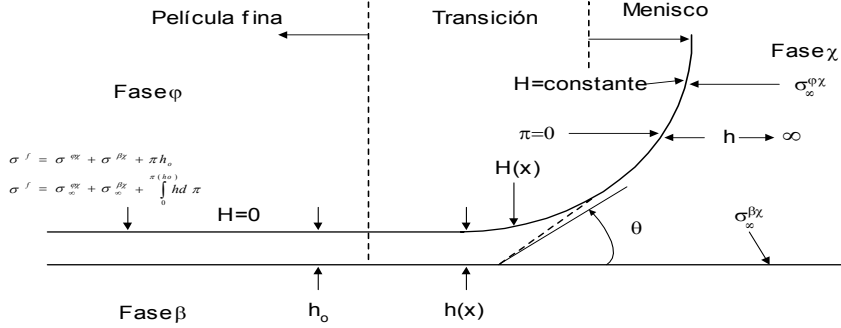


Figura 1.8. Región de contacto entre dos fluidos y un sólido. T , μ_c y ϕ_g son constantes (Hirasaki, 1991).

En la línea de contacto trifásico, las interfases interactúan cuando se acercan la una a la otra y la distancia de separación entre ellas afecta la energía del sistema. Por lo tanto, la distancia o espesor, h , es una variable termodinámica. El cambio en energía libre, G , por unidad de área, cuando la distancia entre las interfases disminuye a cierto espesor a temperatura (T), presión (P), área de la película (A) y número de moles constante (N_i), es expresado como fuerza por unidad de área o presión de separación. La presión de separación, Π_{sep} , es la fuerza que tiende a separar las dos interfases. Una presión de separación negativa atrae las dos interfases (Hirasaki, 1991; Suha, 1997):

$$\Pi_{sep} = - \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T,P,A,N_i} \quad (10)$$

Las condiciones para el equilibrio de un sistema con un par de interfases son la igualdad de presión, temperatura, los potenciales químicos entre las fases y la ecuación de Laplace aumentada (Hirasaki, 1991):

$$p^{\phi} - p^{\chi} = \Pi_{sep} + 2H^{\phi\chi} \sigma^{\phi\chi} \quad (11)$$

donde $H^{\phi\chi}$ = curvatura de la interfase fluido-fluido, $\sigma^{\phi\chi}$ = tensión interfacial y $p^{\phi} - p^{\chi}$ = es la diferencia de presión entre las fases ϕ y χ .

La presión de separación total resulta de fuerzas intermoleculares o interiónicas. Las componentes de estas fuerzas son del tipo van der Waals o de dispersión (Π_{disp}), electrostáticas (Π_{el}) y estructurales (Π_{estr}):

$$\Pi_{sep} = \Pi_{el} + \Pi_{disp} + \Pi_{estr} \quad (12)$$

Con referencia a la figura 1.8, donde se muestra un menisco acuoso pegado de una superficie plana, el ángulo de contacto aparente (referido en la sección 1.5) puede determinarse a través de la integración de la ecuación de Laplace aumentada (Ecuación 11). Se debe conocer la presión de separación y la presión capilar, P_c (Hirasaki, 1991):

$$1 - \cos \alpha = \frac{1}{\sigma_{lf}} \left[\int_h^\infty (P_c - \Pi_{sep}(h)) dx \right] \quad (13)$$

Inicialmente, sólo las fuerzas de dispersión y eléctricas eran combinadas para explicar la estabilidad de partículas coloidales, que interactuaban en un medio determinado, en la llamada teoría DLVO. Por otro lado, estudios basados en mediciones directas de fuerzas muestran que las interacciones estructurales existen y sus contribuciones son importantes a la ciencia coloidal para la descripción de la interacción entre los cuerpos (Suha, 1997).

En la figura 1.9 se presenta un esquema de las interacciones que tienen influencia en los procesos de estabilidad coloidal.

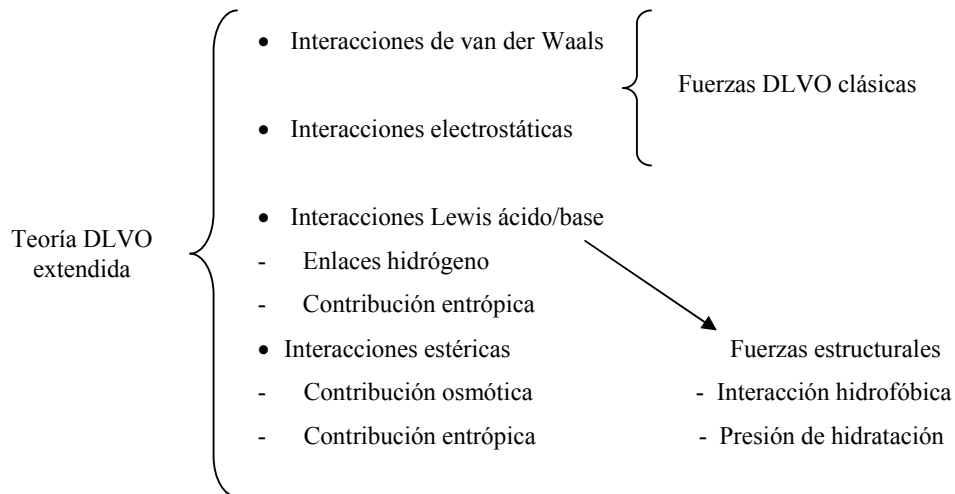


Figura 1.9. Esquema general de interacciones que influyen en los procesos de estabilidad coloidal (Grasso et al, 2002).

En este trabajo se consideraron las interacciones clásicas de la teoría DLVO (electrostáticas y dispersivas) y entre las no clásicas se tomaron en cuenta las interacciones estructurales relacionadas con los fenómenos de solvatación.

Un ejemplo de la curva resultante de la combinación de las componentes de fuerzas dispersivas, electrostáticas y estructurales se muestra en la figura 1.10. Se observa el efecto atractivo ($\Pi_{sep} < 0$) de las interacciones de tipo van der Waals y el carácter repulsivo ($\Pi_{sep} > 0$) de las interacciones electrostáticas y estructurales.

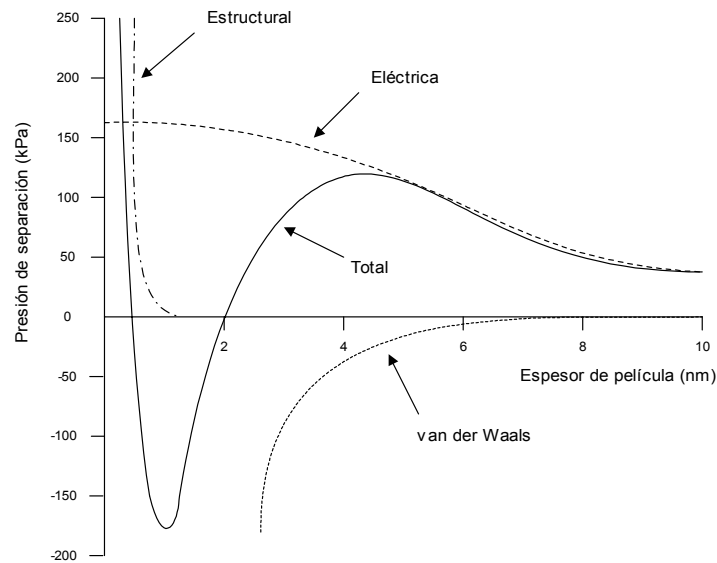


Figura 1.10. Componentes individuales de la isoterma de presión de separación (Hirasaki, 1991).

1.4.1. Fuerzas DLVO

1.4.1.1. Interacciones de van der Waals o fuerzas de dispersión.

La atracción de van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas (Shaw, 1977).

Se reconocen dos tipos de atracción intramolecular: a) dos moléculas con dipolos permanentes se orientan mutuamente de manera que, como resultado, aparece una

atracción y b) cada molécula dipolar induce un dipolo en otra molécula, con lo cual da lugar a una fuerza atractiva adicional (Shaw, 1977).

Una aproximación tradicional a las interacciones de van der Waals está basada en la teoría de Hamaker, la cual asume que aquellas son aditivas e independientes del medio y que la interacción entre dos medios diferentes es la media geométrica de la interacción de cada medio consigo mismo (Hirasaki, 1991).

Considerando el caso de una película de agua plana paralela a la superficie del sustrato, la componente de la fuerza de dispersión tiene la forma (Hirasaki, 1991; Hunter, 1986):

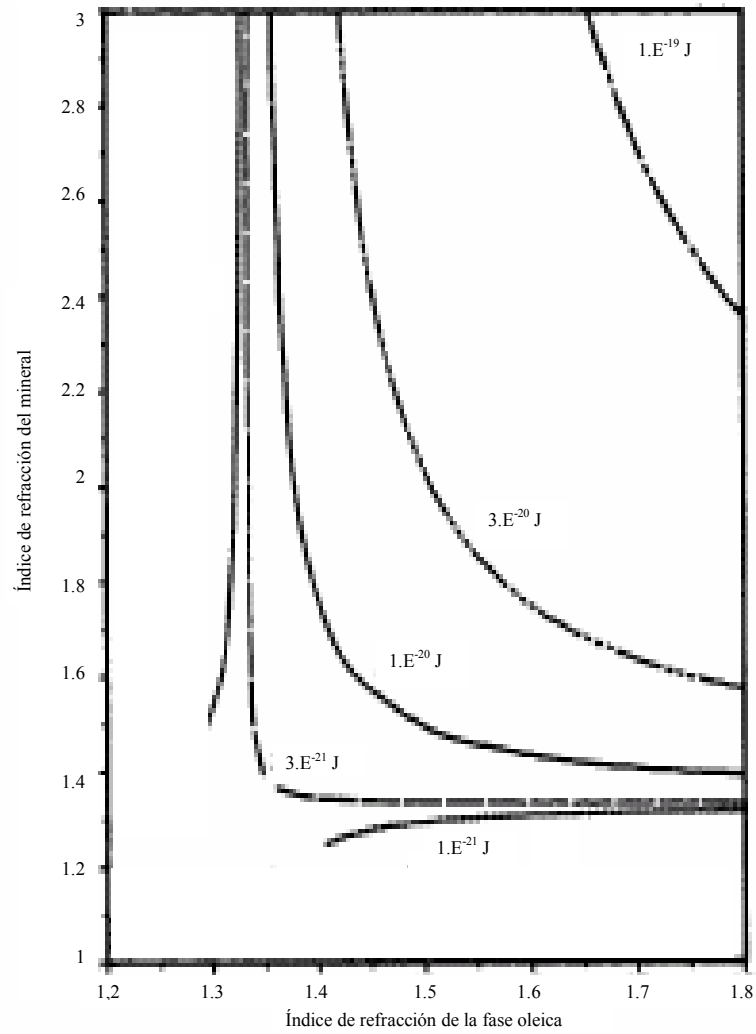
$$\Pi_{disp}(h) = -\frac{A_{sac}}{6\pi h^3} \quad (14)$$

$$A_{sac} = (\sqrt{A_s} - \sqrt{A_a})(\sqrt{A_c} - \sqrt{A_a}) \quad (15)$$

donde A_{sac} es la constante de Hamaker calculada a partir de las constantes del sólido (A_s), agua (A_a) y crudo (A_c); h corresponde al espesor de la película.

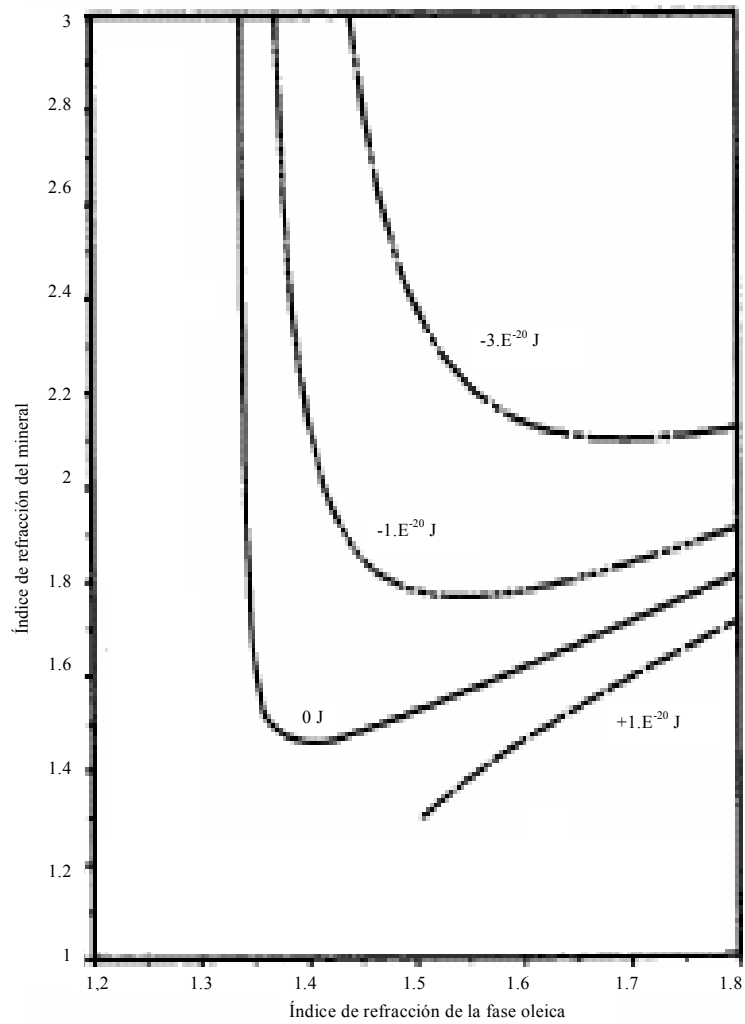
La constante de Hamaker depende de la naturaleza del material de las partículas, especialmente del número de átomos por unidad de volumen y polarizabilidad. Su valor generalmente varía entre 10^{-21} y 10^{-19} J (Shaw, 1977). No obstante, también puede ser negativo, cuando el valor de la constante de la fase acuosa está entre los valores de las constantes de las fases oleica y sólida, respectivamente (ver ecuación 15).

El valor de la constante de Hamaker se puede obtener a partir de las figuras 1.11(a) y 1.11(b), donde es necesario conocer los índices de refracción de la fase sólida y la fase oleica.



(a)

Figura 1.11. (a) Constante de Hamaker para una película de agua ubicada entre un mineral y una fase oleica (Hirasaki, 1991).



(b)

Figura 1.11. (b) Constante de Hamaker para una película de aceite ubicada entre un mineral y una fase acuosa (Hirasaki, 1991).

La constante de Hamaker obtenida por medio de estas figuras considera las fuerzas de Keesom y Debye para moléculas polares y las fuerzas de dispersión de London (Hirasaki, 1991).

La constante de Hamaker obtenida por medio de las figuras 1.11(a) y 1.11 (b) no incluye los efectos de retardación de las fuerzas de London-van der Waals causados por la velocidad finita de la luz dentro del medio que conducen a un aumento de las fuerzas de dispersión. Este efecto es más significativo a espesores de películas acuosas entre 10 y 100 nm (Grasso et al., 2002). Ha sido confirmado experimentalmente (Israelachvili et al., 1978; van Oss, 1994) que los efectos de retardación varían con la frecuencia de absorción y la distancia. Actualmente, no se dispone de una ecuación sencilla que prediga los efectos de retardación en función de la distancia de separación entre los materiales involucrados.

Adicionalmente, no se considera la influencia de la concentración electrolítica sobre las interacciones dispersivas (Hirasaki, 1991; Hunter, 1986). No obstante, la aproximación clásica de la teoría DLVO establece que un aumento de la concentración electrolítica tiene, típicamente, mayor influencia en las energías de interacción electrostática que en las interacciones tipo van der Waals (Grasso et al, 2002).

1.4.1.2. Interacciones electrostáticas.

La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie (Kitahara, A., y Watanabe, A., 1984).

La longitud de Debye, $1/\kappa$, es la distancia para la cual el potencial de la superficie disminuye por un factor exponencial a potenciales bajos (Shaw, 1977). Esta longitud es inversamente proporcional a la concentración electrolítica y normalmente se toma como el “espesor” de la doble capa difusa (figura 1.12):

$$\kappa = \sqrt{\frac{n.z^2.e^2}{k.T.\epsilon.\epsilon_0}} \quad (16)$$

donde $\epsilon = 72,8 \text{ C}^2/\text{Jm}$ y $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$ son las constantes dieléctricas relativa del agua y la absoluta del vacío, respectivamente; e la carga electrónica, n y z la concentración y valencia de los iones en solución, k es la constante de Boltzmann y equivale a $1,381.10^{-23} \text{ J/K}$ y T la temperatura absoluta.

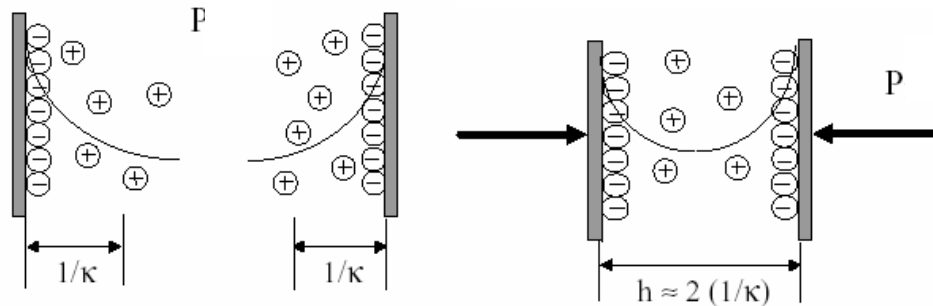


Figura 1.12. Atmósfera iónica de dos superficies cargadas que interactúan con una distancia de separación aproximada al doble de la longitud de Debye (Suha, 1997).

Cuando dos superficies cargadas se aproximan, en presencia de agua, el solapamiento de la doble capa, de ambas superficies, causa un cambio en la energía del sistema. El diferencial de energía con respecto al espesor de la película de agua es una fuerza o, expresado por unidad de área, la contribución eléctrica a la presión de separación (Hirasaki, 1991).

En general, hay dos aproximaciones para el cálculo de la componente eléctrica de la presión de separación, según la teoría DLVO. Estas aproximaciones son validas para cargas de superficies menores a 100 mV. Bajo esta condición y asumiendo electrolitos univalentes, las fuerzas electrostáticas se calculan con modelos que asumen constantes el potencial de superficie y/o la carga de superficie. Estos son casos limitantes del comportamiento de partículas coloidales cuando se acercan la una a la otra (Hirasaki, 1991; Scheludko, 1967).

En el caso de potencial constante, el acercamiento entre el ion y la superficie es lo suficientemente lento para que se mantenga el equilibrio entre la superficie y el seno de la solución. La adsorción o desorción ocurren para mantener el potencial de equilibrio, ψ_o . En el caso opuesto, de densidad de carga constante, las partículas se acercan tan rápidamente que no hay tiempo para que ocurra la adsorción o desorción (Miller, C., y Neogi, P., 1985).

Takamura (Takamura, 1983) realizó un estudio donde analiza el comportamiento de fuerzas de superficie en la mojabilidad de sistemas crudo/sólido/fluido y usó la siguiente relación para el cálculo de la componente eléctrica, según la teoría DLVO, considerando constante el potencial de las superficies involucradas:

$$\Pi_{el}(h) = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot K^2}{2 \operatorname{senh}^2(\kappa \cdot h)} \left[2 \cdot \psi_o \cdot \psi_c \cosh(\kappa \cdot h) - (\psi_c^2 + \psi_o^2) \right] \quad (17)$$

donde ψ_o y ψ_c son los potenciales del sólido y crudo respectivamente.

1.4.1.2.1. El modelo de la doble capa.

El modelo de la doble capa es usado para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados (Shaw, 1977).

Se han propuestos diversos modelos para explicar la estructura de la doble capa eléctrica. El primer modelo propuesto fue el de Helmholtz que consistía de dos superficies opuestamente cargadas. Este modelo predecía una capacidad constante, la cual contradecía los resultados experimentales (Kitahara, A., y Watanabe, A., 1984).

Gouy y Chapman (ver Shaw, 1977; Kitahara, A., y Watanabe, A., 1984) propusieron un modelo de la doble capa (figura 1.13) basado en el movimiento térmico de los contra-iones en solución. Los contra-iones son atraídos por la superficie por fuerzas de Coulomb y, al mismo tiempo, ellos tienden a moverse en

la solución por efectos térmicos. De esta forma, se establece una distribución de equilibrio de los contra-iones.

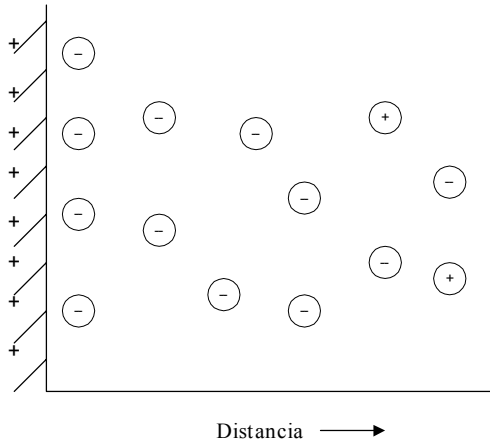


Figura 1.13. Modelo de la doble capa eléctrica según Gouy-Chapman (Kitahara, A., y Watanabe, A., 1984).

En este modelo se supone que: la superficie es plana, de una extensión infinita y cargada uniformemente; los iones de la parte difusa de la doble capa son cargas puntuales distribuidas según una distribución de Boltzmann; el disolvente influye en la doble capa sólo por su constante dieléctrica, que se considera igual en toda la parte difusa y un único electrolito simétrico con un número de carga z . Esta suposición facilita la derivación matemática sin gran pérdida de exactitud, debido a la relativamente poca importancia de la carga del co-ion (Shaw, 1977).

El modelo de Gouy-Chapman ha sido objeto de frecuentes críticas en el campo de la mecánica estadística (Hunter, 1986). Los problemas principales están asociados a: (a) la separación arbitraria de la doble capa en una región compacta y otra difusa, esta suposición conduce a la desconsideración del tamaño de las especies iónicas cercanas a la interfase; y (b) el ignorar los efectos auxiliares del ion y asumir que sólo el trabajo eléctrico es importante para atraer una carga infinitesimal.

Otro modelo de la doble capa es propuesto por Stern (figura 1.14). Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la *capa de Stern*.

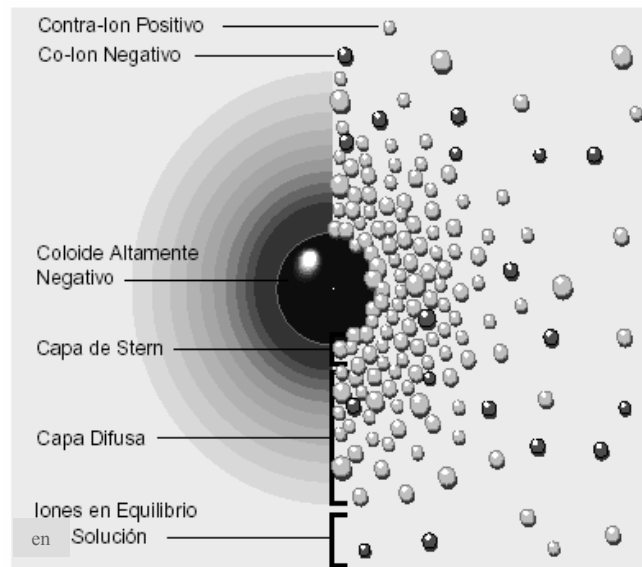


Figura 1.14. Dos maneras de visualizar la doble capa. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado (Zeta-Meter, Inc., 2000).

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución (Miller, C., y Neogi, P., 1985).

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *co-iones* pues tienen la misma carga del coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las

fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y disminuye gradualmente a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan (Miller, C., y Neogi, P., 1985).

Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos se denominan la *doble capa*. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución (Shaw, 1977).

El modelo de Stern presenta una ambigüedad debido a la coincidencia entre el plano de Stern, en el cual los iones son específicamente adsorbidos, y el plano donde se inicia la capa difusa (Kitahara, A. y Watanabe, A., 1984).

1.4.1.2.2. El potencial Zeta.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque está relacionado con el potencial de la superficie y determina las fuerzas de repulsión entre los coloides y la fuerza iónica del solvente. El potencial zeta puede ser determinado por mediciones electroforéticas (Shaw, 1977).

El potencial eléctrico en las interfases agua/crudo y agua/sólido puede ser estimado a partir de la medida del potencial zeta con métodos electrocinéticos (Hirasaki, 1991). El estudio de fenómenos electroquímicos en la interfase sólido-líquido, a través de estos métodos, muestra la existencia de una carga en la superficie de los minerales inmersos en soluciones acuosas. Esta carga controla la estabilidad o dispersión de partículas finas, la naturaleza y cantidad de especies adsorbidas por medio de fuerzas electrostáticas e influye en la separación de minerales por flotación (Prédali J-J y Cases J-M, 1973).

La gran mayoría de los materiales coloidales se cargan por mecanismos de disociación de superficie y defectos en la red cristalina del sólido.

Hay un amplio rango de materiales coloidales que responden fuertemente al cambio de pH de la solución en la cual se encuentran inmersos. Muchos de estos materiales tienen grupos químicos superficiales que pueden disociarse e interactuar con los iones H^+ y OH^- de la solución (Hunter, 1986):



También hay un grupo de iones superficialmente activos que pueden ser adsorbidos fuertemente sobre la superficie de las partículas coloidales y entonces conferir una carga a ellos y modificar la presente.

Los defectos de la red cristalina son responsables por altas densidades de cargas observadas en minerales arcillosos. En estos casos el defecto es un reemplazo isomórfico de una de las especies iónicas por otra de menor carga.

En el caso particular de la calcita, un posible mecanismo de generación de carga es la hidrólisis preferencial de los iones de calcio y carbonato de la superficie acompañado por la difusión de los iones hidrógeno o hidróxilo a través de la doble capa cerca o lejos de la interfase. En experimentos realizados por Somasundaran y Agar (Somasundaran, P., y Agar, G.E., 1967) en soluciones ácidas la hidrólisis de los iones carbonato:



se lleva cabo y el mineral se hace más positivo y la solución más alcalina. Similarmente, en el caso de experimentos hechos en soluciones alcalinas la hidrólisis de los iones de calcio:



es responsable de que la superficie sea menos positiva y el pH de la solución disminuya con el tiempo.

La sensibilidad de los reservorios minerales a pequeños cambios en las propiedades de la solución acarrea serias implicaciones para cualquier proceso

de recuperación de crudos, cuya eficiencia depende indirectamente de los cambios de carga en la superficie (Schram L.L et al., 1991).

Se han realizado estudios (Araujo Y.C. et al., 1997; Buckley et al., 1989) para determinar las propiedades de la carga superficial de minerales comúnmente encontrados en rocas de yacimiento, bajo típicas condiciones de pH y concentración de iones, utilizando la técnica de microelectroforesis, que consiste en medir el potencial zeta en las inmediaciones de la superficie de los granos de mineral, suspendidos en agua de formación. El signo de este potencial revela el tipo de carga eléctrica desarrollada en la superficie, debido a las condiciones de pH y salinidad del agua.

A través de estas mediciones también se puede hallar el pH isoeléctrico que es aquel en el cual la superficie del mineral tiene un potencial zeta igual a cero. Las superficies de los minerales tienen potenciales zeta positivos para pH menores al pH isoeléctrico y potenciales zeta negativos para pH mayores a éste.

Por ejemplo, el cuarzo tiene potenciales zeta negativos para pH mayores a 2, pero otros minerales tienen diferentes puntos isoeléctricos. En la tabla 1.2 se muestran los puntos isoeléctricos de algunos minerales (Hirasaki, 1991).

Tabla 1.2. Puntos isoeléctricos o puntos de carga cero para algunos minerales	
Mineral	pH
Cuarzo	2 a 3
Calcita	8 a 9.5
Dolomita	8.5 a 10

Los resultados obtenidos del estudio de la dependencia de la carga eléctrica superficial con el pH y la concentración iónica, confirman la existencia de carga(s) sobre la superficie mineral en presencia de soluciones electrolíticas.

Esta dependencia funcional permite disponer de una herramienta experimental complementaria a las medidas de electroforesis, para inferir la mojabilidad, así

como estimar el efecto de la fisicoquímica de los fluidos presentes en el yacimiento sobre la mojabilidad (Araujo M. y Araujo Y.C., 2000).

1.4.2. Fuerzas no-DLVO

1.4.2.1. Fuerzas estructurales o de solvatación

A pesar de que los modelos para las interacciones de van der Waals y electrostáticas incluyen algunas de las propiedades polares del agua, a través de los términos de Debye y Keesom y la constante dieléctrica, estos modelos no incluyen el efecto de los enlaces de hidrógeno y las interacciones específicas iones/agua. Éstas son llamadas fuerzas estructurales o de solvatación porque son el resultado de la estructura molecular del solvente o del agua. El resultado puede ser un efecto hidrofílico para una superficie como cuarzo limpio o mica o un efecto hidrofóbico para una superficie con una capa orgánica (Hirasaki, 1991). Los enlaces hidrógeno son responsables de la existencia de películas acuosas estables sobre cuarzo o mica del orden de 0,5 a 0,7 nm de espesor, es decir, capas de dos a tres moléculas de agua (Di Lorenzo et al., 2001).

La figura 1.15 representa una situación idealizada de la orientación de moléculas acuosas en capas de hidratación. La carga de un ion, cuando éste se mueve cerca de una partícula de la superficie del otro material, puede cambiar la estructura de los enlaces de hidrógeno. La molécula de agua reorientará su parte polar hacia los iones de la superficie de carga opuesta. También puede rotar y, subsecuentemente, romper los enlaces de hidrógeno con el ion más próximo a ella. Las moléculas que se orientan alrededor de la superficie, colectivamente forman la capa de hidratación. La carga neta resultante en las afueras de esta capa tiene el mismo signo (positivo o negativo) que la superficie. Esta carga en las afueras de la primera capa orientará las moléculas de agua de la segunda capa de hidratación. La fuerza de los enlaces de hidrógeno decrece a medida que se pasa de la parte polar (a la superficie cargada) hacia el seno del medio de suspensión (Grasso et al., 2002).

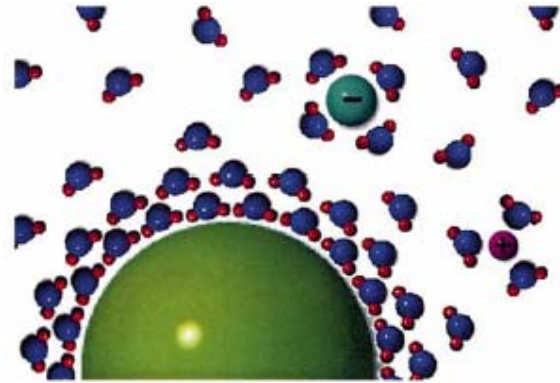


Figura 1.15. Orientación de moléculas de agua en capas de hidratación en las proximidades de una partícula superficial de otro material (Grasso et al., 2002).

Una aproximación empírica a la componente estructural, de la presión de separación, depende de la distancia según (Israelachvili, 1978):

$$\Pi_{estr}(h) = \Pi_o \cdot \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right) \quad (18)$$

donde λ es la longitud de decaimiento y varía entre 0,6 y 1,1 nm para electrolitos 1:1 y Π_o es el coeficiente de fuerza estructural que depende de la hidratación de la superficie y su valor se encuentra, generalmente, entre $2,7 \cdot 10^5$ y $5 \cdot 10^7$ Pa. La contribución principal a la repulsión por hidratación entre dos interfases cargadas se origina de un tamaño finito de los contra-iones hidratados. Un efecto que no es tomado en cuenta por la teoría DLVO.

1.4.2.2. Otras interacciones estructurales

La información necesaria sobre fuerzas estructurales para reservorios de petróleo es la magnitud de la interacción de los enlaces hidrógeno (Lewis ácido/base) del agua, los grupos polares funcionales del crudo con las superficies minerales y los enlaces iónicos:

a) Interacciones ácido/base (Buckley, 1997): el agua juega un rol muy importante en las interacciones crudo/sólido. En presencia de agua, las interfases sólido/crudo pueden llegar a cargarse. Los grupos polares funcionales del crudo y la superficie

pueden comportarse como ácidos (cediendo un protón y adquiriendo una carga negativa) y bases (ganando un protón y adquiriendo una carga positiva). Hay dos vías través de la cuales los fenómenos de carga de superficie impactan las interacciones entre el crudo, los sólidos y el agua de formación.

- *Carga neta que afecta la estabilidad de la película acuosa* (Buckley, 1997 y 1998): para un crudo y sólido determinado, la carga de la superficie depende de la extensión de las reacciones de disociación que, a su vez, dependen del pH del medio. Para determinadas concentraciones salinas del agua de formación, las interfases crudo/agua y sólido/agua están igualmente cargadas y la repulsión resultante estabiliza la película acuosa. Si la película acuosa es estable, se esperan condiciones de fuerte mojabilidad al agua. Contrariamente, si la película de agua colapsa, se esperan alteraciones de la mojabilidad.
- *Influencia de la adsorción en sitios ionizados básica y/o ácidicamente* (Buckley, 1997 y 1998): El colapso de la película acuosa sólo es el primer paso para la alteración de la mojabilidad. En esta etapa, los componentes del crudo en la interfase crudo/agua pueden adsorberse sobre la superficie sólida. Las superficies de cuarzo están negativamente cargadas para pH mayores a 2; los compuestos nitrogenados, positivamente cargados, pueden ser adsorbidos sobre la superficie. Las superficies de calcita son más complejas y pueden estar positivamente cargadas a pH menores a 9.5, promoviendo la adsorción de especies ácidas.

b) *Enlaces iónicos* (Buckley, 1998): en presencia de iones Ca^{+2} pueden surgir diferentes tipos de interacciones:

crudo-Ca-crudo mineral-Ca-mineral crudo-Ca-mineral

Las primeras dos pueden limitar la alteración de la mojabilidad mientras que la última la promueve. Pruebas de adhesión en tiempos largos muestran que pueden fuertes interacciones de este tipo, pero son muy dependientes de la temperatura.

c) *Interacciones polares* (Buckley, 1997): en ausencia de agua, las interacciones más fuertes se dan entre átomos polares (N, S, O) y sitios polares en la superficie. Algunas variables importantes que afectan la adsorción sobre minerales arcillosos,

en ausencia de agua, son el tipo de arcilla y sus cationes intercambiables; el contenido de nitrógeno en el crudo y el solvente en el cual los componentes polares se disuelven.

1.5. Ángulo de contacto.

El ángulo de contacto es una propiedad termodinámica y provee una definición inequívoca de la mojabilidad respecto al movimiento de la interfase fluido-fluido (Hirasaki, 1991; Tadros, 1989; Xie et al., 2002).

La ecuación de Young para un sólido ideal (perfectamente liso, químicamente homogéneo, rígido, insoluble y de superficie no reactiva) define el ángulo de contacto, en términos de energías superficiales o balance en fuerzas que lo interrelaciona con la tensión interfacial que actúa en la línea de contacto entre las tres fases. Esta ecuación puede ser escrita de la siguiente forma (Good, 1993; Marmur, 1993; Morrow, 1974):

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{sf}^\infty - \sigma_{sl}^\infty}{\sigma_{lf}^\infty}, \quad (19)$$

$$\text{Si } \sigma_{sf} - \sigma_{sl} > \sigma_{lf}, \text{ entonces } \theta_Y = 0^\circ \quad (20)$$

donde σ_{ij} ($ij= lf, sl$ y sf) son las tensiones interfaciales de las interfases líquido-fluido (lf), sólido - líquido (sl) y sólido - fluido (sf) y θ_Y el ángulo de contacto de Young. El exponente ∞ indica que el valor de la tensión interfacial pertenece a la interfase correspondiente, en ausencia de (o lejos de) la tercera fase. A pesar de la simple forma de esta ecuación y de la relativa simplicidad de las mediciones de ángulo de contacto, el problema del ángulo de contacto es muy complejo y está lejos de ser entendido en su totalidad (Marmur, 1993).

El equilibrio en un sistema sólido-líquido-fluido está caracterizado por la formación de un ángulo de contacto intrínseco, θ_{in} , como se muestra en la figura 1.16a. La comprensión del equilibrio del ángulo de contacto es uno de los problemas fundamentales en la ciencia de superficies, ya que afecta a todos

los procesos que involucran sistemas trifásicos. Es uno de los más antiguos problemas en la teoría de ciencia de superficies.

Los problemas fundamentales asociados con el equilibrio del ángulo de contacto pueden ser divididos en dos grupos: aquellos relacionados con la estructura y constitución de la superficie del sólido y los asociados con las interacciones mutuas de las tres fases en las proximidades de la línea de contacto.

La mayoría de las superficies de los sólidos son rugosas y pueden ser químicamente heterogéneas, esta condición difiere de la suposición hecha por Young en su ecuación, ya que él supone un “sólido ideal”, los cuales son difícilmente encontrados. Estas características de las superficies sólidas conducen a histéresis del ángulo de contacto: a diferencia del único valor predicho por la ecuación de Young, un amplio rango de ángulos de contacto estables pueden ser observados. El ángulo entre la dirección de la tangente de la superficie del sólido en un punto dado y la dirección de la tangente de la interfase líquido-fluido (lf) en ese mismo punto es llamado “ángulo de contacto actual”, θ_{ac} (Marmur, 1996). Este ángulo se puede observar en la figura 1.16b.

Los métodos ópticos usuales para la medición de ángulos de contacto conducen a un ángulo de contacto aparente, θ_{ap} . Este es el ángulo entre la dirección de la tangente de la superficie “lisa”, que se observa al usar una magnificación relativamente baja, y la dirección de la tangente de la interfase lf.

Esta observación establece una diferencia entre este ángulo y el ángulo de contacto intrínseco, θ_m . La diferencia es mostrada esquemáticamente en la figura 1.16c para el caso de una superficie rugosa.

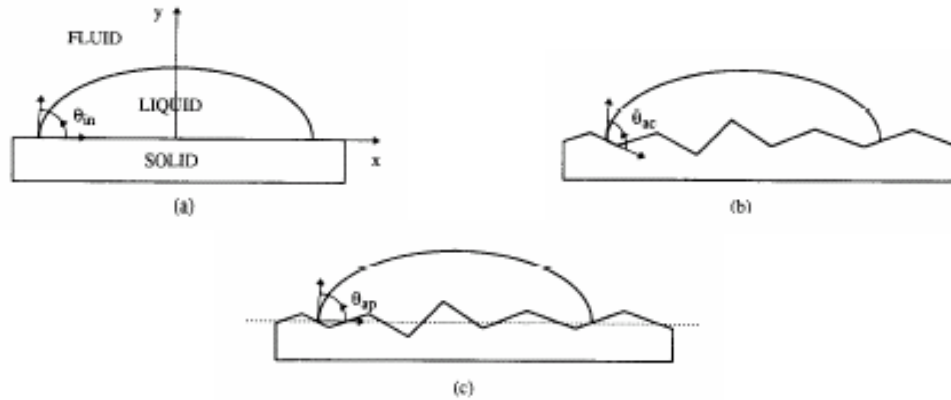


Figura 1.16. Definiciones de ángulos de contacto: (a) ángulo de contacto intrínseco; (b) ángulo de contacto actual; (c) ángulo de contacto aparente (Marmur, 1996)

En superficies perfectamente lisas, el ángulo de contacto aparente es idéntico al ángulo de contacto actual. En superficies rugosas, ambos pueden ser muy diferentes. Por definición, la multiplicidad en las mediciones de ángulo de contacto, lo cual implica histéresis, está relacionada con los ángulos de contactos aparentes. Se cree que el ángulo de contacto intrínseco es el mismo ángulo que podría haber sido medido en una superficie ideal lisa y homogénea. Sin embargo, debido a que la mayoría de las superficies no son idealmente lisas, el ángulo de contacto intrínseco no puede ser usualmente medido.

El posible efecto de la cercanía de una tercera fase en la tensión interfacial es una de las principales dificultades para el entendimiento del equilibrio del ángulo de contacto. Este efecto puede causar que el ángulo de contacto intrínseco sea diferente del “ángulo de contacto de Young”, θ_Y , el cual es calculado a partir de la ecuación (19). Además, hay que tomar en cuenta las interacciones moleculares entre las tres fases en la línea de contacto que afectan las energías interfaciales entre cada par de fases (Good, 1993; Marmur 1993 y 1996).

1.5.1. Histéresis del ángulo de contacto.

El equilibrio termodinámico de un líquido sobre una superficie sólida ideal está caracterizado por un ángulo de contacto. Sin embargo, un amplio rango de ángulos de contacto aparentes y estables pueden ser medidos en superficies reales, las cuales son usualmente rugosas y/o heterogéneas. Este rango es usualmente conocido como el rango de histéresis del ángulo de contacto (Marmur, 1996).

Cuantitativamente, también se dice que hay histéresis cuando existe diferencia entre el ángulo de contacto en avance y el ángulo de contacto en retroceso (Dettre, R.H. y Jhonson, R.E., 1964; Tadros, 1989; Good, 1993). El ángulo de contacto en avance es medido después que el líquido avanza a través de la superficie del sólido. Por el contrario, el ángulo de contacto en retroceso es medido cuando el líquido esta siendo retirado de la superficie del sólido (Tadros, 1989; Hunter, 1986).

La base teórica para histéresis radica en la imposibilidad del sistema de reunir las condiciones de idealidad (tersura, rigidez y homogeneidad del sólido). Un ejemplo bien conocido de desviación de la idealidad es cuando el sólido es rugoso (Good, 1993).

Wenzel (ver Zisman, 1964) distinguió entre el área macroscópica aparente, A' , que es el área microscópica proyectada en un plano y el área verdadera o actual, A , que toma en cuenta las irregularidades de ésta; el factor de rugosidad, r , está definido por:

$$r = A / A' \quad (21)$$

y el ángulo de contacto aparente es luego relacionado con el ángulo de contacto intrínseco por (ver Good, 1993 y Tadros, 1989):

$$r = \frac{\cos \theta_{in}}{\cos \theta_{ap}} \quad (22)$$

La heterogeneidad microscópica del sólido también es causa de histéresis. Una superficie sólida puede constar de uniformidad y de baja energía continua, con pequeñas extensiones (o bandas) de materiales con una energía de superficie

más alta. O el componente continuo puede ser el de más alta energía y las pequeñas extensiones (o bandas) del material de más baja energía. El ángulo de contacto de equilibrio en áreas de la superficie de más baja energía es el máximo valor que el ángulo de avance puede tomar y el ángulo de contacto de equilibrio en las áreas de más alta energía es el ángulo de retroceso observable más bajo. Los ángulos de contacto de avance y retroceso observados dependen de las configuraciones y formas detalladas de las bandas (Good, 1993).

Si las heterogeneidades del sólido son muy pequeñas comparadas con las dimensiones del líquido, es conveniente definir un ángulo de contacto compuesto dado por la ecuación de Cassie (Tadros, 1989):

$$\cos\theta = Q_1 \cos\theta_1 + Q_2 \cos\theta_2 \quad (23)$$

donde Q_1 es la fracción de la superficie que tiene ángulo de contacto θ_1 y Q_2 es la fracción que tiene un ángulo de θ_2 ($Q_1 + Q_2 = 1$). θ_1 y θ_2 son los máximos y mínimos ángulos posibles.

Asumiendo que la región 2 es aire ($Q_2 = 180^\circ$), la ecuación de Cassie se reduce a:

$$\cos\theta = Q_1 \cos\theta_1 - Q_2 \quad (24)$$

Fuentes adicionales de histéresis se presentan de otras desviaciones de la idealidad. Efectos de velocidad debidos al flujo viscoso de la fase fluido son normalmente excluidos de las discusiones de histéresis, porque la viscosidad del fluido es usualmente baja y la medida del ángulo de contacto se hace pocos segundos después que el frente líquido ha cesado de avanzar o retroceder a través de la superficie del sólido. Una mayor causa de histéresis, con ciertos sólidos polares, es la reorientación de moléculas o grupos en la superficie del sólido bajo la influencia de la fase líquida (Good, 1993).

Otra causa de histéresis es el transporte de moléculas del líquido, a través de la superficie del sólido, ya sea por difusión de la superficie o por evaporación, difusión de la fase gas y adsorción en el sólido. Si toda la fase vapor no está saturada con el vapor del líquido luego la concentración de las moléculas del

líquido en la superficie será una función de la distancia a lo largo del sólido y del tiempo en una banda cercana a la línea trifásica. Por lo tanto, habrá un gradiente de densidad de energía libre en la superficie, que afectará directamente la componente horizontal de fuerza en la línea trifásica (Good, 1993).

1.5.2. Ángulo de contacto dinámico.

A diferencia de las interfases estáticas consideradas anteriormente, no hay una expresión simple para describir el esparcimiento de fluidos. Esto es debido a que el esparcimiento sobre superficies reales es complicado por muchos factores: rugosidad de la superficie, heterogeneidad química y flujo no - Newtoniano. Sin embargo, la comprensión del mecanismo básico de esparcimiento no es nada fácil aún obviando estas complicaciones y considerando sólo superficies uniformes y lisas.

La ecuación de Young establece que el ángulo de contacto estático está determinado por un balance de tensiones superficiales entre los tres medios. Sin este balance de fuerzas, el esparcimiento ocurre, y la forma de la interfase cambia. El grado de cambio depende de la competencia entre la disipación viscosa de las líneas de contacto y la energía requerida para distorsionar la interfase. Una medida adimensional de las fuerzas relativas de estos efectos es el número capilar, Ca (Thompson et al., 1992):

$$Ca = \frac{\mu_1 V}{\gamma} \quad (25)$$

donde μ_1 es la viscosidad del fluido de avance, V es la velocidad de la línea de contacto relativa al sólido y γ es la tensión interfacial entre los fluidos.

Investigaciones experimentales sobre las líneas de contacto móviles se han enfocado en el ángulo de contacto dinámico aparente, θ_D , a una distancia macroscópica, R , experimentalmente accesible (figura 1.17). Medidas posteriores establecieron que θ_D también depende de R , porque la interfase fluida toma una forma curva debido a las fuerzas viscosas a medida que ésta se acerca a la línea de contacto. Resultados recientes en dos sistemas fluidos revelan la dependencia

de θ_D con la relación de viscosidades entre los fluidos de avance y retroceso, $\delta = \mu_1 / \mu_2$ (Thompson et al., 1992).

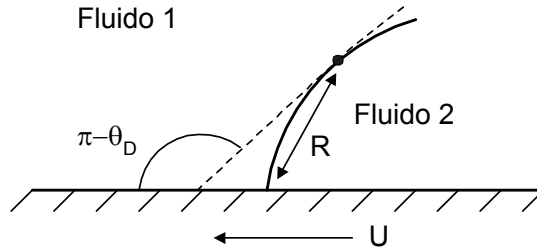


Figura 1.17. Configuración de una interfase en equilibrio dinámico. La velocidad del sólido es V , 1 es el fluido de avance y 2 es el fluido de retroceso (Thompson et al., 1992).

El ángulo de contacto de avance, θ_A , es medido durante el avance de la periferia de una gota sobre una superficie sólida y el ángulo de contacto en retroceso, θ_R , es medido mientras la gota de líquido es retirada de la superficie (Tadros, 1989). En la terminología petrolera, cuando ocurre la recuperación de petróleo por inyección de agua, el ángulo de contacto en retroceso aplica cuando el agua es desplazada por el crudo, mientras que el ángulo de contacto en avance se da en el desplazamiento del crudo por el agua (Xie et al., 2002).

Las teorías macroscópicas de esparcimiento son complicadas. Si la condición usual de borde de no-deslizamiento es aplicada en la interfase sólido-fluido, las soluciones de la ecuación de Navier - Stokes conducen a tensiones divergentes. Estas divergencias se resuelven, usualmente, al hacer la suposición de que esta condición de borde no aplica durante la longitud de deslizamiento de la línea de contacto donde la interfase fluida intercepta al sólido.

Cox (ver Thompson et al., 1992) generalizó el análisis sobre las líneas de contacto móviles usando relaciones de expansiones asintóticas. Asumiendo que el deslizamiento ocurría a cierta longitud de la línea de contacto.

1.5.3. Determinación del ángulo de contacto.

Para la determinación experimental de los ángulos de contacto se emplean diversos métodos. En la tabla 1.3 se presentan la mayoría de éstos y un breve comentario sobre cada técnica (Hunter, 1986):

Tabla 1.3. Métodos para la determinación del ángulo de contacto		
Superficie sólida	Técnica	Comentarios
Lisa	Medida directa del perfil de la gota (*)	Gota posada o método de la burbuja, con mediciones realizadas con un telescopio que posee un goniómetro o con fotografías. Su precisión es de ± 1 en el intervalo $30^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$.
Lisa	Ascenso capilar en un plato vertical.	Capacidad de reproducibilidad de $(\pm 0,1^\circ)$. Un orden de magnitud mejor que la medición directa.
Lisa	Cálculos del perfil de la gota usando la ecuación de Young-Laplace (*)	Un ajuste de dos parámetros es el usual (Ej. La altura de la gota y su diámetro máximo es usado para $\theta > 30^\circ$). Para $\theta \leq 30^\circ$, la altura de la gota y el diámetro de un círculo de contacto pueden dar resultados muy precisos $(\pm 0,1^\circ)$.
Lisa	Plato inclinado	El aparato es simple, pero no es fácil asegurar que si se está midiendo el ángulo de contacto en avance, en retroceso o algo intermedio.

Tabla 1.3. (Continuación)		
Superficie sólida	Técnica	Comentarios
Lisa	Plato de Wilhelmy ^(*)	La medición de θ es reducida a la medida de un peso, el cual puede ser muy preciso. El método está restringido a materiales que puede ser preparados como platos lisos de perímetro constante y morfología superficial constante en ambas caras.
Lisa (con superficie tersa y reflectora)	Microscopía de interferencia	Útil para gotas posadas en caras de cristales pulidos. Muy preciso para $\theta < 15^\circ$.
Tubo transparente	Ascenso capilar	Restringido a tubos de diámetro pequeño. No es recomendable para mezclas de líquidos con bajas concentraciones de un componente adsorbible.
Tubo transparente	Reflexión desde la superficie del líquido	Particularmente bueno para superficies de alta reflexión, ej. metales líquidos.
Polvos (partículas esféricas)	Partícula flotante	
Polvos (partículas irregulares)	Tiempo que tarda en hundirse	Solo cualitativo.
Polvos (torta comprimida)	Medida directa del ángulo macroscópico. Penetración del líquido	A lo mejor, inútil. En el peor de los casos positivamente engañoso. Varios métodos están disponibles (volumen, presión, velocidad de penetración, etc.), todos ellos dan resultados que tienen algún significado, a pesar de que éste es usualmente dependiente del modelo.

Tabla 1.3. (Continuación)		
Superficie sólida	Técnica	Comentarios
Cilindros, barras, fibras	Medida directa	Experimentalmente difícil. La curvatura de la superficie del sólido puede inducir a grandes errores experimentales, los cuales pueden ser minimizados manteniendo una gota suficientemente pequeña.
	Fibra flotante	La precisión experimental está severamente limitada por la resolución óptica requerida para medir pequeños desplazamientos verticales.
	Método de Wilhelmy	Probablemente el mejor. El perímetro de la fibra debe ser medido con exactitud (ésta puede ser una limitación severa).

(*) En las secciones 1.5.3.1 y 1.5.3.2 éstas técnicas son explicadas con mayor detalle, dado que, son unas de las más usadas para la determinación de ángulos de contacto.

1.5.3.1. Método de la gota posada.

A través de este método se puede determinar tensión superficial, tensión interfacial y ángulo de contacto. Consiste en deducir la tensión de la forma geométrica de una gota de fluido, L, colocada sobre una superficie plana de un sólido, M, estando todo el sistema sumergido en un fluido, F, de menor densidad (figura 1.18) (Malcolm, J.D y Paynter H.M., 1981; Salager, 1992):

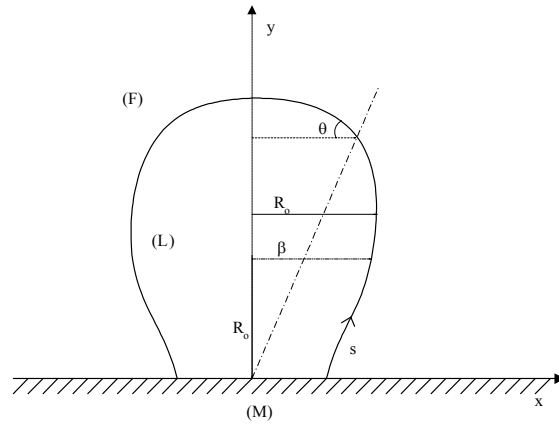


Figura 1.18. Esquema de una gota posada.

Asumiendo que la gota es Laplaciana y axisimétrica, el perfil de análisis de forma de gotas axisimétricas (ADSA-P) encuentra el ajuste teórico que guarda mayor relación con la imagen real de la gota, de la cual la tensión superficial, ángulo de contacto, volumen y área superficial pueden ser calculadas (Amirfazli et al., 2000; Kwok et al., 1997).

Para el análisis de la forma de la gota se emplean tres métodos alternativos, dependiendo del tamaño y tipo de gota. Estos métodos emplean expresiones polinómicas determinadas a partir de perfiles teóricos derivados de integración numérica de la ecuación de Laplace en su forma adimensional. Se usa la tensión superficial/interfacial como parámetro ajustable. El mejor ajuste identifica la tensión superficial/interfacial correcta, a través de la cual se obtiene el ángulo de contacto (Amirfazli et al., 2000; Hansen, 1998; Kwok et al., 1997):

$$\frac{d\theta}{dS} = 2 + \beta Y - \frac{\text{sen}\theta}{X} \quad X = \frac{x}{R_0} \quad (26)$$

$$\frac{dX}{dS} = \cos\theta \quad Y = \frac{y}{R_0} \quad (27)$$

$$\frac{dY}{dS} = \text{sen}\theta \quad S = \frac{s}{R_0} \quad (28)$$

donde θ es la coordenada polar del perfil de la gota, el valor de esta coordenada en el punto de contacto trifásico es el ángulo de contacto, x e y son los ejes coordenados, s es un parámetro de arco (X , S e Y son los valores adimensionalizados de x , s e y , respectivamente); R_o es el radio máximo de la gota y β es un parámetro geométrico asociado a la forma de la misma (ver figura 1.18).

Adicionalmente, para la determinación de los ángulos de contacto también puede emplearse un goniómetro convencional equipado con una pieza óptica (Hansen, 1998).

1.5.3.2. Método del plato de Wilhemy.

La técnica del plato dinámico de Wilhelmy es empleada para investigar el comportamiento de la línea de contacto trifásico de sistemas crudo/sólido/fluido mediante el seguimiento del cambio en las fuerzas involucradas después que la superficie del sólido entra en contacto con la interfase líquido/líquido (Xie et al., 2002).

Esta técnica es usada ampliamente para la medición de ángulos de contacto estáticos. En este método, un plato cuyo espesor es mucho más pequeño que sus otras dimensiones (largo y ancho) es inmerso verticalmente dentro de un fluido determinado. El plato cuelga de una balanza que mide la componente vertical de fuerza actuante en el plato. Al anular el peso del plato, tarando la balanza, el balance de fuerzas en el mismo queda expresado de la siguiente forma (Ramé, 1997):

$$j \cdot F_p = -2\sigma \cos\theta_s \quad (29)$$

donde j es el vector unitario en la dirección vertical ascendente, F_p es la fuerza ejercida por el fluido sobre el plato (todas las fuerzas y masas son por unidad de longitud a lo largo del plato y perpendiculares a j), σ es la tensión superficial y θ_s el ángulo de contacto estático (figura 1.19).

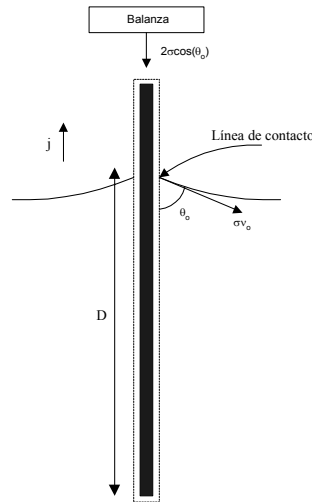


Figura 1.19. Plato de Wilhelmy estático. La línea punteada cruza la interfase fluido-fluido cercana a la línea de contacto. La balanza registra una fuerza descendente de magnitud $2\sigma \cos\theta_s \cdot v_o$ es el vector unidad, externo al cuerpo material, que es normal a la línea de contacto y tangente a la interfase fluido-fluido (Ramé, 1997).

Dado el éxito de la ecuación (29) para el cálculo del ángulo de contacto estático, muchos investigadores han hecho el intento de extender su uso al cálculo de ángulos de contactos dinámicos. En esta aplicación dinámica, la fuerza ejercida sobre el plato es medida de la misma forma que en el caso estático pero el plato entra y sale del fluido de prueba a una velocidad constante (Ramé, 1997; Menella et al., 1995a).

Cuando el plato, de ancho w y grosor t , entra en contacto con la interfase, la fuerza, F , que actúa en el mismo es igual a la suma del peso del plato, W_p , la fuerza de flotabilidad, F_B , y la componente vertical de la tensión interfacial a lo largo del perímetro del plato, p , donde $p = 2(w+t)$ (Xie et al., 2002; Menella et al., 1995a):

$$F = W_p + F_B + \sigma_{sf} p \cos\theta_D \quad (30)$$

En una línea de contacto móvil la interfase ejerce una fuerza $\sigma_{sf} p \cos\theta_D$, donde θ_D es el ángulo de contacto dinámico aparente (el opuesto al ángulo de contacto estático θ_S el cual está bien definido en una superficie homogénea), y σ_{sf} es la

tensión superficial entre el fluido y el sólido. También hay una fuerza viscosa adicional F_v en la línea de contacto. Si el número capilar, Ca , es pequeño, F_v también lo será en comparación con las fuerzas capilares, excepto a una distancia R de la línea de contacto. Esto proporciona un método de medición de F_v en función de θ_D , medida lejos de la línea de contacto, $F_v = \sigma_{sf}(\cos\theta_D - \cos\theta_S)$ (Ramé, 1997).

La forma de la relación entre las fuerzas ejercidas sobre el plato y la distancia de inmersión del mismo registrada durante un experimento dinámico con la técnica del plato de Wilhelmy está determinada por una combinación de fuerzas capilares y de flotación. La forma de estos registros será discutida en términos de un ejemplo idealizado.

En los diagramas fuerza-distancia, los puntos clave están indicados por letras mayúsculas, ej., A, B y la línea entre los puntos con una barra sobre éstos, ej., \overline{AB} . Se asumen constantes las tensiones superficiales (aire-fase oleica) e interfaciales (aceite-agua), σ_{a-o} y σ_{o-w} , respectivamente (Mennella et al., 1995a).

En la figura 1.20, se muestra un diagrama fuerza-distancia calculado para un experimento que involucra un sistema aire/fase oleica/fase acuosa/sólido que presenta histéresis en los ángulos de contacto en avance y retroceso, θ_{a-o}^{adv} y θ_{a-o}^{rec} , respectivamente, para la interfase aire-aceite, y θ_{o-w}^{adv} y θ_{o-w}^{rec} , para la interfase aceite-fase acuosa (Mennella et al., 1995b).

Cuando la dirección del movimiento del plato es reversa, se asumirá que los ángulos de contacto cambian, inmediatamente, de avance a retroceso. También se supondrá que la separación del sustrato de las dos interfases ocurre en $Z_p = 0 \text{ cm}$ y $Z_p = 1.5 \text{ cm}$. Estas consideraciones son algo idealizadas porque se ignoran las transiciones del ángulo de contacto y el comportamiento verdadero de separación del plato.

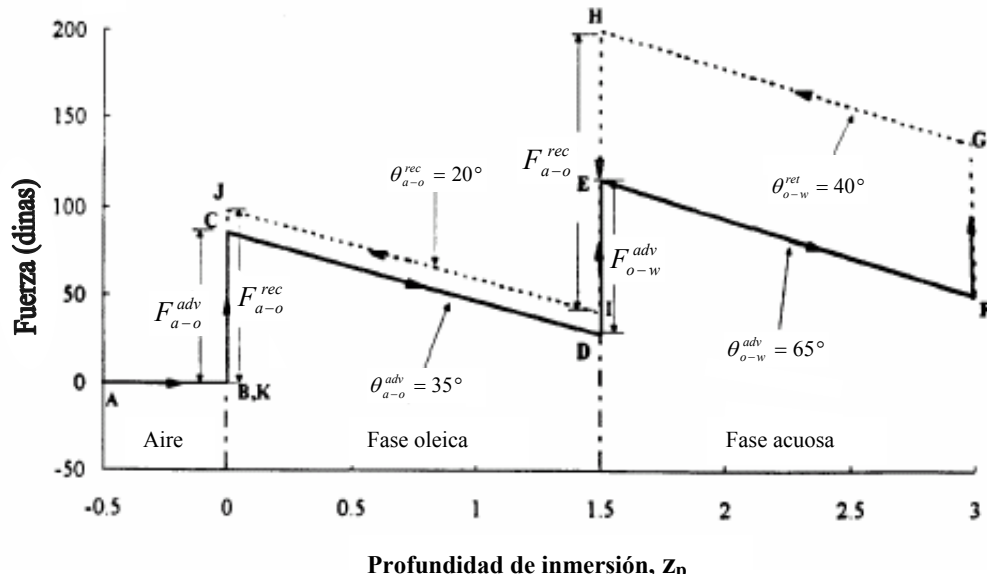


Figura 1.20. Diagrama fuerza-distancia para un caso idealizado con histéresis en el ángulo de contacto (Mennella et al., 1995b).

$A \rightarrow B$: mientras el sustrato permanece en el aire, la fuerza permanece constante.

$B \rightarrow C$: en $Z_p = 0 \text{ cm}$ el sustrato toca la interfase aire-aceite (a-o). El cambio en fuerza, debido a la fuerza capilar que actúa sobre el sustrato, está dada por $F_{a-o} = p\sigma_{a-o} \cos\theta_{a-o}$.

$C \rightarrow D$: al haber atravesado la interfase, la fuerza disminuye debido a la componente de flotación dada por $\Delta F / \Delta Z_p = \Delta\rho_{o-a}gA$, donde la diferencia de densidad es $\Delta\rho_{o-a} = \rho_{faseoleica} - \rho_{aire}$, $\rho_{faseoleica}$ y ρ_{aire} son las densidades del aceite y el aire respectivamente. A es el área de la sección transversal horizontal y viene dada por $A = wt$, w y t corresponden al ancho y espesor del sustrato, respectivamente.

$D \rightarrow E$: En $Z_p = 1.5 \text{ cm}$ el sustrato toca la interfase aceite-agua (o-w). Si el sustrato es mojado al agua, un segundo incremento en fuerza ocurre y está dado por $F_{o-w} = p\sigma_{o-w} \cos\theta_{o-w}$.

$E \rightarrow F$: El sustrato continúa en su descenso. Parte de la porción superior del mismo permanece en el aire, el descenso en la fuerza de flotabilidad con la distancia está dado por $\Delta F / \Delta Z_p = \Delta \rho_{o-w} g A$, $\Delta \rho_{o-w} = \rho_{faseacuosa} - \rho_{faseoleica}$, $\rho_{faseacuosa}$ es la densidad de la fase acuosa.

$F \rightarrow G$: el sustrato se mueve en retroceso. Se registra un cambio de fuerza dado por: $\Delta F = (F_{a-o}^{rec} - F_{a-o}^{adv}) + (F_{o-w}^{rec} - F_{o-w}^{adv})$. Este cambio se debe a la histéresis en ambos ángulos θ_{a-o} y θ_{o-w} .

$G \rightarrow H$: ahora se incrementa la fuerza registrada porque disminuye la fuerza de flotabilidad, con la misma pendiente $\Delta F / \Delta Z_p$ que la del cambio $E \rightarrow F$ (las líneas \overline{EF} y \overline{GH} son paralelas).

$H \rightarrow I$: cuando el sustrato deja de estar en contacto con la interfase aceite-agua, la fuerza se reduce a un valor dado por $F_{o-w}^{rec} = p \sigma_{o-w} \cos \theta_{o-w}^{rec}$.

$I \rightarrow J$: el sustrato continúa retrocediendo, la fuerza registrada se incrementa debido a la reducción en la fuerza de flotabilidad, a la misma velocidad que en el tramo $C \rightarrow D$ (líneas \overline{IJ} y \overline{CD} son paralelas).

$J \rightarrow K$: en el punto J , el sólido pierde el contacto con la interfase aire-aceite y la fuerza cae a su valor inicial ($F = 0$). El descenso viene dado por $F_{a-o}^{rec} = p \sigma_{a-o} \cos \theta_{a-o}^{rec}$.

Los cambios de fuerza F_{a-o}^{adv} , F_{a-o}^{rec} , F_{o-w}^{adv} y F_{o-w}^{rec} divididos por el perímetro geométrico, p , del sustrato dan las correspondientes tensiones de adhesión τ_{a-o}^{adv} , τ_{a-o}^{rec} , τ_{o-w}^{adv} y τ_{o-w}^{rec} . Si la tensión superficial, σ_{a-o} , y la tensión interfacial, σ_{o-w} , son conocidas, los ángulos de contacto θ_{a-o}^{adv} , θ_{a-o}^{rec} , θ_{o-w}^{adv} y θ_{o-w}^{rec} están dados por (Mennella et al., 1995a):

$$\cos \theta_{a-o}^{adv} = \frac{F_{a-o}^{adv}}{p \sigma_{a-o}} \quad (31)$$

$$\cos \theta_{a-o}^{rec} = \frac{F_{a-o}^{rec}}{p \sigma_{a-o}} \quad (32)$$

$$\cos \theta_{o-w}^{adv} = \frac{F_{o-w}^{adv}}{p \sigma_{o-w}} \quad (33)$$

$$\cos \theta_{o-w}^{rec} = \frac{F_{o-w}^{rec}}{p \sigma_{o-w}} \quad (34)$$

A través de la técnica de Wilhelmy también se pueden analizar otros fenómenos asociados al comportamiento de la línea de contacto trifásico, tales como el anclaje y deslizamiento de la misma (figuras 1.21 y 1.22) (Xie X. y Morrow N., 1998).

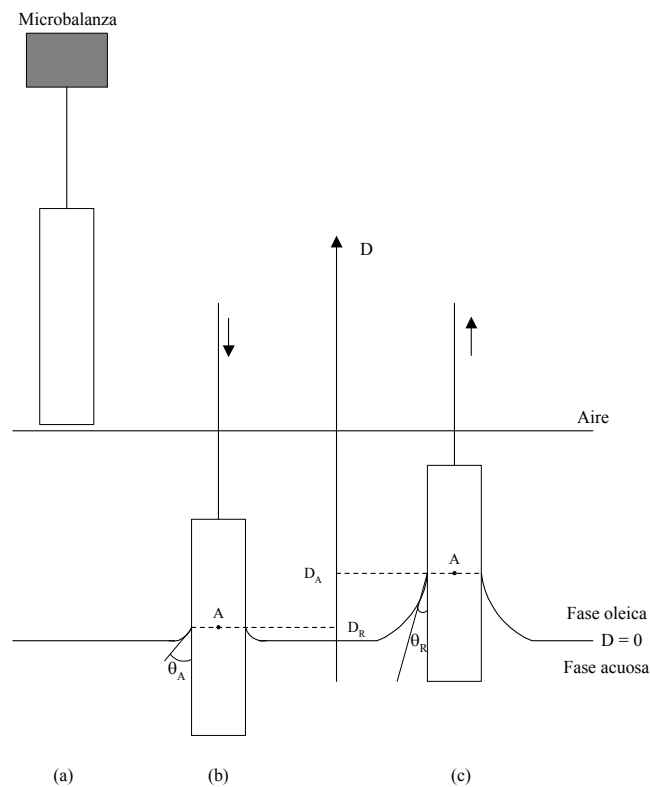


Figura 1.21. Esquema de histéresis del ángulo de contacto y anclaje de la línea de contacto trifásico líquido-líquido-sólido (Xie X. y Morrow N., 1998).

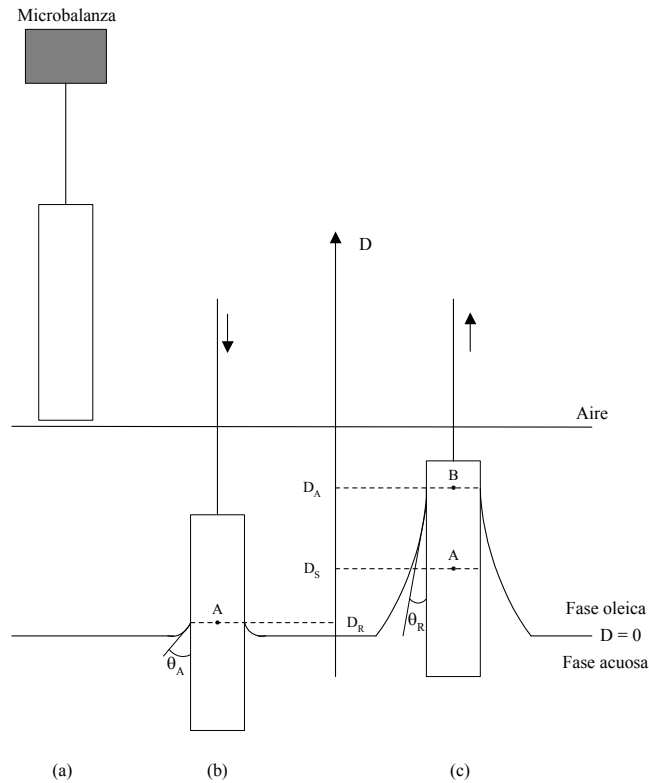


Figura 1.22. Histéresis del ángulo de contacto y deslizamiento durante la transición de θ_A a θ_R (Xie X. y Morrow N., 1998).

1.6. Antecedentes.

La mayoría de los químicos que trabajan en el campo de fenómenos interfaciales piensan que Thomas Young es el pionero en la investigación científica de ángulos de contacto y mojabilidad. Pero probablemente el reconocimiento más antiguo del fenómeno de mojabilidad fue dado por Galileo. Aristóteles reportó que si un hilo de oro o una astilla de madera son colocados en la superficie del agua, éstos flotan. Un siglo después, Arquímedes (287 - 212 DC) inventó el concepto de gravedad específica y escribió un tratado en hidrostática. Las gravedades específicas del oro y del aluminio son mayores que la del agua, es por esta condición que la flotabilidad de estos sólidos en el agua no puede ser estable. Esta

contradicción entre Aristóteles y Arquímedes comenzó un debate entre filósofos que duró cerca de 1800 años. (Good, 1993).

El conflicto fue solucionado por Galileo en 1612, cuando notó que un sólido plano y delgado estaba flotando en el agua, el tope de éste estaba debajo de la superficie del agua si el sólido era más denso que el agua. Galileo no tenía el concepto de tensión superficial a su disposición, y él no podía medir el ángulo de contacto entre el líquido y el sólido. Por lo tanto, su argumento era incompleto. Pero él, ciertamente, tenía la idea correcta sobre mojabilidad y esparcimiento (Good, 1993).

Casi 200 años después de Galileo, la investigación científica sobre ángulos de contacto comenzó seriamente, con el planteamiento de la ecuación de Young para un sólido ideal (ecuación 19).

Históricamente, el próximo desarrollo (después del de Young) fue debido a Dupré, quien introdujo los conceptos de trabajo de cohesión, W_c , y trabajo de adhesión, W_a .

Considérese un proceso reversible de juntar dos cilindros de un líquido (o sólido), cada uno con un área seccional unitaria, para formar un cuerpo continuo del líquido (o sólido) (ver figura 1.23a). Luego,

$$\Delta G^c = -2\gamma \quad (35a)$$

$$\Delta G^c = -W^c \quad (35b)$$

Cuando dos cuerpos no afines se juntan reversiblemente, el cambio de energía libre por unidad de área es la energía libre de adhesión, ΔG^a , que equivale al negativo del trabajo de adhesión (ver figura 1.23b). Para este proceso:

$$\Delta G^a = \gamma_{ij} - \gamma_i - \gamma_j \quad (36a)$$

$$\Delta G^a = -W_{ij}^a, \quad (36b)$$

para las fases i, j y la interfase ij .

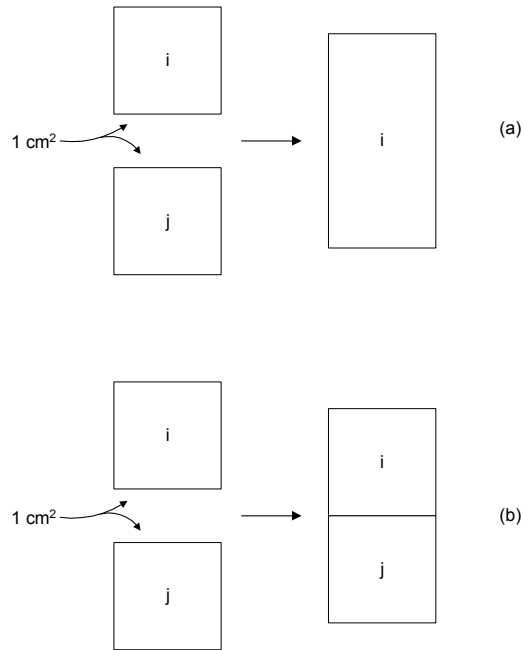


Figura 1.23. Diagrama que ilustra el proceso de cohesión (a) y adhesión (b) termodinámica (Good, 1993).

Para un líquido, las dos definiciones de energía libre de superficie que están implícitas en las ecuaciones (19) y (35) también aplican. Para un sólido, hay que tener cuidado al hacer esta equivalencia porque un sólido puede almacenar energía en un campo de esfuerzo elástico, la energía libre de superficie del sólido en las ecuaciones (35) y (36), es la energía libre por unidad de área cuando el sólido (liso) está libre de la imposición de un esfuerzo elástico.

La combinación de las ecuaciones (19) y (36) genera la ecuación de Young-Dupré (Good, 1993):

$$\Delta G_{sl}^a = -\gamma_{lf}(1 + \cos\theta) \quad (37)$$

Después de estos aportes, y otros más, se han realizado una gran variedad de estudios cuya finalidad es la de contribuir a un mayor entendimiento de los fenómenos asociados con la mojabilidad y los ángulos de contacto.

Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO) tratan de explicar, con su teoría, diversos fenómenos interfaciales y coloidales. Un número considerable de investigaciones (Bhattacharjee et al., 1998; Di Lorenzo et al., 2001; Drummond C. y Israelachvili J., 2002; Hirasaki, 1991; Hunter, 1986) han estado orientadas a la aplicación de esta teoría para la descripción de las interacciones entre las diferentes fases involucradas (sólido-líquido-vapor) y dar a conocer, con mayor detalle, los parámetros que determinan los ángulos de contacto de equilibrio y no-equilibrio y el comportamiento de mojabilidad.

En este mismo sentido, otros estudios (Della Volpe et al., 2002; Good, 1993; Marmur, 1993 y 1996; Miyama et al., 1997; Rao, 2002; Thompson et al., 1993) han analizado los problemas fundamentales asociados con las condiciones de equilibrio de los ángulos de contacto en condiciones estáticas y dinámicas.

Adicionalmente, se ha estudiado (Abe et al., 2000; Amirfazli et al., 2000; Brown y Neustadter, 1980; Di Lorenzo et al., 2001; Kwok et al., 1997; McCaffery F.G. y Cram P.J., 1971; Mennella et al., 1995a y 1995b; Morrow, 1974; Paterson et al., 1998; Shadid Akhlaq et al., 1997; Tsai et al., 1993; Yang et al., 1999; Xie et al., 2002; Xie X. y Morrow N., 1998) el efecto de la composición química, rugosidad o heterogeneidad de diversas superficies (vidrio o silica, cuarzo, mica, calcita, dolomita, copolímeros, etc.) sobre los ángulos de contacto estáticos y dinámicos. Éstos últimos determinados a través de varias técnicas como la de gota posada, plato de Wilhelmy, ascenso capilar, entre otras.

También existen estudios (Buckley, 2001; Cline et al., 1989; Muhammad Z. y Rao D.N., 2001; Sharma, 1985; Lindman, B., y Wennerstrom, H., 1980) enfocados a analizar la influencia, sobre la mojabilidad, de agentes tensoactivos presentes en el crudo u otros aditivos químicos.

Además Zisman (Zisman, 1964) recopila una serie de investigaciones con excelente datos sobre mojabilidad y aporta nuevos conocimientos a la relación entre tensiones superficiales y mojabilidad. También ha promovido un considerable interés en sólidos de baja energía y líquidos como las siliconas, los fluorocarbonos y fluoroquímicos.

1.7. Asfaltenos

1.7.1. Composición y estructura química

En términos generales, los asfaltenos son compuestos orgánicos que pueden o no estar asociados con el petróleo. Los asfaltenos son considerados los compuestos de peso molecular más alto presentes en el petróleo y pertenecen al grupo de los compuestos heterocíclicos. Están constituidos por carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (Pineda-Flores et al., 2001). En la mayoría de los crudos venezolanos, el contenido de carbono de los asfaltenos varía de 81.1 a 85.5%, el contenido de hidrógeno de 7.6 a 8.3%, la cantidad de nitrógeno de 0.2 a 3.3%, la cantidad de oxígeno de 1.0 a 4.8% y el contenido de azufre de 1.3 a 6.9% (Speight, 1999).

Los compuestos con oxígeno incluyen fenoles y largas cadenas de ácidos carboxílicos. Entre los compuestos que contienen azufre se encuentran los sulfuros y tiofenos, con pequeñas cantidades de mercaptanos y polisulfuros. Los compuestos nitrogenados incluyen amidas, piridinas, quinolinas y porfirinas. Éstas últimas pueden formar compuestos con actividad superficial al reaccionar con diferentes elementos metálicos como magnesio, hierro, cobre, vanadio, níquel, titanio y calcio (Anderson, 1986).

Los asfaltenos pueden ser descritos desde dos puntos de vista: operacional (basado en su solubilidad) y molecular (considerando su estructura química) (Pineda-Flores et al., 2001).

Con respecto a su solubilidad, los asfaltenos son considerados como la fracción más polar del petróleo, solubles en benceno y tolueno, pero no en pentano y heptano (figura 1.24). La apariencia de los asfaltenos después de ser sometidos al efecto del pentano o heptano es la de un sólido, amorfo, con partículas friables (que se desmenuzan con facilidad) de color marrón o negro.

Previamente, fue posible hacer una clasificación simple de los asfaltenos de acuerdo al solvente aplicado para precipitarlos, de esa forma se podía obtener pentano-, hexano-, heptano-asfaltenos (Pineda-Flores et al., 2001; Speight, 1999).

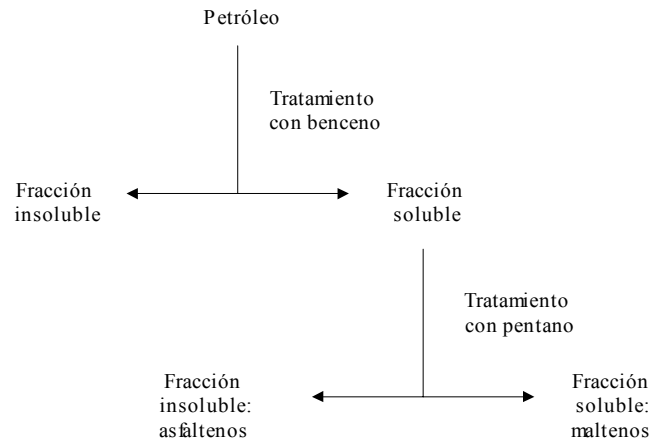


Figura 1.24. Solubilidad de los asfaltenos presentes en el petróleo (Pineda-Flores et al., 2001).

En relación con su estructura química, no hay una conformación precisa. La complejidad de la fracción asfáltica ha dificultado la formulación de las estructuras moleculares individuales que la componen. Sin embargo, varias investigaciones han aportado aspectos significativos sobre la estructura de los asfaltenos.

Hay diferentes modelos de estructuras de asfaltenos que coinciden en mostrarlos como un sistema de estructuras aromáticas y alifáticas de 100 a 300 átomos de carbono, con sustitutos alquílicos y azufre, nitrógeno y oxígeno covalentemente enlazados, conformando estructuras heterocíclicas. Sin embargo, el número y disposición de estas últimas estructuras difiere significativamente. En el modelo sugerido por Speight y Moschopedis (figura 1.25) (Speight, J.G. y Moschopedis, S.E., 1981) los asfaltenos son representados como sistemas de 6 a 20 o más estructuras aromáticas condensadas, enlazadas por cadenas alquílicas. Al comparar éste último con el modelo de Strausz (Strausz et al., 1999) difiere en un importante factor: en lugar de presentar los asfaltenos como un sistema de numerosas estructuras aromáticas y heterocíclicas, los presenta como pequeñas unidades con el mismo tipo de estructuras y enlazadas por cadenas alifáticas con una longitud que varía de 4-6 o más átomos de carbono. Éstos, a su vez, se encuentran enlazados con carbonos aromáticos (aquellos incluidos en un anillo

aromático). El nitrógeno, azufre y oxígeno son incorporados en la estructura como constituyentes internos y grupos funcionales (Pineda-Flores et al., 2001).

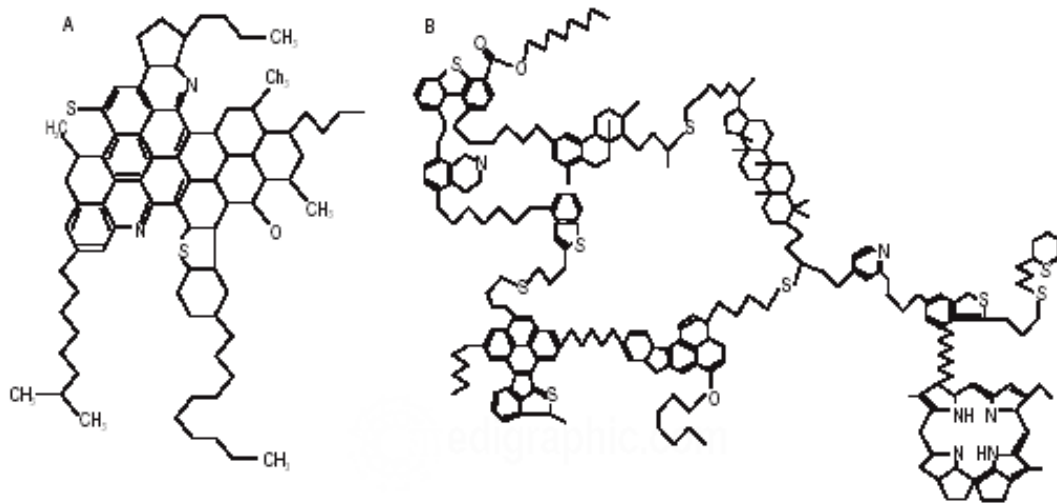


Figura 1.25. Estructuras moleculares de asfaltenos propuestas por Speight y Moschopedis (A) y Strausz (B) (Speight, J.G. y Moschopedis, S.E., 1981).

Varios autores (Speight, 1999; Speight, J.G. y Moschopedis, S.E., 1981) coinciden en representar las estructuras asfálticas como hidrocarburos de alto peso molecular con valores reportados que van desde 600 a $6 \cdot 10^4$.

La estructura macromolecular de los asfaltenos también ha sido objeto de análisis por difracción de rayos X (ver Speight, 1999). El método sugiere dimensiones de celdas unitarias, como la distancia inter-molecular ($C/2$), diámetro de la capa (L_a), altura de la celda unitaria (L_c) y número de moléculas que contribuyen a la formación micelar (figura 1.26).

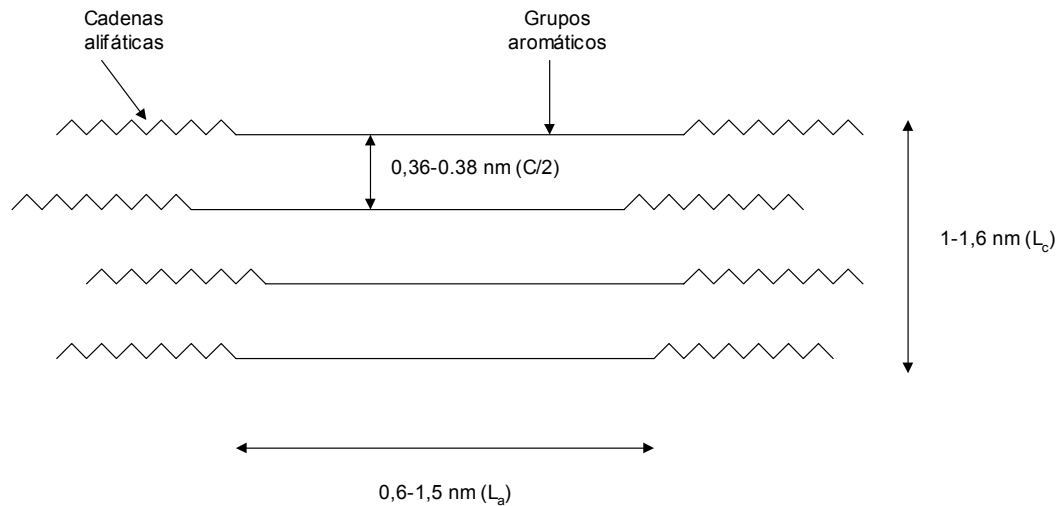


Figura 1.26. Grupo asfáltico según deducción de análisis por difracción de rayos X. (Speight, 1999).

Debido a la compleja estructura que poseen los asfaltenos, no hay un método que garantice el desarrollo de un modelo molecular satisfactorio. El esfuerzo debe ser multidimensional y tomar en cuenta todas las propiedades y características del material.

1.7.2. Efectos de la presencia de asfaltenos sobre la mojabilidad

Los asfaltenos pueden interactuar con superficie mineral del reservorio a través de grupos funcionales (por ejemplo: especies básicas) y alterar la mojabilidad de la misma (Anderson, 1986). La adsorción de moléculas de un compuesto sobre superficies sólidas resulta de interacciones energéticas favorables entre el adsorbato y el adsorbente y es, frecuentemente, un proceso complejo que depende de muchos factores como la naturaleza, carga y capacidad de intercambio iónico del sustrato; las condiciones del solvente y la solución, incluyendo pH y temperatura; estructura, concentración y carga de especies adsorbidas; la presencia de especies secundarias cooperativas - competitivas y hasta el modo de mezclado. La naturaleza de la capa adsorbida determina la modificación alcanzada en la superficie, esto depende de los mecanismos de adsorción y de las

condiciones prevalecientes durante y después de la adsorción (Lung Chen et al., 1992; Somasundaran, P. y Krishnakumar, S., 1997).

La adsorción de moléculas de surfactantes de un fluido líquido en una superficie sólida se rige principalmente por interacciones electrostáticas e hidrofóbicas (adsorción física), en algunos casos también se forman enlaces covalentes (adsorción química) (Lung Chen et al., 1992).

Existe la posibilidad de interacción entre los asfaltenos y la roca a través de la mediación de un grupo funcional simple en la cual la parte remanente de la molécula de asfalto permanece en la fase líquida, asociación vertical relativa a la superficie del mineral (Speight, 1999). Esta situación se puede apreciar en la figura 1.27:

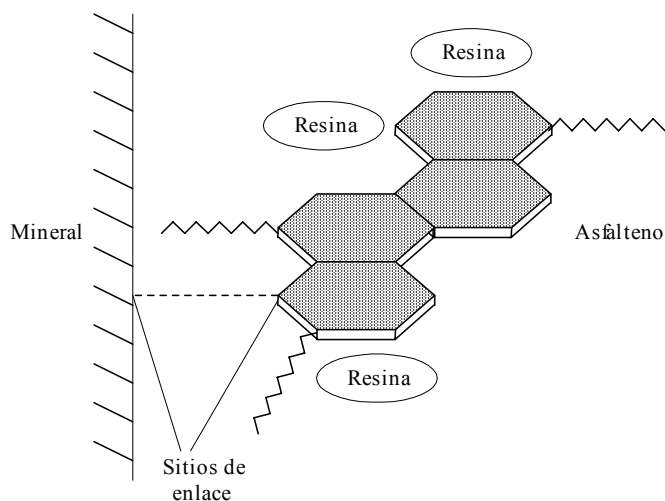


Figura 1.27. Enlace perpendicular entre un asfalto y la superficie de un mineral (Speight, 1999).

Por otro lado, los componentes del asfalto pueden reaccionar con la roca en varios puntos de contacto (asociación horizontal relativa a la superficie mineral) (figura 1.28), por consiguiente, se refuerza el enlace con la roca. Ambos modos de reacción pueden atrapar otras especies (como resinas y aromáticos) en el espacio existente entre la roca y la molécula de asfalto (Speight, 1999).

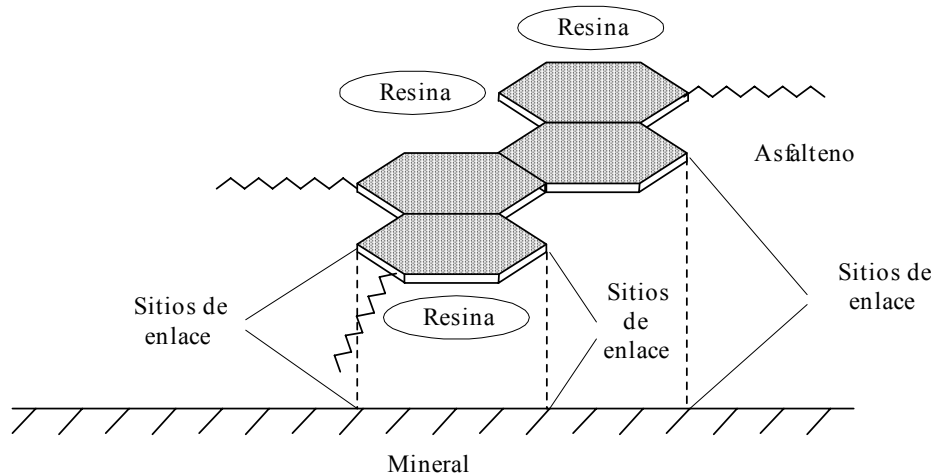


Figura 1.28. Enlace horizontal entre un asfálteno y la superficie de un mineral (Speight, 1999).

Uno de los mecanismos mediante el cual se llevan a cabo las interacciones entre asfaltenos y resinas es a través de enlaces hidrógeno. Las interacciones entre estos compuestos conducen a la formación de micelas que juegan un papel importante en la estabilización de las moléculas de asfaltenos presentes en el crudo. Una explicación alternativa de la influencia estabilizadora de las resinas es que las especies individuales de asfaltenos y micelas están en equilibrio termodinámico, por lo tanto, el grado de asociación está determinado por las energías relativas de solvatación de los monómeros y las micelas y de los cambios de entalpía y entropía relacionados con la asociación de los monómeros. La desestabilización de los asfaltenos ocurre cuando la energía de solvatación del medio hacia los monómeros y micelas es reducida a un punto en el cual éstos no son solubles (Speight, 1999).

1.8. Efectos de la salinidad y pH del agua en la mojabilidad

La adhesión de crudo sobre un mineral en presencia de agua depende de la estabilidad de películas de agua que se forman entre el crudo y la superficie mineral; ésta, a su vez, depende del pH, fuerza iónica, presencia de cantidades pequeñas pero importantes de poli-iones y temperatura. La adhesión de crudo

sobre una superficie mineral depende en gran medida del pH del agua de formación.

En el caso de adhesión permanente, la gota de crudo queda adherida a la superficie sólida, lo cual revela la existencia de fuerzas intermoleculares, de fuerte carácter atractivo, que actúan primero para adelgazar la película de agua y luego para romperla, lo que permite que el crudo entre en contacto con la superficie. Este comportamiento es típico de superficies fuertemente mojadas al crudo. En el caso de adhesión temporal, la gota se separa de la superficie, lo cual es normal en superficies de mojabilidad intermedia. Finalmente en el caso de no-adhesión, la presencia de películas delgadas estables de agua entre la gota de crudo y la superficie sólida impiden el contacto directo de la gota y la superficie. Este comportamiento se observa generalmente en superficies fuertemente mojadas al agua (Araujo Y.C. y Toledo P., 1999).

La estabilidad de la película de agua que recubre una superficie mineral mojada al agua, en condiciones naturales de pH y salinidad, puede verse comprometida cuando los valores de estas variables cambian por efecto de la invasión del filtrado del fluido de perforación, produciéndose condiciones favorables para revertir la mojabilidad (Di Lorenzo et al., 2001).

Ha sido señalado en varios estudios (Buckley, J.S. y Morrow, N.R., 1991) cómo la capacidad de ciertos crudos de adherirse a superficies minerales, en presencia de agua, depende del pH y de la concentración de sales. Esto se debe a que estas variables que regulan las fuerzas de superficie, que mantienen alejadas las interfases sólido/agua, agua/crudo, a su vez, conservan la integridad de la película acuosa que moja la pared del poro.

También se ha encontrado que existe una fuerte dependencia con el pH debido a la activación de surfactantes, naturalmente presentes en el crudo, por la fase acuosa (Brown, C.E. y Neustadter E.L., 1980). La presencia de iones metálicos multivalentes en el agua de formación puede reducir la solubilidad de los surfactantes y crudos y/o promover su adsorción en la superficie mineral (Araujo, M. y Araujo, Y.C., 2000).

Capítulo 2
Metodología

2.1. Procedimientos

2.1.1. Aplicación de la teoría de dispersión y estabilidad coloidal

2.1.1.1. Construcción de la isoterma de presión de separación

Los diferentes sistemas crudo/sólido/fluido sometidos a estudio involucran tres crudos de distinta densidad y composición química, tres sustratos sólidos y una fase fluido con dos concentraciones distintas de NaCl (0 y 1% p/v) y a diferentes valores de pH (4, 6-7 y 10). La selección de estos sistemas permitió evaluar el efecto, sobre la mojabilidad, del tipo e hidrofobicidad del sustrato sólido, composición y densidad de la fase oleica, la composición de la fase acuosa (presencia de sales, bases, ácidos) y la presión capilar.

Para ello se construyeron las isotermas de presión de separación total de los sistemas involucrados en el estudio. Éstas se obtienen al calcular la contribución, para diferentes espesores de película, de las interacciones dispersivas, electrostáticas y estructurales.

A continuación se explicará el procedimiento que se siguió para la construcción de las isotermas de presión de separación total:

a) Interacciones de van der Waals o fuerzas de dispersión

Las interacciones de van der Waals son un componente importante de las fuerzas de superficie en películas delgadas. El tratamiento teórico de estas fuerzas ha sido visto desde dos puntos de vista: i) la aproximación microscópica basada en que las interacciones entre átomos de partículas separadas son aditivas y ii) una aproximación macroscópica que asume que las fases que interactúan y el medio donde se lleva a cabo esta interacción son continuos.

Para la obtención de la contribución de las interacciones del tipo van der Waals es necesario conocer algunos datos de interés de las especies involucradas:

- *Substratos sólidos:*

Los sustratos sólidos que se utilizaron en este estudio consisten en minerales de cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3) y dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. En la tabla 2.4 se presentan algunos datos de interés de estos minerales. La frecuencia de absorción electrónica está reportada en la última columna y representa el valor al cual se

realizó la medición de la constante dieléctrica respectiva (Carmichael, R.S., 1989; Deer et al., 1992; Donnay, J.D.H y Ondik, H.M., 1973; Young, K.F y Frederikse, H.P.R, 1973).

Tabla 2.4. Parámetros de interés de los minerales sometidos a estudio

Mineral	Índice de refracción, η	Constante dieléctrica, $\varepsilon(C^2 / J.m)$	Adsorción electrónica, $\nu(Hz)$
Cuarzo	1.544	4.4 (a 298K)	$9.4.10^{10}$
Calcita	1.486	5.4 (a 299K)	$9.4.10^{10}$
Dolomita	1.500	7.0 (a 298K)	$9.4.10^{10}$

- *Crudos:*

Para los diferentes sistemas sometidos a estudio, se emplearon tres crudos de diferente densidad y composición química. En la tabla 2.5 se presentan algunas propiedades y la composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de los crudos involucrados en el estudio:

Tabla 2.5. Propiedades y composición de los crudos

Crudo	°API	# ácido mg KOH/g crudo	Saturados %p/p	Aromáticos %p/p	Resinas %p/p	Asfaltenos %p/p
RG-181	49,2	0,05	90,0	10,0	0	0
UD-203	11,4	4,98	16,5	51,4	22,5	9,6
G-9	29,9	0,21	49,2	34,5	11,7	4,6

Aunque la medición directa de los índices de refracción de estos crudos hubiese sido preferible, sus valores se obtuvieron mediante una correlación que involucra la gravedad API de los mismos. Buckley y colaboradores (Buckley, J.S. y Wang, J., 2002) encontraron correlación entre los índices de refracción de 79 muestras de crudo y su respectiva gravedad API:

$$IR = -0.0029.(API) + 1.5787 \quad r^2 = 0,9271 \quad (38)$$

Los valores obtenidos para los crudos UD-203, RG-181 y G-9 se muestran en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Índices de refracción de los crudos	
Crudo	Índice de refracción, η
RG-181	1.4360
UD-203	1.5456
G-9	1.4920

Al conocer estos datos de interés de las fases involucradas se puede estimar la contribución dispersiva a la isoterma de presión de separación al aplicar la ecuación (14), se considera una película acuosa plana y paralela a la superficie del sustrato sólido (Los términos involucrados en las ecuaciones a las que se hacen referencia de aquí en adelante fueron definidos en el capítulo 1):

$$\Pi_{disp} = -\frac{A_{sac}}{6\pi h^3} \quad (14)$$

Para la obtención de la constante de Hamaker de los diversos sistemas en estudio se empleó la figura 1.11(a) (ver capítulo 1) utilizando los índices de refracción de la fase sólida y oleica reportados en las tablas 2.4 y 2.6, respectivamente. En la

determinación del valor de esta constante no se consideró la influencia de la presencia de electrolitos en solución.

Los valores obtenidos para los diversos sistemas se presentan en la tabla 2.7:

Tabla 2.7. Constantes de Hamaker de los sistemas estudiados		
Sistemas		Constante de Hamaker, $10^{20} A_{\text{sac}}$ (J)
Crudos	Sólidos	
RG-181	Cuarzo	0,90
	Calcita	0,75
	Dolomita	0,80
UD-203	Cuarzo	1,40
	Calcita	1,10
	Dolomita	1,20
G-9	Cuarzo	1,20
	Calcita	0,90
	Dolomita	1,00

A continuación se muestra el cálculo realizado para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo:

$$\Pi_{\text{disp}}(h)[Pa] = -\frac{1,40 \cdot 10^{-20} J}{6\pi(h[m])^3}$$

Al variar el espesor de película acuosa entre 0,1 y 100 nm se obtiene la curva de contribución dispersiva mostrada en la figura 2.29:

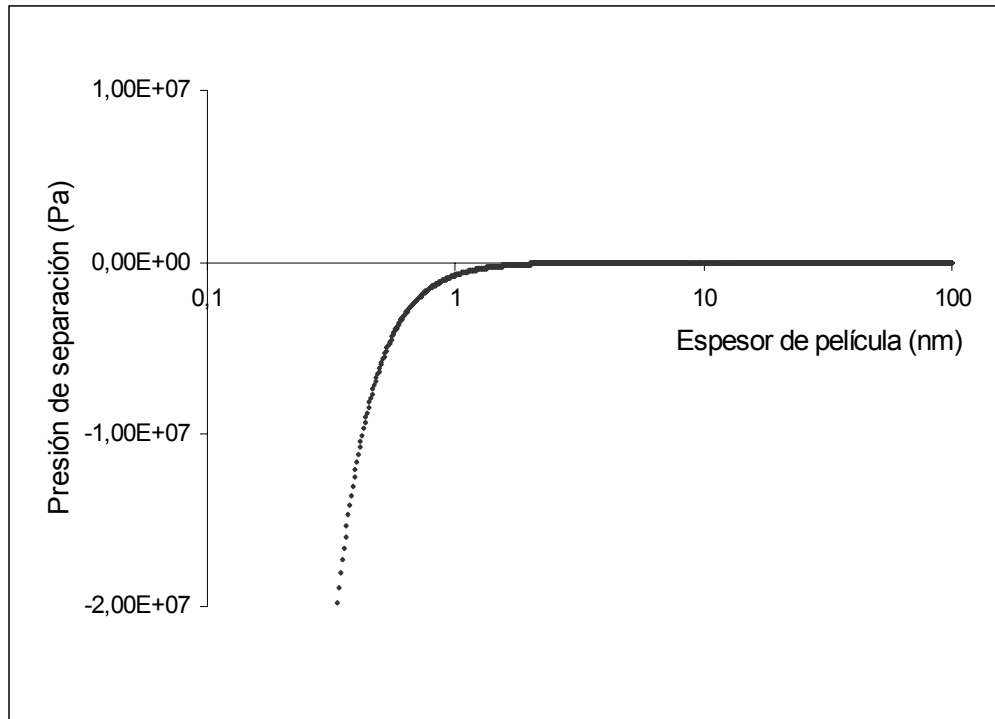


Figura 2.29. Contribución dispersiva a la isoterma de presión de separación total para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo.

b) Interacciones electrostáticas

Este tipo de interacciones pueden ser repulsivas, atractivas o una combinación de ambas. Cuando dos cuerpos cargados se acercan el uno al otro en el vacío, las interacciones son gobernadas por la ley de Coulomb. Cuando hay un medio acuoso de por medio, las interacciones son más complicadas por la presencia de iones.

Para evaluar este tipo de interacciones es necesario conocer el potencial zeta de las especies involucradas. Este fue uno de los parámetros que permitió explicar el efecto sobre la mojabilidad de las fuerzas eléctricas y de cómo éstas dependen de las variables fisicoquímicas del medio acuoso y del tipo de sólido.

- *Potencial eléctrico de los sólidos:*

En las figuras 2.30, 2.31 y 2.32 se muestra el potencial zeta del cuarzo, la calcita y la dolomita en función del pH y a dos concentraciones diferentes de NaCl. Estos datos fueron tomados de la literatura (Prédali, J.J. y Cases, J.M. 1973).

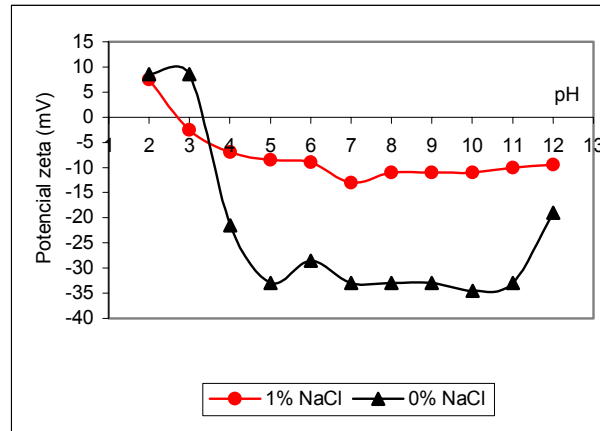


Figura 2.30. Potencial zeta del cuarzo en función del pH y a dos concentraciones diferentes de NaCl (Prédali, J.J. y Cases, J.M. 1973).

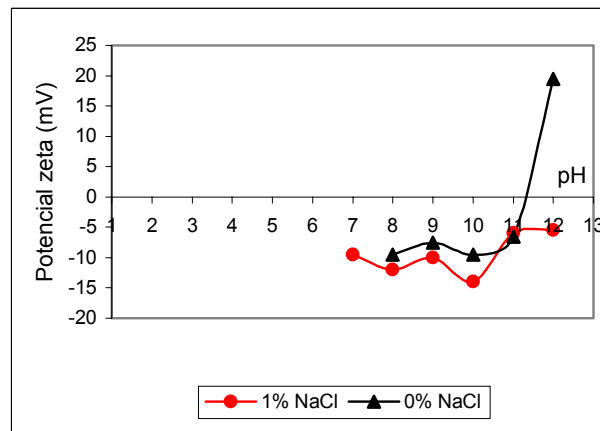


Figura 2.31. Potencial zeta de la calcita en función del pH y a dos concentraciones diferentes de NaCl (Prédali, J.J. y Cases, J.M. 1973).

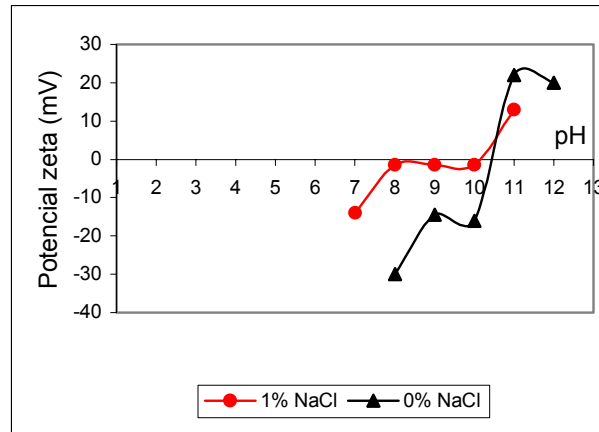


Figura 2.32. Potencial zeta de la dolomita en función del pH y a dos concentraciones diferentes de NaCl (Prédali, J.J. y Cases, J.M. 1973).

- *Potencial eléctrico de los crudos:*

En la tabla 2.8 se muestran los potenciales eléctricos de los crudos involucrados en el estudio a diferentes valores de pH del medio acuoso y a dos concentraciones diferentes de NaCl. Estos datos fueron tomados de la bibliografía (Di Lorenzo et al., 2001).

Tabla 2.8. Potenciales eléctricos de los crudos				
Crudos	%NaCl	Potenciales eléctricos, mV		
		pH=4	pH=6	pH=10
RG-181	0	-11	-21	-26
	1	-5	-17,5	-19
UD-203	0	-30	-63	-84
	1	-16	-32	-45
G-9	0	-25	-41	-54
	1	-11	-27,5	-35

Al conocer los potenciales de las especies involucradas se puede estimar la contribución electrostática a la isoterma de presión de separación total a partir de la ecuación (17):

$$\Pi_{el}(h) = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot \kappa^2}{2 \sinh^2(\kappa \cdot h)} \left[2 \cdot \psi_o \cdot \psi_c \cosh(\kappa \cdot h) - (\psi_c^2 + \psi_o^2) \right] \quad (17)$$

El valor del inverso de la longitud de Debye, κ , se obtiene a partir de la ecuación (16):

$$\kappa = \sqrt{\frac{n \cdot z^2 \cdot e^2}{k \cdot T \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_o}} \quad (16)$$

Previamente al cálculo de la longitud de Debye, es necesario conocer la concentración de los electrolitos en solución. Para introducir este valor en la ecuación que calcula la longitud de Debye es necesario expresarlo en unidades de moléculas por m^3 . Para ello se empleó la siguiente ecuación:

$$n = \frac{n_p \cdot N_A}{M_{sal}} \quad (39)$$

donde:

n : concentración de los iones en moléculas por m^3 .

n_p : concentración de los iones en ppm.

N_A : número de Avogadro.

M_{sal} : peso molecular de la sal.

A continuación se muestra el cálculo de la isoterma de contribución electrostática, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo. Se tomó una concentración de NaCl igual a 10 ppm, que representa una salinidad casi nula (para los sistemas con 1% p/v de NaCl se empleó 10000 ppm).

$$n = \frac{10 \cdot 6.023 \cdot 10^{23}}{58,5}$$

$$n = 1,04 \cdot 10^{23} \text{ mol} / m^3$$

Ahora, al aplicar la ecuación (16) se tiene el valor del inverso de la longitud de Debye. Se consideró la temperatura (298 K) a la que fueron realizadas las mediciones experimentales, reportadas en la literatura:

$$\kappa = \sqrt{\frac{1,04 \cdot 10^{23} \cdot (1)^2 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 78,2 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}}}$$

$$\kappa = 3,06 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Luego, por medio de la ecuación (17) se obtiene la contribución electrostática:

$$\Pi_{el}(h) = \frac{78,2 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot (3,06 \cdot 10^7)^2}{2 \operatorname{senh}^2(3,06 \cdot 10^7 \cdot h)} \left[2 \cdot (-0,0345)(-0,084) \cosh(3,06 \cdot 10^7 \cdot h) - \left((-0,0345)^2 + (-0,084)^2 \right) \right]$$

Al evaluar esta expresión para valores de h entre $0,1 \cdot 10^{-9}$ y $100 \cdot 10^{-9}$ m se obtiene la contribución electrostática en unidades de Pa. La curva obtenida se representa en la figura 2.33.

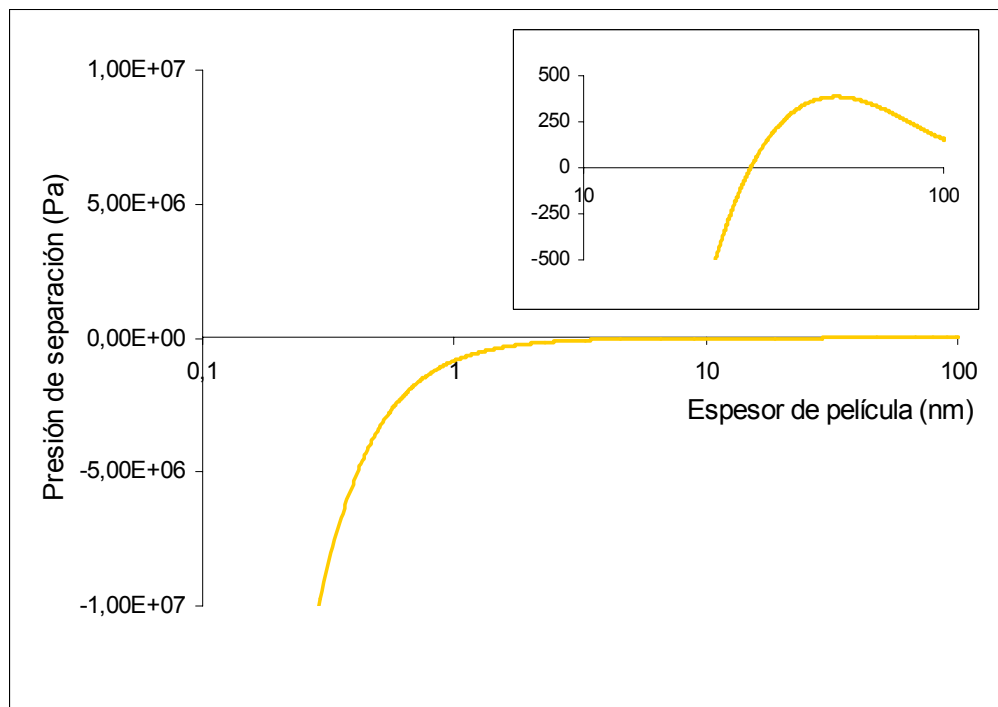


Figura 2.33. Contribución electrostática a la isoterma de presión de separación total para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo.

c) Interacciones estructurales o fuerzas de hidratación

Las fuerzas estructurales, en el caso de películas acuosas se relacionan con las interacciones específicas entre las moléculas del agua y la superficie sólida. Debe considerarse que estas fuerzas, debido a su naturaleza, son extremadamente sensibles a la presencia de iones y compuestos capaces de adsorberse en la superficie sólida como surfactantes y compuestos polares presentes en el crudo, entre otros. La presencia de agregados moleculares en solución, constituidos por surfactantes y polímeros, también pueden contribuir a estabilizar películas acuosas mediante fuerzas estructurales (Grasso et al., 2002).

El efecto de las fuerzas repulsivas de hidratación se evaluó a partir de la ecuación (18) obtenida por vía empírica por Israelachvili (Israelachvili, 1978):

$$\Pi_{estr}(h) = \Pi_o \cdot \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right) \quad (18)$$

La constante de fuerza estructural se tomó igual a $5 \cdot 10^7$ Pa, este valor fue tomado de datos de mediciones de fuerzas de superficie realizadas por Israelachvili (Israelachvili, 1978) sobre superficies de mica en medios acuosos en presencia de electrolitos. Se supusieron valores para la longitud de decaimiento iguales a 0,6 y 1nm, respectivamente, para evaluar el efecto de la estructura molecular del solvente.

A continuación se muestra el cálculo de la isoterma de contribución estructural, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo. En este caso el valor de la longitud de decaimiento se supuso igual a 0,6 nm.

$$\Pi_{estr}(h)[Pa] = (5 \cdot 10^7 Pa) \exp\left(-\frac{h[m]}{0,6 \cdot 10^{-9} m}\right)$$

Al evaluar esta expresión para espesores de película acuosa entre 0,1 y 100 nm se obtiene la curva representada en la figura 2.34:

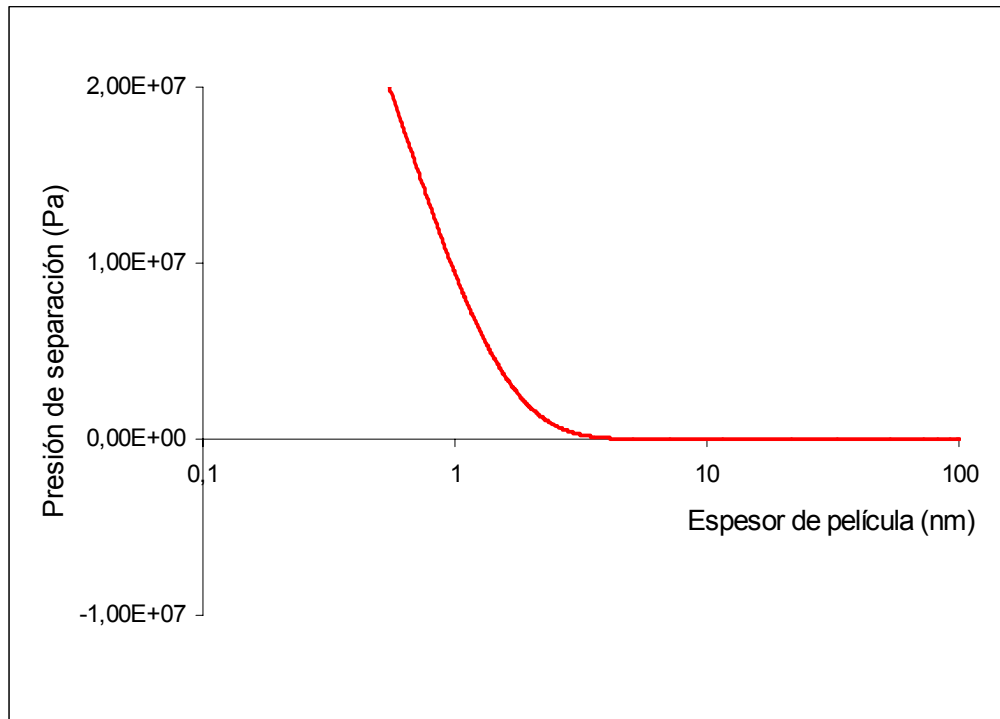


Figura 2.34. Contribución estructural a la isoterma de presión de separación total para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo.

d) Isoterma de presión de separación total:

Finalmente, para obtener el valor de la presión de separación total se sumaron cada una de las interacciones anteriormente mencionadas (ecuación (12)).

$$\Pi_{sep}(h)[Pa] = \Pi_{disp}(h)[Pa] + \Pi_{el}(h)[Pa] + \Pi_{estr}(h)[Pa]$$

(12)

Al graficar los datos obtenidos, en función del espesor de película, se obtiene la respectiva isoterma de presión de separación total.

En la figura 2.35 se muestra la isoterma de presión de separación total para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo:

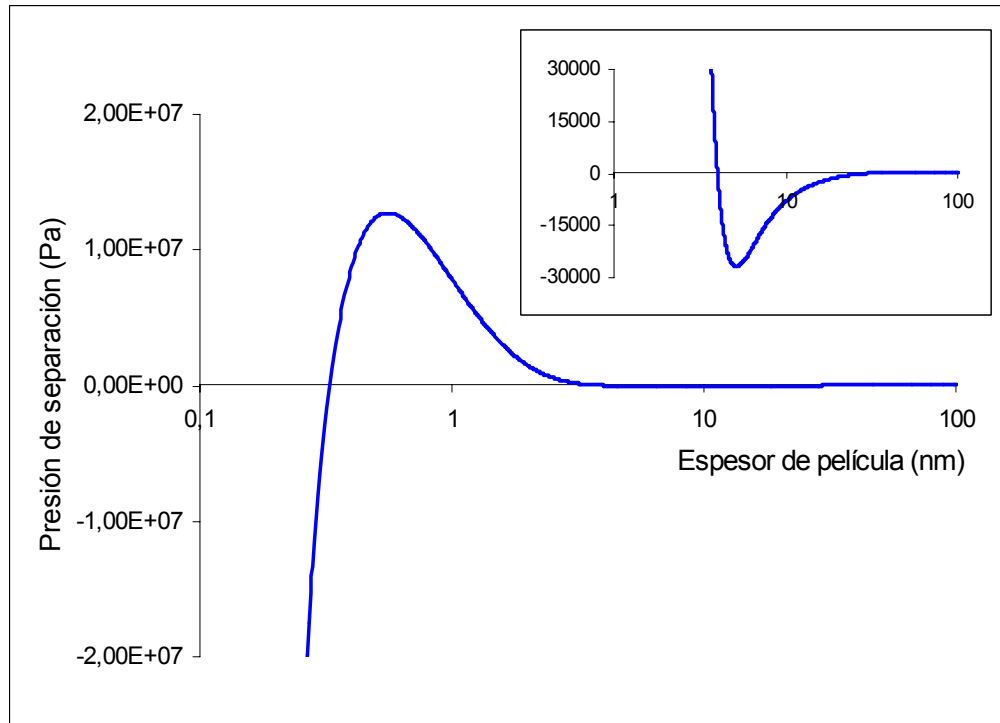


Figura 2.35. Isotherma de presión de separación total para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo.

2.1.1.2. Ángulo de contacto en condiciones de equilibrio termodinámico y mojabilidad

Para los diferentes sistemas a estudiar se determinó el ángulo de contacto por la integración numérica de la ecuación aumentada de Laplace (11).

$$p^o - p^z = \Pi_{sep} + 2H^{\phi z} \sigma^{\phi z} \quad (11)$$

La integración del término de curvatura de la interfase fluido-fluido resulta en el coseno del ángulo de inclinación de un menisco microscópico sobre un sólido no rugoso. Uno menos el coseno del ángulo equivale al potencial de interacción específica dividido por la tensión interfacial fluido/fluido (ecuación (13)).

$$1 - \cos \alpha = \frac{1}{\sigma_{lf}} \left[\int_h^{\infty} (P_c - \Pi_{sep}(h)) dx \right] \quad (13)$$

En los diversos cálculos realizados se varió la presión capilar para evaluar su efecto sobre la mojabilidad y el ángulo de contacto.

El procedimiento empleado para la obtención del ángulo de contacto se realizó empleando hojas de cálculo en Microsoft Excel®. El cálculo del ángulo se ejemplificará con el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo, fijando una presión capilar igual a $4,38 \cdot 10^4$ Pa. Se calcula el integrando de la ecuación (13): (a) obteniendo la diferencia entre la presión capilar y la presión de separación total a un espesor específico de película acuosa; (b) luego, se multiplica este valor por el diferencial de x , el cual se varió entre 0,005 y 0,1 nm para asegurar que el valor de la integral sea más exacto. Se realiza este procedimiento para diferentes espesores de película y se obtiene la sumatoria de los respectivos integrandos, la cual es posteriormente dividida por la tensión interfacial crudo/agua (reportada en la tabla 2.9).

$$1 - \cos \alpha = \frac{1}{10,99 \cdot 10^{-3}} \left[\int_h^{\infty} (4,38 \cdot 10^4 - \Pi_{sep}(h)) dx \right]$$

El resultado es una curva como la que se muestra en la figura 2.36:

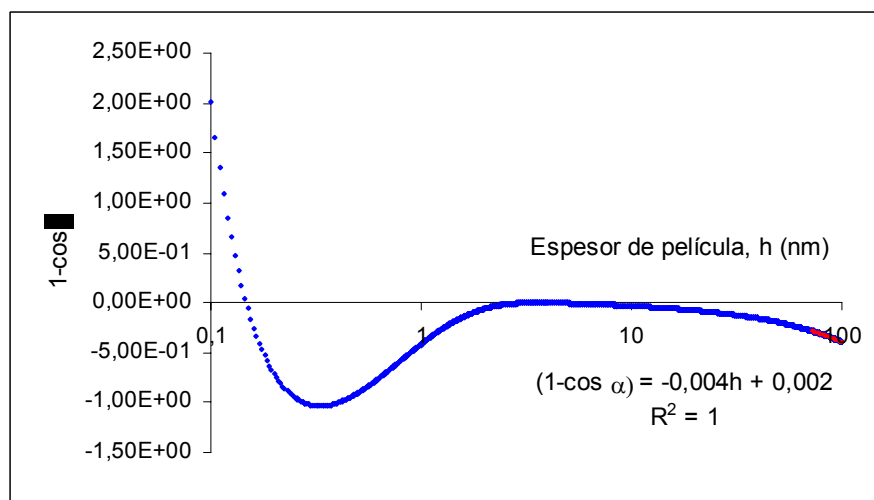


Figura 2.36. Curva del ángulo de inclinación para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH =10)/cuarzo.

Al extrapolar la región lineal de esta curva a espesor nulo se obtiene el corte con el eje de las ordenadas, valor que se iguala a uno menos el coseno del ángulo de contacto. Se observa que el corte con la ordenada es igual a 0,002. Por lo tanto, el valor del ángulo de contacto es:

$$1 - \cos \theta = 0,002 \Rightarrow \theta = 4^\circ .$$

Si el valor extrapolado de $1 - \cos \alpha$ es negativo, existe un ángulo de contacto igual a cero porque el menisco macroscópico llega a ser tangente al sólido. Si el valor extrapolado es positivo, entonces existe un ángulo de contacto distinto a cero. Si el valor extrapolado equivale a 1.0, entonces $\theta = 90^\circ$.

Este procedimiento para el cálculo del ángulo de contacto se realizó para diferentes valores de la presión capilar.

La mojabilidad de los diferentes sustratos sólidos estudiados se clasificó en tres regímenes usualmente basados en el valor del ángulo de contacto: mojable al agua para ángulos menores a 75° , mojable al crudo para ángulos mayores a 105° y mojabilidad intermedia para ángulos que se encuentren entre 75° y 105° (Andersen, M.A. et al, 1988; Anderson, 1986; Mennella et al., 1995a).

De acuerdo a este criterio, para las condiciones consideradas en el ejemplo tipo, el cuarzo presenta una condición de mojabilidad al agua.

Para verificar la representatividad y/o correspondencia de los ángulos de contacto obtenidos por vía teórica, en los diferentes escenarios planteados, éstos fueron comparados con los datos de ángulos de contacto experimentales reportados en la bibliografía (Di Lorenzo et al., 2001). Estos datos se encuentran en las tablas 2.9, 2.10 y 2.11.

Tabla 2.9. Datos experimentales de tensión interfacial crudo/agua y ángulos de contacto sobre cuarzo

Crudo	Fase acuosa		pH= 4		pH=6		pH=10	
	%NaCl	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]	Tensión interfacial, $(\gamma \pm 0,01)$ [mN/m]	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]	Tensión interfacial, $(\gamma \pm 0,01)$ [mN/m]	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]	Tensión interfacial, $(\gamma \pm 0,01)$ [mN/m]	
RG-181	0	90	8,11	67	15,36	45	11,52	
UD-203		35	10,99	15	4,59	0	10,99	
G-9		40	22,73	49	25,09	0	20,08	
RG-181	1	61	10,44	36	14,59	36	7,67	
UD-203		35	13,58	0	20,00	58	1,57	
G-9		22	21,55	29	22,70	14	14,29	

Tabla 2.10. Datos experimentales de ángulos de contacto sobre calcita

Crudo	Fase acuosa		pH=7	pH=10
	%NaCl	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]
RG-181	0	57	52	
UD-203		65	32	
G-9		0	25	
RG-181	1	42	42	
UD-203		32	80	
G-9		0	0	

Tabla 2.11. Datos experimentales de ángulos de contacto sobre dolomita

Crudo	Fase acuosa	pH=7	pH=10
	%NaCl	Ángulo de contacto, ($\theta \pm 1$) [°]	Ángulo de contacto, ($\theta \pm 1$) [°]
RG-181	0	78	70
UD-203		68	52
G-9		16	15
RG-181	1	114	58
UD-203		63	0
G-9		44	53

Capítulo 3
Resultados y discusión

A continuación se presenta el análisis de los resultados obtenidos al aplicar la teoría de estabilidad de dispersiones coloidales a los diferentes sistemas involucrados en el estudio.

3.1. Aplicación de la teoría DLVO en sistemas crudo/sólido/fluido

3.1.1. Isotermas de presión de separación

Se construyeron las isotermas de presión de separación para todos los sistemas estudiados, considerando la contribución de las interacciones dispersivas, electrostáticas y estructurales. En la figura 3.37 se muestra la isoterma correspondiente al sistema G-9/fase acuosa (NaCl 0%, pH=4)/cuarzo, donde se observan cada uno de los componentes individuales. Para la construcción de esta isoterma se consideró una longitud de decaimiento igual a 0,6 nm.

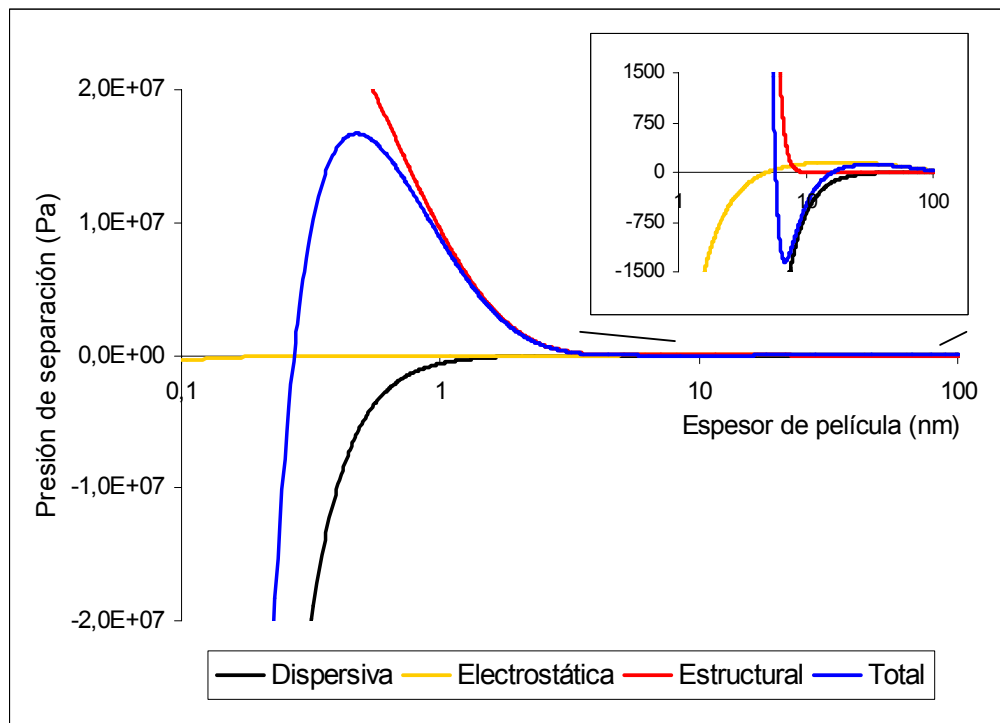


Figura 3.37. Isotherma de presión de separación correspondiente al sistema G-9/fase acuosa (NaCl 0%, pH=4)/cuarzo.

En este sistema se verifica la importante contribución de las interacciones estructurales a la estabilización de películas acuosas delgadas. Análogamente, para las interacciones del tipo de van der Waals, se observa su efecto atractivo de corto alcance. Para las fuerzas de repulsión electrostáticas, que se oponen al efecto desestabilizador de las fuerzas atractivas de dispersión, tienen un alcance mayor, facilitando la estabilización de películas acuosas más gruesas (ver detalle en figura anterior).

En este caso particular, se observa que las fuerzas electrostáticas poseen un carácter atractivo para espesores de película acuosa menores a los 5 nm. Esto sucede a menos que los potenciales del crudo y del sólido sean iguales. Esta atracción de dos superficies, con potencial constante del mismo signo pero diferentes magnitudes, se debe al cambio de carga de la superficie de menor potencial (sólido) cuando el campo eléctrico es dominado por la superficie de más alto potencial (crudo).

Se analizó el efecto del pH y la salinidad del medio acuoso, parámetros fisicoquímicos que tienen una influencia importante en los diferentes tipos de interacciones que se dan en las interfases crudo/agua/sólido. En la figura 3.38 se muestra la isoterma de presión de separación total y la componente de interacción electrostática para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 0%)/cuarzo para pH iguales a 6 y 10 considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 nm.

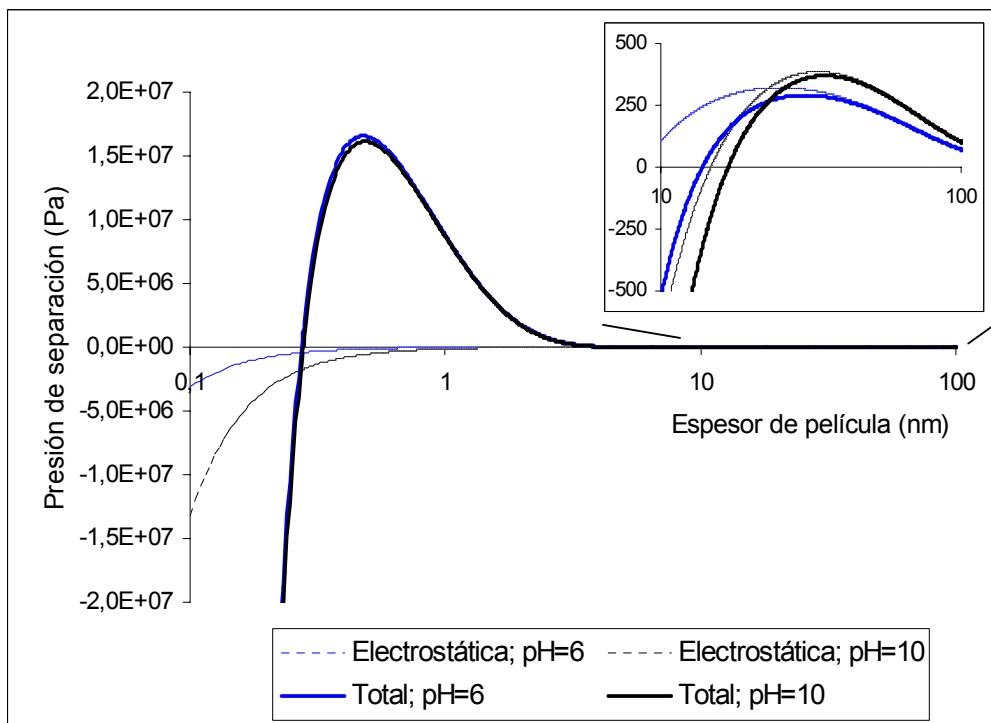


Figura 3.38. Isothermas de presión de separación total y contribución electrostática correspondientes al sistema G-9/cuarzo en presencia de una fase acuosa con salinidad nula y pH iguales a 6 y 10.

En el caso de los sistemas cuya superficie sólida involucrada es el cuarzo se observó, a salinidad nula, un aumento en el máximo secundario de la isoterma a medida que el medio acuoso se hace más básico, esto se debe a una mayor contribución por parte de las fuerzas de repulsión electrostáticas. La explicación de este fenómeno radica en que al haber mayor cantidad de iones de carga negativa en solución aumentan las interacciones repulsivas entre éstos y la superficie. El potencial eléctrico del cuarzo, para la salinidad y los valores de pH considerados, es negativo y su valor se hace aún más negativo cuando aumenta el pH del medio.

En cuanto al efecto de la salinidad del medio acuoso sobre los diferentes sistemas estudiados, se verificó un mayor aporte de las fuerzas eléctricas para una concentración nula de NaCl. En la figura 3.39 se muestra la isoterma de presión

de separación para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 0 y 1%, pH=10)/cuarzo. Se observa que el máximo secundario de la presión de separación es menor para una concentración de NaCl igual al 1% p/v. Esto se debe a que al aumentar la concentración del electrolito, la longitud de Debye disminuye. Esta situación resulta en una disminución de las fuerzas de repulsión de origen electrostático por la compresión de la doble capa eléctrica.

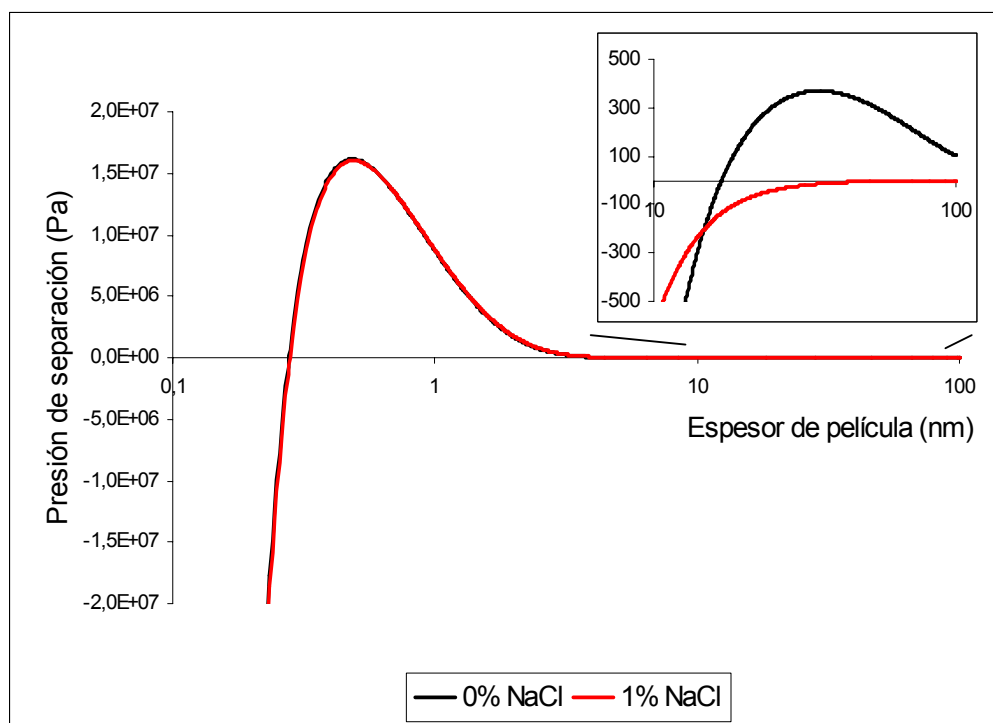


Figura 3.39. Isoterma de presión de separación total para el sistema G-9/cuarzo en presencia de una fase acuosa con pH igual 10 y concentraciones de NaCl del 0 y 1% p/v.

3.1.2. Ángulos de contacto teóricos y experimentales

Los valores de ángulos de contacto obtenidos, al aplicar la teoría de estabilidad coloidal, para los diferentes sistemas en estudio, presentan variación entre 0 y 6° con respecto a los valores obtenidos por vía experimental (reportados en la literatura), los cuales presentan desviaciones de $\pm 5^\circ$. Estos datos se encuentran reportados en las tablas 2.9, 2.10 y 2.11 del capítulo 2.

En las tablas 3.12, 3.13 y 3.14 se muestran los valores de ángulos de contacto obtenidos al aplicar la teoría DLVO de estabilidad de dispersiones coloidales en los diferentes sistemas estudiados. Se reportan los valores que presentaron mayor correspondencia con los datos experimentales.

Tabla 3.12. Ángulos de contacto sobre cuarzo obtenidos por vía teórica

Crudo	Fase acuosa	pH= 4	pH=6	pH=10
	%NaCl	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]
RG-181	0	87	64	42
UD-203	0	36	15	4
G-9	0	37	46	0
RG-181	1	63	32	31
UD-203	1	32	1	53
G-9	1	26	35	11

Tabla 3.13. Ángulos de contacto sobre calcita obtenidos por vía teórica

Crudo	Fase acuosa	pH=7	pH=10
	%NaCl	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]	Ángulo de contacto, $(\theta \pm 1)$ [°]
RG-181	0	(*)	50
UD-203		(*)	31
G-9		(*)	23
RG-181	1	45	44
UD-203		27	76
G-9		0	2

(*) No se calcularon valores de ángulos de contacto de los crudos RG-181, UD-203 y G-9 sobre calcita y dolomita porque, a salinidad nula y pH neutro, se desconoce el potencial zeta de estos sólidos. Esto está asociado con la hidrólisis de los iones carbonato y calcio de la superficie de estos materiales (Somasundaran, P., y Agar, G.E, 1967).

Tabla 3.14. Ángulos de contacto sobre dolomita obtenidos por vía teórica

Crudo	Fase acuosa	pH=7	pH=10
	%NaCl	Ángulo de contacto, ($\theta \pm 1$) [°]	Ángulo de contacto, ($\theta \pm 1$) [°]
RG-181	0	(*)	70
UD-203		(*)	50
G-9		(*)	16
RG-181	1	113	52
UD-203		66	2
G-9		49	47

Estos resultados se obtuvieron al suponer un valor de longitud de decaimiento igual a 0,6 nm. En todos los casos, la presión capilar se encuentra por encima del máximo secundario de la isoterma de presión de separación y su valor promedio es de $1,80 \cdot 10^6$ Pa. En realidad se esperaba obtener presiones capilares muy bajas debido a que, según la literatura, las experiencias son realizadas a presión atmosférica. Este resultado podría atribuirse a fallas y limitaciones que posee el método experimental de gota posada el cual fue empleado, en la literatura, para las mediciones de ángulos de contacto. Una posible explicación a los altos valores de presiones capilares obtenidos es que al momento de realizar las mediciones experimentales, el operador ejerce cierta presión sobre la gota para favorecer el contacto de ésta con el sólido. Se desconoce el valor de dicha presión, experimentalmente no se ejerce ningún control sobre esta variable.

Los altos valores de presión capilar ocasionan el drenaje de la película hasta alcanzar valores muy pequeños, donde las fuerzas estructurales repulsivas desempeñan un papel importante. Es importante destacar el carácter hidrofílico de la superficie que permita la estabilidad de la película de agua aún a presiones muy elevadas.

También hay que considerar que la teoría DLVO supone partículas coloidales de superficie homogénea (Grasso et al., 2002). En realidad, las superficies coloidales pueden ser muy heterogéneas. La rugosidad de la superficie puede acarrear

significantes disparidades entre las mediciones experimentales y los modelos teóricos de predicción.

En las figuras 3.40, 3.41 y 3.42 se presenta la comparación entre los ángulos de contacto obtenidos por vía teórica y experimental para algunos sistemas.

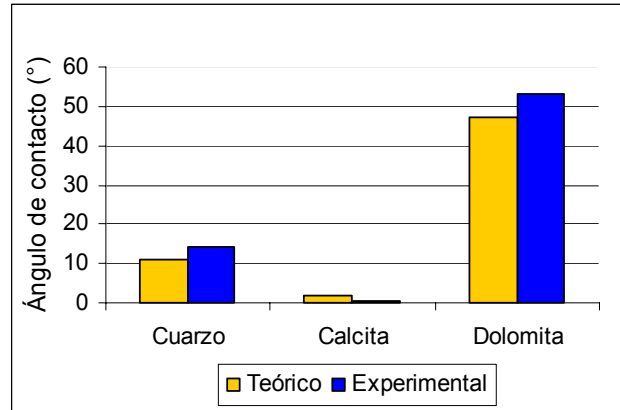


Figura 3.40. Ángulos de contacto teóricos y experimentales sobre cuarzo, calcita y dolomita correspondientes al sistema G-9/fase acuosa (NaCl 1%, pH = 10).

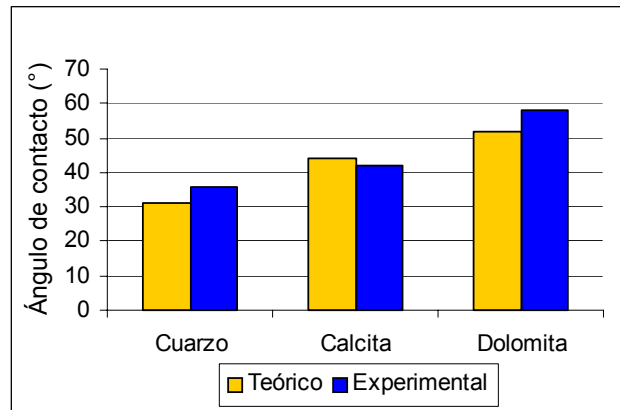


Figura 3.41. Ángulos de contacto teóricos y experimentales sobre cuarzo, calcita y dolomita correspondientes al sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH = 10).

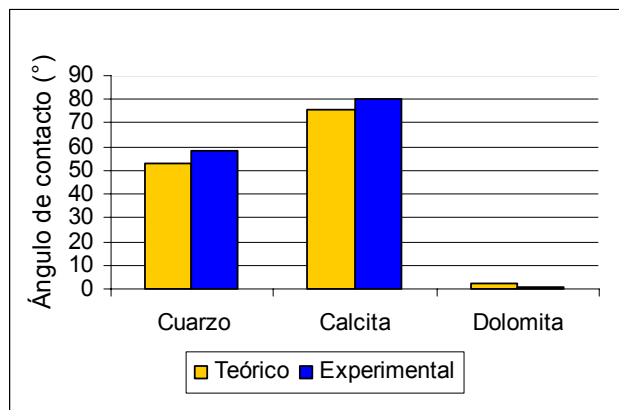


Figura 3.42. Ángulos de contacto teóricos y experimentales sobre cuarzo, calcita y dolomita correspondientes al sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 1%, pH = 10).

El crudo G-9 no presentó afinidad por ninguno de los sólidos. Particularmente, sobre la calcita, se obtuvieron ángulos de contacto cercanos a cero para pH neutro y básico y una concentración de NaCl igual al 1% p/v.

Contrariamente, para el condensado RG-181 se obtuvieron ángulos de contacto sobre cuarzo entre 31 y 87° desde la zona de pH ácido hasta la zona básica entre 0 y 1% de sal. El ángulo de contacto de este condensado sobre dolomita fue igual a 113° en presencia de una fase acuosa con una concentración salina del 1% y pH neutro. Este fue el único resultado representativo de una condición de mojado al crudo.

Para el crudo UD-203 se obtuvieron ángulos de contacto sobre cuarzo entre 1 y 53°. Para una concentración del 1% NaCl y pH igual a 10 se obtuvo un ángulo de contacto sobre dolomita igual a 2°. Esto refleja un cambio importante en la mojabilidad de este sólido cuando son alteradas las condiciones de pH del medio acuoso, ya que para la misma salinidad y un pH neutro se obtuvo un ángulo de contacto igual a 66°.

A continuación se analizará el efecto, sobre la mojabilidad y el ángulo de contacto, de diversos factores tales como la presión capilar, el pH y la salinidad del medio acuoso, la densidad y composición de la fase oleica y el tipo de superficie.

3.2. Efectos de la presión capilar

La presión capilar tiene un efecto importante en la estabilidad de películas acuosas sobre superficies sólidas (Hirasaki, 1991). En la figura 3.43 se muestra la isoterma de presión de separación obtenida para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 0%, pH=10)/cuarzo.

Al considerar el caso de una presión de separación de equilibrio igual a una presión capilar de 100 Pa, se observa que ésta posee cuatro intersecciones con la isoterma, la última de ellas corresponde a un espesor de película de 85 nm (ver detalle en figura 3.43). En el caso de una presión capilar de 200 Pa se observa que hay tres intersecciones con la isoterma. La última intersección corresponde al máximo secundario de la isoterma. Este valor corresponde a la presión capilar crítica ya que no pueden existir películas acuosas meta-estables con un espesor mayor a 32 nm para presiones capilares mayores.

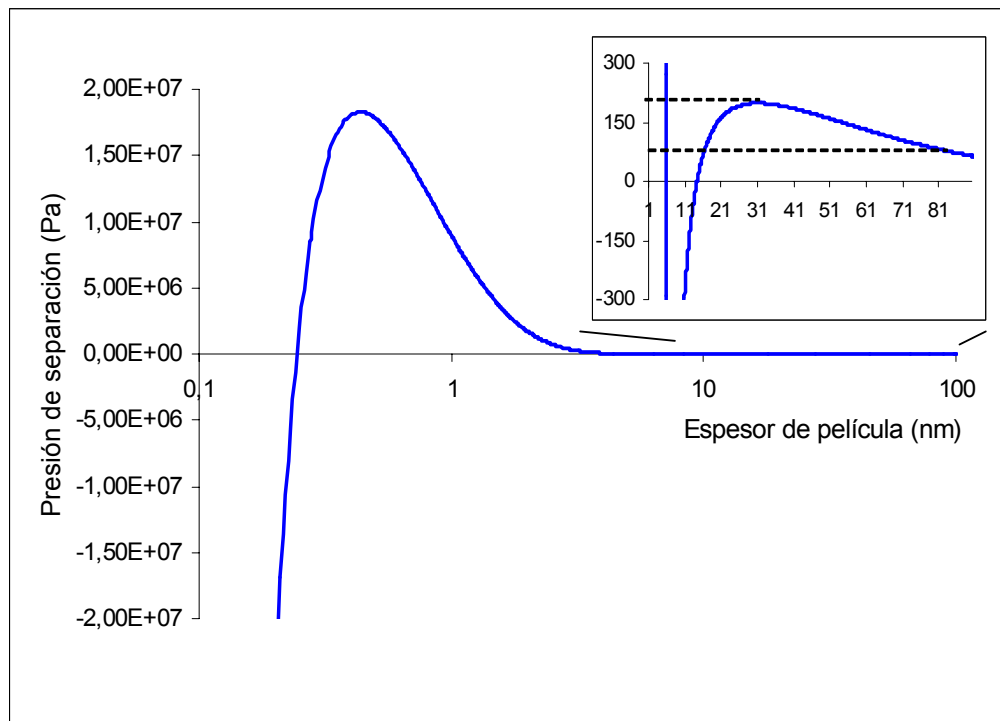


Figura 3.43. Isooterma de presión de separación correspondiente al sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 0%, pH=10)/cuarzo considerando una presión capilar igual a $1,04 \cdot 10^6$ Pa.

En la figura 3.44 se muestra la influencia de la presión capilar sobre el ángulo de contacto en el sistema mencionado anteriormente. Se observa que al aumentar la presión capilar, la superficie de cuarzo tiende a ser mojada preferiblemente por el crudo. Este fenómeno se debe a la disminución del espesor de la película acuosa, lo que facilita el contacto entre la fase oleica y el sólido. Los ángulos de contacto correspondientes a películas gruesas, estabilizadas por fuerzas electrostáticas, tienen valores pequeños. Su valor aumenta considerablemente en el caso de películas delgadas, estabilizadas por fuerzas estructurales, a valores más elevados de la presión capilar. Este fenómeno también se observa en las superficies de calcita y dolomita en presencia de los crudos G-9, RG-181 y UD-203 a diferentes condiciones de salinidad y pH del medio acuoso.

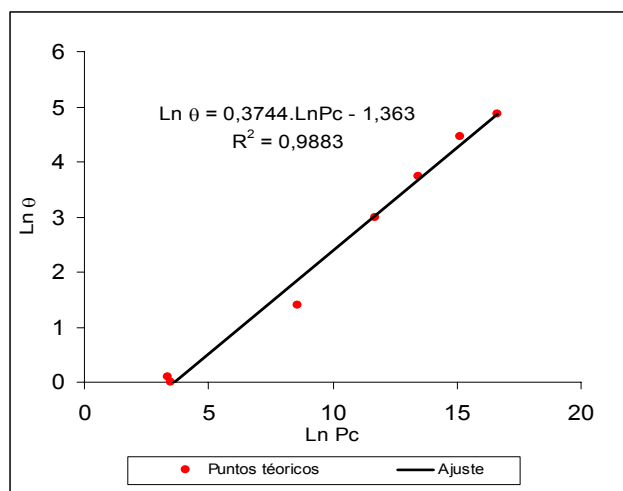


Figura 3.44. Correlación lineal entre los ángulos de contacto teóricos y la presión capilar correspondientes al sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 0%, pH=10)/cuarzo.

En la figura anterior también se puede apreciar que el logaritmo neperiano de los ángulos de contacto, obtenidos por vía teórica, presentan un comportamiento lineal en función del logaritmo neperiano de la presión capilar. Se obtiene un factor de correlación bastante aceptable. Esta situación se observó con los

diferentes ángulos de contacto para los diversos sistemas involucrados en el estudio.

3.3. Efectos del pH y la salinidad del medio acuoso

Para una salinidad nula del medio acuoso, se observó una disminución de los ángulos de contacto de los crudos RG-181, UD-203 y G-9 sobre cuarzo a medida que el medio se hace más básico (ver figura 3.45).

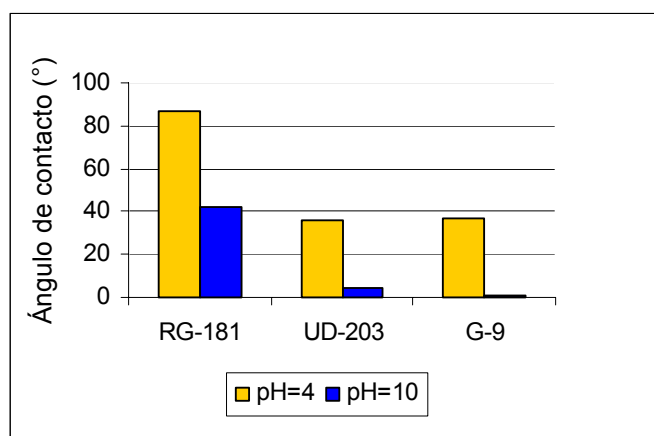


Figura 3.45. Ángulos de contacto sobre cuarzo para los crudos involucrados en el estudio en presencia de una fase acuosa de salinidad nula y a pH = 4 y 10.

Esta situación se debe a que cuando el medio acuoso es ácido, el crudo actúa como una base y gana protones del agua, entonces la interfase crudo/agua adquiere una carga positiva. La superficie de cuarzo para un valor de pH por encima del punto isoeléctrico ($\text{pH} = 2$) se encuentra cargada negativamente. En consecuencia, se originan fuerzas de atracción entre la interfase crudo/agua y la superficie del sólido. Esta situación provoca el colapso de la película acuosa favoreciendo el contacto crudo/sólido, por lo tanto, hay un aumento en el ángulo de contacto.

Por el contrario, si el medio acuoso es básico, el crudo actúa como un ácido (a menos que su número ácido sea extremadamente bajo) y dona protones al agua, adquiriendo una carga negativa en la interfase. Cuando el medio acuoso es más

básico el potencial superficial del cuarzo se hace más negativo. Entonces, entre el sólido y la interfase crudo/agua se originan fuerzas de repulsión que estabilizan la película acuosa. Esta situación dificulta el contacto entre la fase oleica y el sólido, en consecuencia, el ángulo de contacto entre éstos disminuye.

En la mayoría de los sistemas se observó una disminución de los ángulos de contacto a medida que el medio se hacía más básico. Las excepciones corresponden a los casos del UD-203 sobre cuarzo y calcita al 1% de sal (figura 3.46) y el crudo G-9 sobre dolomita.

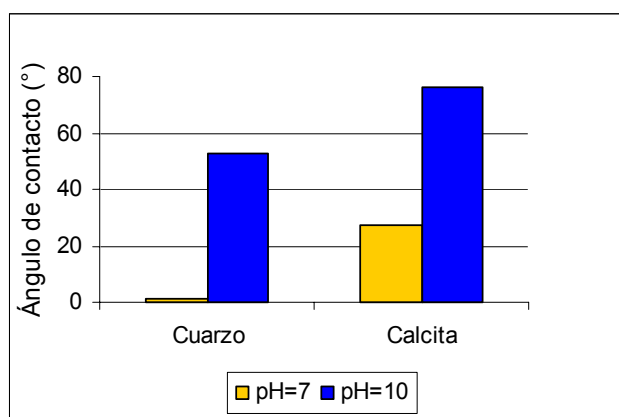


Figura 3.46. Ángulos de contacto del UD-203 sobre cuarzo y calcita en presencia de una fase acuosa con una salinidad del 1% y a pH = 7 y 10.

Para estos casos particulares se evidencia que, en el medio básico, los iones de sodio y cloruro tienden a adelgazar la película acuosa que se forma entre el crudo y la superficie del sólido facilitando el contacto entre ambos. Es de notar que este efecto predomina sobre la influencia estabilizadora que pudiese tener el alto número ácido que posee este crudo y que reduciría el ángulo de contacto.

Además, para pH básico, esta situación también se ve favorecida por la disminución de la tensión interfacial del UD-203 a mayor concentración salina. Esto sucede a pesar de que la mayoría de los hidrocarburos presentan moviidades electroforéticas negativas en soluciones acuosas de electrolitos y al añadir electrolitos sencillos, tales como NaCl, aumentaría la tensión superficial del agua

y la tensión interfacial crudo/agua (Shaw, 1997). En este crudo, la presencia de compuestos con actividad interfacial, como las resinas y asfaltenos, contribuye a disminuir la tensión interfacial.

En la figura 3.47 se muestran los ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH = 4, 6 y 10)/cuarzo a presiones capilares diferentes.

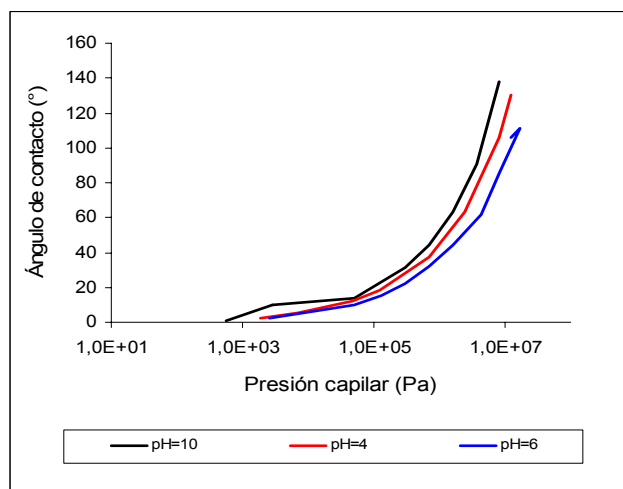


Figura 3.47. Ángulos de contacto correspondientes al sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH=4, 6 y 10)/cuarzo a diferentes presiones capilares.

En la figura anterior se observa que para presiones capilares bajas, no es muy marcada la diferencia entre ángulos de contacto si el pH de la solución cambia. Si, por el contrario, aumenta la presión capilar, es más notoria la diferencia entre ángulos de contacto cuando el pH de la solución es ácido o básico. Esto se observó en todos los sistemas considerados cuando la concentración de NaCl era igual a 1%.

Para un pH neutro, los ángulos de contacto son menores que para pH ácidos y básicos, independientemente de la salinidad del medio.

3.4. Efectos del tipo de superficie

Los resultados obtenidos demuestran, de forma muy general, que todos los sólidos considerados en el estudio presentan condiciones de mojado al agua o mojabilidad intermedia. Estos sólidos se caracterizan por poseer altas energías de superficie, esto le confiere cierto carácter hidrofílico. En la figura 3.48 se puede apreciar que, entre ellos, la dolomita presenta un carácter más hidrofóbico, sucesivamente la calcita y el cuarzo en menor grado. Esta condición puede variar dependiendo del pH y la salinidad del medio acuoso.

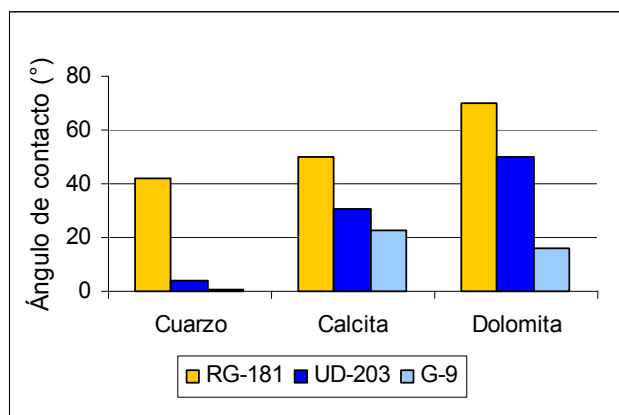


Figura 3.48. Ángulos de contacto de los crudos involucrados en el estudio sobre cuarzo, calcita y dolomita en presencia de una fase acuosa con pH=10 y 0% de NaCl.

Se observa que el crudo UD-203 presenta ángulos de contacto (técnicos) mayores en dolomita y calcita que en cuarzo. Para explicar esta situación es menester recordar que el potencial zeta de las superficies de dolomita y calcita, para una concentración nula de sal y pH=10, presenta un carácter menos negativo que el de la superficie de cuarzo. En la figura 3.49 se muestran los valores de potencial zeta de estos tres sólidos a las condiciones mencionadas.

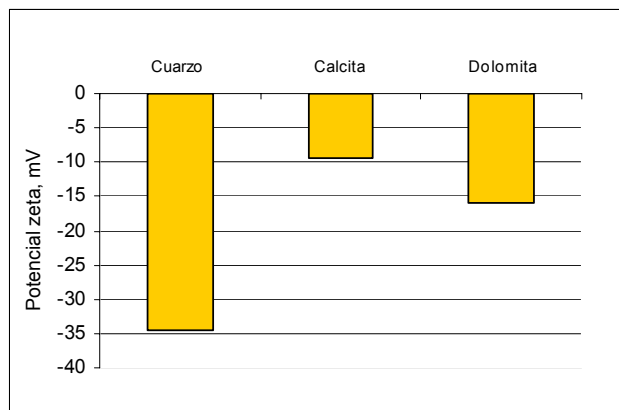


Figura 3.49. Potenciales zeta del cuarzo, la calcita y la dolomita en un medio acuoso con salinidad nula y pH=10.

El alto número ácido que posee el crudo UD-203, en comparación con los crudos RG-181 y el G-9, y la mayor negatividad de la superficie de cuarzo dificulta el contacto entre ambos por un aumento en las fuerzas de repulsión electrostática. En las superficies de dolomita y calcita, estas fuerzas de repulsión disminuyen debido a la menor negatividad de sus potenciales zeta.

De forma análoga, se observa mayor afinidad de las superficies de calcita y dolomita con el RG-181. Este crudo es el que tiene valores de potenciales zeta menores (en valor absoluto), por lo tanto, su contacto con estas superficies se ve más favorecido. También se observa que el crudo G-9 mostró mayor afinidad hacia la calcita, con la superficie de cuarzo no presentó afinidad.

En sistemas crudo/sólido/fluido más complejos, la superficie mineral no necesariamente tiene preferencia por compuestos de carga opuesta. Cuando hay un aumento en la concentración de iones en solución esta situación puede ser diferente porque estos iones pueden promover la adsorción de otras especies orgánicas sobre la superficie. Además, las interacciones estructurales tienen un efecto importante que es subestimado por la teoría. Los parámetros involucrados en la ecuación que modela estas interacciones deben variar con el tipo de sólido, pH y salinidad del medio.

En la figura 3.50 se muestran los ángulos de contacto para los tres crudos en estudio sobre los diferentes sólidos en presencia de una fase acuosa NaCl 1% y

pH básico. Se observa la complejidad del comportamiento de los sistemas en presencia de los iones de sodio y cloruro.

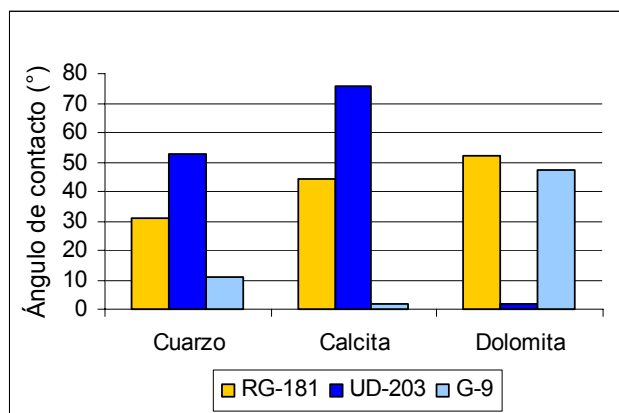


Figura 3.50. Ángulos de contacto de los crudos involucrados en el estudio sobre cuarzo, calcita y dolomita en presencia de una fase acuosa con pH =10 y 1% de NaCl.

3.5. Efectos de la densidad y la composición del crudo

Los crudos son sistemas muy complejos que están compuestos por diversas estructuras moleculares que pueden interactuar con la superficie del sólido y tener un efecto importante sobre la mojabilidad del mismo. Estas estructuras también tienen una marcada influencia sobre la densidad del crudo.

Con respecto a la densidad de los crudos en estudio no se observó una correlación generalizada entre ésta y los ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, sobre las diferentes superficies sólidas. No obstante, para un pH neutro y a diferentes condiciones de salinidad del medio acuoso se observó que la mojabilidad del cuarzo tiene cierta relación con la gravedad API de los crudos considerados (ver figura 3.51).

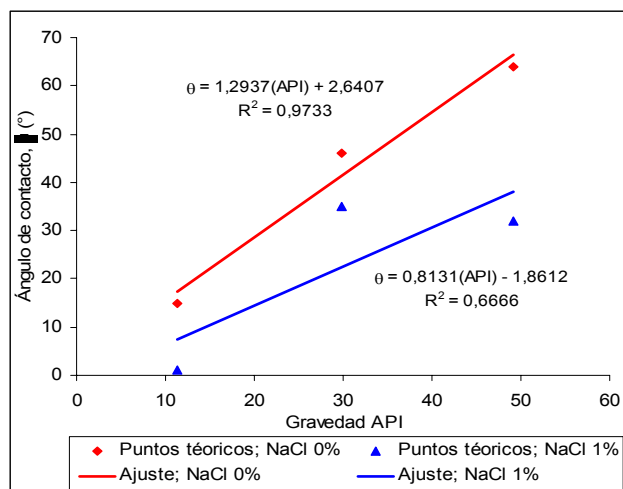


Figura 3.51. Ángulos de contacto sobre cuarzo en función de la gravedad API de los crudos involucrados en el estudio en presencia de una fase acuosa con pH neutro y diferente concentración salina.

Se observa que mientras menor es la densidad API del crudo su ángulo de contacto con la superficie de cuarzo también lo es. Una posible explicación a esta situación es la presencia, en el crudo, de compuestos como resinas y asfaltenos que se caracterizan por ser de gran tamaño y poseer estructuras complejas que pudiesen dificultar, por efectos estéricos, el contacto crudo/sólido. Cuando el pH del medio es ácido o básico hay una contribución, por parte de estas y otras estructuras, que en unos casos facilita y en otros dificulta el contacto entre la fase oleica y el sólido. Por ejemplo, en la figura 3.52 se muestra que para un medio básico el contacto entre el RG-181 y el UD-203 sobre dolomita se ve desfavorecido, con respecto a un pH neutro. Para el crudo G-9 este efecto no es tan significativo.

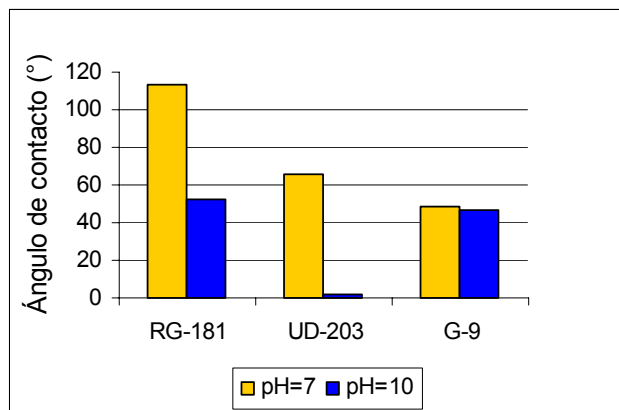


Figura 3.52. Ángulos de contacto sobre dolomita para los crudos involucrados en el estudio en presencia de una fase acuosa NaCl 1% p/v; pH =7 y 10.

En relación con el número ácido del crudo, en la figura 3.45, se puede observar que a medida que éste disminuye (ver propiedades de crudos en tabla 2.5) el valor del ángulo de contacto aumenta. Esto se corresponde con lo explicado anteriormente ya que, para medios básicos, al crudo con menor número ácido se le dificulta la donación de protones, por ende, la película acuosa que se forma entre éste y el sólido no puede ser más estable que aquella que se forme entre el mismo sólido y un crudo con un número ácido más alto que done protones con mayor facilidad.

3.6. Efectos de la estructura molecular del solvente

La estructura molecular del agua es muy compleja, así como la naturaleza de las fuerzas repulsivas de hidratación. Para evaluar el efecto, sobre la mojabilidad, de la estructura molecular del solvente, se realizó el cálculo de la contribución estructural a la isoterma de presión de separación para dos valores diferentes de la longitud de decaimiento.

En la figura 3.53 se muestra la isoterma de presión de separación obtenida para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH=10)/cuarzo; la longitud de decaimiento, λ , (interacción estructural) se supuso igual a 0,6 y 1,0 nm, respectivamente.

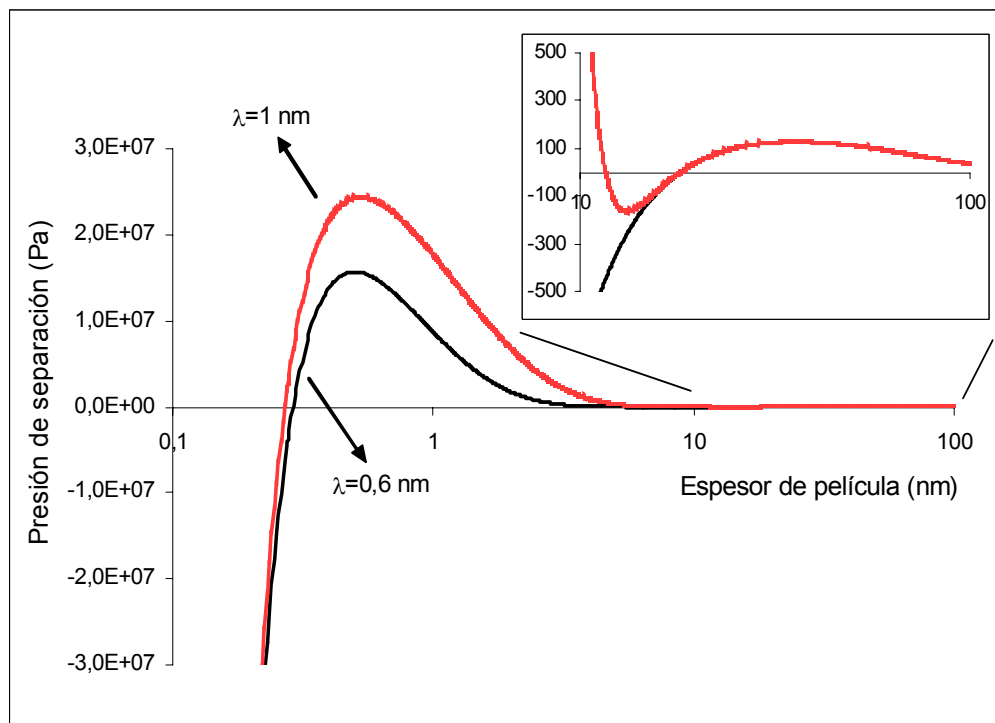


Figura 3.53. Isotherma de presión de separación para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH= 10)/cuarzo considerando una longitud de decaimiento igual 0,6 y 1 nm.

Se observa un mayor aporte de las fuerzas de repulsión estructurales, para una mayor longitud de decaimiento. Esta situación se debe a la presencia de un mayor número de moléculas acuosas que favorecen las interacciones, de carácter repulsivo, entre el crudo y el sólido. Para $\lambda=0,6$ nm se verificó un aporte importante de las fuerzas de repulsión estructurales hasta un espesor de película acuosa cercano a los 7 nm aproximadamente. Para $\lambda=1,0$ nm, el efecto de estas fuerzas fue de mayor alcance, llegando a ser significativas hasta un espesor de película de agua cercano a los 12 nm.

Adicionalmente, se evaluó el efecto de la variación de la longitud de decaimiento sobre los ángulos de contacto. En la figura 3.54 se muestran los ángulos de contacto obtenidos, por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH =7)/dolomita para diferentes presiones capilares y longitudes de decaimiento iguales a 0,6 y 1 nm, respectivamente.

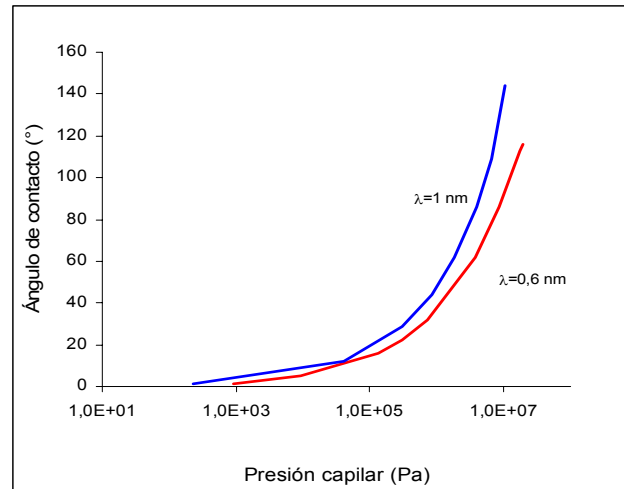


Figura 3.54. Ángulos de contacto, a diferentes presiones capilares, del sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH=7)/dolomita, considerando una longitud de decaimiento igual 0,6 y 1 nm.

Se observa que para un mismo valor de presión capilar se obtienen ángulos de contacto mayores a medida que la longitud de decaimiento aumenta. Por ejemplo, se observa que para una presión capilar igual $1 \cdot 10^7$ Pa, el ángulo aumenta de 90 a 140° desde $\lambda = 0,6 \text{ nm}$ hasta $\lambda = 1,0 \text{ nm}$. Para presiones capilares menores el ángulo de contacto no varía, apreciablemente, al cambiar la longitud de decaimiento. Esto evidencia que un aumento de la presión capilar ejerce un efecto desestabilizador sobre las películas acuosas.

En la figura 3.55 se observan los ángulos de contacto obtenidos, por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH=7)/dolomita a diferentes valores de la longitud de decaimiento y para diversos espesores de películas acuosas.

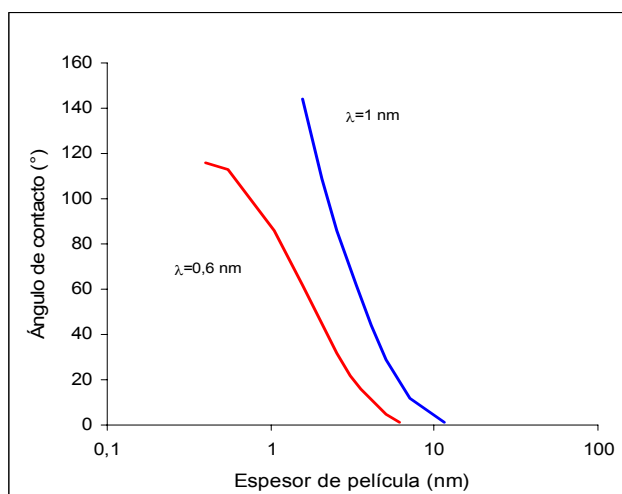


Figura 3.55. Ángulos de contacto, a diferentes espesores de película, del sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%, pH=7)/dolomita, considerando una longitud de decaimiento igual 0,6 y 1 nm.

Para espesores pequeños de películas acuosas, estos resultados evidencian que las interacciones de tipo van der Waals son suficientes para alcanzar condiciones en el sustrato de mojabilidad al crudo. En la figura anterior se observa que mientras menor es la longitud de decaimiento, se obtienen ángulos de contacto representativos de una condición de mojado al crudo para espesores de películas menores. Para ángulos menores a los 20° este efecto no es muy significativo.

La explicación de esta situación radica en que al haber moléculas de solvente de menor tamaño se reducen las fuerzas repulsivas de solvatación, en consecuencia, el contacto crudo/sólido se facilita.

La desestabilización de la película acuosa, que permite el contacto crudo/sólido, se lleva a cabo cuando las fuerzas de atracción tipo van der Waals tienen una mayor contribución. Mientras el tamaño de las moléculas de agua sea mayor, la contribución de las fuerzas estructurales es más significativa, por lo tanto, se dificulta el efecto atractivo de las fuerzas dispersivas. También hay que considerar las posibles fuerzas electrostáticas de carácter atractivo que se dan entre el crudo y la superficie del sólido.

Capítulo 4
Conclusiones y
Recomendaciones

4.1. Conclusiones

Una vez finalizado el estudio se llegó a las siguientes conclusiones:

- La teoría de estabilidad y dispersiones coloidales representa una herramienta de análisis, basada en la construcción de isothermas de presión de separación, que puede ser muy útil a la hora de predecir el comportamiento de mojabilidad en el medio poroso y a condiciones de yacimiento.
- Se obtuvieron ángulos de contacto, en correspondencia con los datos experimentales reportados en la literatura, a presiones capilares altas. Se desconoce el porqué de esta situación pero ella puede atribuirse a fallas y limitaciones del método experimental ya que en éste no se controla la presión capilar.
- La teoría subestima los efectos del pH y la salinidad del medio acuoso en las contribuciones estructurales y dispersivas.
- En la teoría DLVO no se incluyen las condiciones de heterogeneidad y rugosidad del sólido y se sobreestiman los efectos de las fuerzas dispersivas al no incluir los efectos de retardación.
- Para minimizar las desviaciones del modelo teórico con respecto a los sistemas reales se deberían considerar los mecanismos mediante los cuales los componentes del crudo se adsorben sobre las superficies minerales, tales como interacciones polares, ácido/base y enlaces entre iones multivalentes.
- La mojabilidad de los sistemas crudo/sólido/fluido depende de las condiciones de pH y salinidad del medio acuoso, la mineralogía y carga de la superficie sólida y la composición química del crudo.
- Las interacciones estructurales tienen una importante contribución en la estabilización de películas acuosas delgadas. Las fuerzas electrostáticas facilitan la estabilización de películas acuosas más gruesas. Las interacciones dispersivas son de menor alcance.
- El ángulo de contacto es función de los potenciales eléctricos de las superficies involucradas. Pero, las interacciones electrostáticas llegan a ser menos significativas a una concentración electrolítica mayor.

- Las superficies sólidas tienen preferencia por compuestos de carga opuesta. No obstante, en caso de un aumento en la concentración de iones en solución esta situación puede variar.
- Una película acuosa puede colapsar ante un aumento de la presión capilar.

4.2. Recomendaciones

En este estudio faltan muchos aspectos importantes por considerar, a continuación se dan algunas recomendaciones a fin de optimizar investigaciones futuras:

- Verificar la reproducibilidad de los análisis teóricos de fuerzas de superficie que se dan entre sistemas crudo/sólido/fluido con mediciones experimentales de dichas interacciones.
- Realizar estudios para las condiciones fuera de equilibrio en la mojabilidad. Por ejemplo: ángulos de contacto en avance y retroceso, rugosidad y heterogeneidad superficial del sólido, efectos de velocidad debido al flujo viscoso de fluidos.
- Realizar un análisis más detallado de la química del agua, inclusión de otros iones como potasio, calcio y magnesio que tienen efectos importantes sobre la precipitación de especies polares presentes en el crudo.
- Estudiar con mayor profundidad la estructura físico-química del petróleo para optimizar los modelos de predicción de deposición de especies orgánicas de alto peso molecular en superficies minerales.
- Estudiar los efectos dinámicos y de temperatura asociados a la adsorción de especies tensoactivas, naturalmente presentes en el crudo, para tener una descripción cuantitativa del comportamiento de mojabilidad de los sistemas crudo/sólido/fluido.
- Explorar la acción de agentes tensoactivos comerciales sobre la mojabilidad de minerales y su impacto en los fenómenos de transporte de crudo, agua y gas en el medio poroso.
- Analizar la alteración de la mojabilidad de sistemas crudo/sólido/fluido en donde se considere la interacción con fluidos de perforación para contribuir a un mayor entendimiento de los posibles fenómenos asociados a los daños de la formación petrolífera.

Bibliografía

- Abe, K., Takiguchi H. y Tamada, K. “Dynamic Contact angle measurement of Au(111)-Thiol self-assembled monolayers by the Wilhelmy plate method”. *Langmuir*, **16**, 2394-2397 (2000).
- Amirfazli A., Hänig, S., Müller, A. y Neumann A.W. “Measurements of line tension for solid-liquid-vapor systems using drop size dependence of contact angles and its correlation with solid-liquid interfacial tension”. *Langmuir*, **16**, 2024-2031 (2000).
- Andersen M.A., Thomas D.C., Teeters D.C. “A new formation wettability test: the dynamic Wilhelmy plate wettability technique”, *SPE/DOE* **17368**, 529-538 (1988).
- Anderson W.G. “Wettability literature survey – Part 1: Rock/oil/brine interactions and the effect of core handling on wettability”, *Journal of Petroleum Technology*, 1125-1144 (1986).
- Araujo, M. y Araujo, Y.C. “Nuevas técnicas para caracterizar interacciones roca-fluido”. *Visión Tecnológica N°1*. Vol. 8, (2000).
- Araujo, Y.C., Araujo, M. y Guzmán, H. “Propiedades electrocinéticas de minerales y rocas de yacimientos no consolidados: Correlación con la mojabilidad”. Inf. Tecn. N° INT-3475, Intevp, mayo 1997.
- Araujo Y.C., Toledo P. “Comportamiento de adhesión de crudos venezolanos de la formación Naricual sobre sílice, calcita y muscovita”, *Visión Tecnológica*, **3**, 59-61 (1999).
- Bhattacharjee, S., Ko C.H & Elimelech, M. “DLVO interaction between rough surfaces”. *Langmuir*, **14**, 3365-3375 (1998).
- Brown, C.E. y Neustadter E.L. “The wettability of oil/water/silica systems with reference to oil recovery”. *The Journal of Canadian Petroleum Technology*, 100-110, July-September 1980.
- Buckley, J.S. “Effective wettability of minerals exposed to crude oil”. *Current opinion in Colloid & Interface Science*, **6**, 191-196 (2001).

- Buckley, J.S., y Liu, Y. “Some mechanisms of crude oil/brine/solid interactions”. *Journal of Petroleum Science and Science and Engineering*, **20**, 155-160 (1998).
- Buckley, J.S., y Liu, Y. “Mechanisms of wetting alteration by crude oils”. *SPE* **37230**, 191-202 (1997).
- Buckley, J.S. y Morrow, N.R. “An overview of crude oil adhesion phenomena”. *Research Conference Exploration-Production, San Raphael, France*, Sept 4-6 (1991).
- Buckley, J.S., Takamura, K. y Morrow, N.R. “Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oil”. *SPE*, 332-40 (1989).
- Buckley, J.S., y Wang, J. “Crude oil and asphaltene characterization for prediction of wetting alteration”. *Journal of Petroleum Science and Science and Engineering*, **33**, 195-202 (2002).
- Carmichael, R.S., *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.
- Cline, J.T. “Wettability preferences of minerals used in oil-based drilling fluids”. *SPE* **18476**, 1-10 (1989).
- Crotti, M. "La mojabilidad. Cómo tenerla en cuenta en los cálculos". (2001).
- Chilingar, G., Langnes, G., y Robertson, O. “Fundamental of surfaces and capillary forces” (1997).
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J., *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, 2nd Edition, Longman Scientific & Technical, Harlow, Essex, 1992.
- Della Volpe, C., Maniglio, D., Morra, M. y Siboni, S. “The determination of a ‘stable-equilibrium’ contact angle on heterogeneos and rough surfaces”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **206**, 47-67 (2002).
- Di Lorenzo, M., Mariño, J.E., Rojas, Y.V. “Mojabilidad y tensión interfacial de crudos venezolanos sobre cuarzo, dolomita y calcita”. *Inf. Tecn. N° INT-8920*, Intevep, Nov-2001.

- Dettre, R.H. y Johnson, R.E. *Journal of Physical Chemistry*, **68**, (1964).
- Donaldson, E. C., Thomas, R. D., and Lorenz, P. B. "Wettability determinations and its Effect on Recovery Efficiency". *SPEJ*, (March 1969), 13-20.
- Donnay, J.D.H., and Ondik, H.M., *Crystal Data Determinative Tables*, Third Edition, Volume 2, Inorganic Compounds, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1973.
- Douillard J.M., Zoungrana T. y Partyka S. "Surface Gibbs free energy of minerals: some values". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **14**, 51-57 (1995).
- Drummond, C. y Israelachvili, J. "Surface forces and wettability". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **33**, 123-133 (2002).
- Fuerstenau, D.W., Diao, J., Williams, M.C. "Characterization of the wettability of solid particles by film flotation. 1. Experimental Investigation". *Colloids and surfaces*, **60**, 127-144, 1991.
- Good, R.J. "Contact angle, wetting and adhesion: a critical review". *Contact angle, wettability and adhesion*. Ed. K.L. Mittal. pp 3-36 (1993).
- Grasso, D., Subramaniam, K., Butkus, M., Strevett, K. y Bergendahl. J. "A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems". *Re/Views in Environmental Science and Bio/Technology*, **1**, 17-38 (2002).
- Grattoni, C.A., Jing X.D., Zimmerman R.W. "Wettability alteration by aging of a gel placed within a porous medium". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **33**, 135-145 (2002).
- Hansen, F.K. "The Drop Instrument". <http://www.kjeml.ulo.no/~lhansen/dropinst.html>. (1998).
- Hirasaki G.J. "Wettability: fundamentals and surface forces", *SPE Formation Evaluation*, SPE **17367**, 217-226, June 1991.
- Hunter, R.J. "Foundations of colloid science". Volume 1. *Oxford Science publications* (1986).

- Israelachvili, J., y Adams, G. "Measurements of surface forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm". *J. Chem. Soc.*, 174-1005 (1978).
- Kitahara, A., y Watanabe, A. "Electrical phenomena at interfaces: fundamentals, measurements and applications". *Marcel Dekker, Inc.* New York, 1984, pp 25-36, 48-61.
- Kwok, D.Y., Gietzelt, T., Grundke, K., Jacobasch H.-J. y Neumann A.W. "Contact angle measurements and contact angle interpretation. 1. Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and goniometer sessile drop technique". *Langmuir*, **13**, 2880-2894 (1997).
- Lindman, B., y Wennerstrom, H. "Topics in current chemistry", Vol. 87. Springer-Verlag, New York (1980).
- Lung Chen, Y., Chen, S., Frank, C y Israelachvili, J. "Molecular mechanisms and kinetics during the self-assembly of surfactants layers". *Journal of Colloid and Interface Science*, **153**, 244-265, (1992).
- Malcolm, J.D & Paynter H.M. "Simultaneous determination of contact angle and interfacial tension from sessile drop measurements". *Journal of Colloid and Interface Science*, **82**, 269-275, (1981).
- Mammana, G. "Propagación de ondas ultrasónicas en rocas de yacimiento: Efecto de saturación". Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, abril 2000.
- Marmur, A. "Contact angle equilibrium: the intrinsic contact angle". *Contact angle, wettability and adhesion*. Ed. K.L. Mittal. pp 125-137 (1993).
- Marmur, A. "Equilibrium contact angles: theory and measurement". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **116**, 55-61 (1996).
- McCaffery, F.G. y Cram, P.J. "Wetting and adsorption studies of the n-Dodecane-aqueous solution-quartz system". *Petroleum Recovery Institute*, **RR-13**, (1971).

- Mennella, A., Morrow, N.R. y Xie, X. "Application of the dynamic Wilhelmy plate to identification of slippage at the liquid-liquid-solid three-phase line of contact", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **13**, 179-192 (1995a).
- Mennella, A. y Morrow, N.R. "Point-by-point method of determining contact angles from dynamic Wilhelmy plate data for oil/brine/solid systems", *Journal of Colloid and Interface Science*, **172**, 48-55 (1995b).
- Miller, C.A., y Neogi, P. "Interfacial phenomena: Equilibrium and dynamics effects". *Marcel Dekker, Inc.* New York, 1985, pp 63-65, 91-119.
- Miyama, M., Yang, Y., Yasuda, T., Okuno, T. y Yasuda, H.K. "Static and dynamic contact angles of water on polymeric surfaces". *Langmuir*, **13**, 5494-5503 (1997).
- Morrow, N.R. "The effects of surface roughness on contact angle". Petroleum Recovery Institute, **RR-22**, 1-2 (1974).
- Muhammad, Z. y Rao, D.N. "Compositional dependence of reservoir wettability", *SPE* **65409**, 1-12 (2001).
- Myers, Drew. "Surfactant Science and Technology". VCH Publishers, Inc. 1988. pp 306-308.
- Pankow y Cherry. "Surface and Interfacial Tension" (1996).
- Partyka, S., Rouquerol, F. y Rouquerol, J. *Journal of Colloid interface science*, 68:30 (1979).
- Paterson A., Robin M., Fermigier M., Jenffer, P. y Hulin, J.P. "Effect of density and spatial distribution of wettability heterogeneities on contact angle". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **20**, 127-132 (1998).
- Pineda-Flores, G. y Mesta-Howard, A.M. "Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms". *Revista Latinoamericana de microbiología*, **43(3)**, 143-150 (2001).
- Prédali J-J & Cases J-M. "Zeta potential of magnesian Carbonates in inorganic Electrolytes". *Journal of Colloid and Interface Science*, **45**, 449-458, (1973).

- Ramé E. “The interpretation of dynamic contact angles measured by the Wilhelmy plate method”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **185**, 245-251 (1997).
- Rao, D. “Measurements of dynamic contact angles in solid-liquid-liquid systems at elevated pressures and temperatures”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **206**, 203-216 (2002).
- Salager R.A. “Tensión interfacial”. Cuaderno FIRP 203. Mérida-Venezuela 1992.
- Salathiel, R.A. “Oil recovery by surface film drainage in mixed-wettability rocks”. *JPT*, **255**, 1216-24; *Trans.*, AIME (1973).
- Schludko, A. “Thin liquid films”. *Advan. Colloid interface science*, **1**, 405 (1967).
- Schram L.L., Mannhardt K. And Novosad J.J. “Electrokinetic properties of reservoir rock particles”. *Colloid and Surface Science*, **55**, 309-331, (1991).
- Shadid Akhlaq, M., Götze, P., Kessel, D. y Dornow, W. “Adsorption of crude oils colloids on glass plates: measurements of contact angles and the factors influencing glass surface properties”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **126**, 25-32 (1997).
- Sharma, M.M. “The alteration of rock properties due to interactions with drilling fluid components”. *SPE* **14302**, 1-12 (1985).
- Shaw, D.J. “Introducción a la química de superficies y coloides”. Editorial Alambra, S.A. Barcelona, España (1977), pp 197-217.
- Somasundaran P., Krishnakumar S. "Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **123-124**, 491-513 (1997).
- Somasundaran, P., y Agar, G.E. “The zero point of charge of calcite”. *Journal of Colloid and Interface Science*, **24**, 433-440, (1967).
- Speigth, J.G. “The chemistry and technology of petroleum” 3° edition. Merce Dekker, Inc. New York, 1999, pp 415, 421, 436-440 y 468-494.

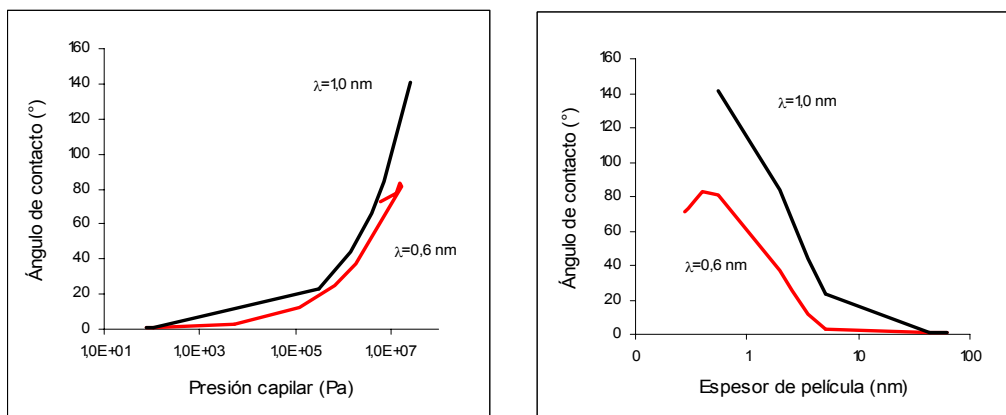
- Speight, J. G. and Moschopedis, S. E. "On the molecular nature of petroleum asphaltenes". In Bunger J.W. and Li N.C. (Eds). *Chemistry of asphaltenes*. American Chemical Society, Washington D.C (1981).
- Strausz, P. O., Mojelsky, W. T., Faraji, F., Lown M. E. and Peng, P. "Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications". *Energ. Fuel*. 13: 207-227 (1999).
- Suha, B.A. "Hydrophobic forces in free thin films of water in the presence and absence of surfactants". Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia May-1997.
- Tadros T.F. "Wetting and spreading". *Jealotts Hill Research Station*. (1989)
- Takamura, K., y Ross, C. "A mechanism for initiation of bitumen displacement of oil sand". *Journal of Canadian petroleum*, 22-30 (1983).
- Thompson, P.A., Brinckerhoff, W.B. y Robbins, M.O. "Microscopic studies of static and dynamic contact angles". *Contact angle, wettability and adhesion*. Ed. K.L. Mittal. pp 139-158 (1993).
- Toledo, P.G., Araujo, Y.C., León, V. y González, A. "Sobre la interpretación del índice Amott-Harvey de mojabilidad de rocas de yacimiento". *Visión Tecnológica N°2*. Vol. 2, (1996).
- Trolard, F., Valles, V., Partyka, S. y Tardy, Y. *Bull mineral*, 109-199 (1986).
- Tsai, Y.C., Chou C.T. y Penn, L.S. "Contact angle data and adhesive performance for smooth surfaces with attached molecular chains". *Contact angle, wettability and adhesion*. Ed. K.L. Mittal. pp 729-737 (1993).
- Tweheyo M.T., Holt T., Torsaeter O. "An experimental study of the relationship between wettability and oil production characteristics". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **24**, 179-188 (1999).
- van Oss, C.J. "Interfacial forces in aqueous media". *Marcel Dekker*, (1994).
- Xie, X. y Morrow, N.R. "Wetting of quartz by oleic/aqueous liquids and adsorption from crude oil". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **138**, 97-108 (1998).

- Xie, X., Morrow, N. y Buckley, J. “Contact angle hysteresis and the stability of wetting changes induced by adsorption from crude oil”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **33**, 147-159 (2002).
- Yang, S.-Y., Hirasaki, G.J., Basu, S. y Vaidya, R. “Mechanisms for contact angle hysteresis and advancing contact angles”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **24**, 63-73 (1999).
- Young, K.F. y Frederikse, H.P.R. *J. Phys .Chem. Ref. Data*, **2**, 313, 1973.
- Zisman, W.A. “Contact angle, wettability and adhesion”. *American Chemical society applied publications*. (1964).

Apéndice

Apéndice

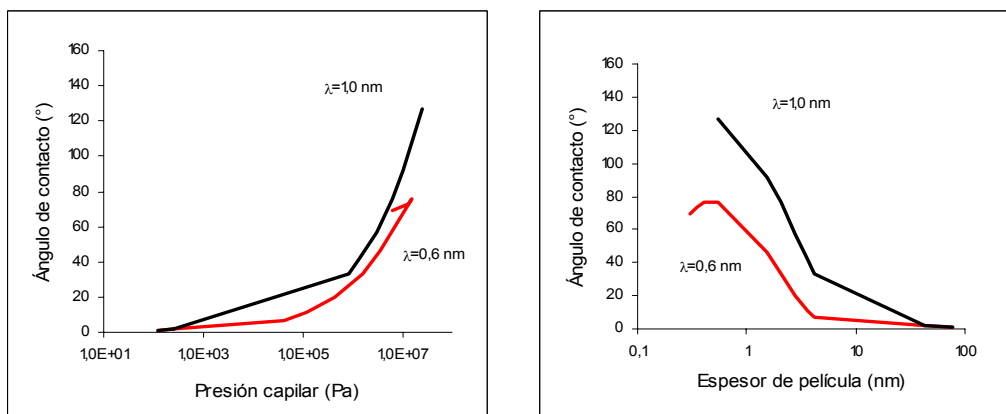
En esta sección se presentan los diferentes valores de ángulos de contacto obtenidos, por simulación teórica, en función de la presión capilar y el espesor de película acuosa para los diferentes sistemas considerados en el estudio.



(a)

(b)

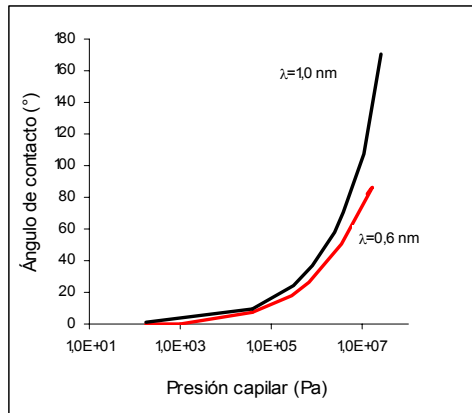
Figura A.56. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 4)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



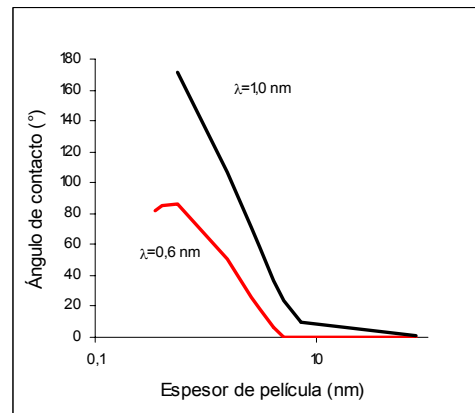
(a)

(b)

Figura A.57. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 6)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.

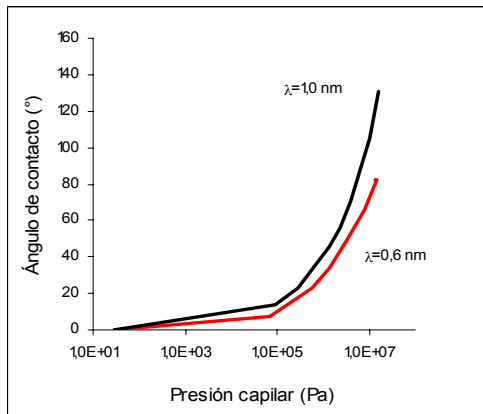


(a)

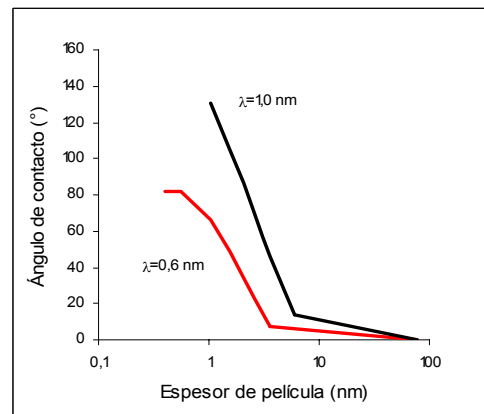


(b)

Figura A.58. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 10)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.

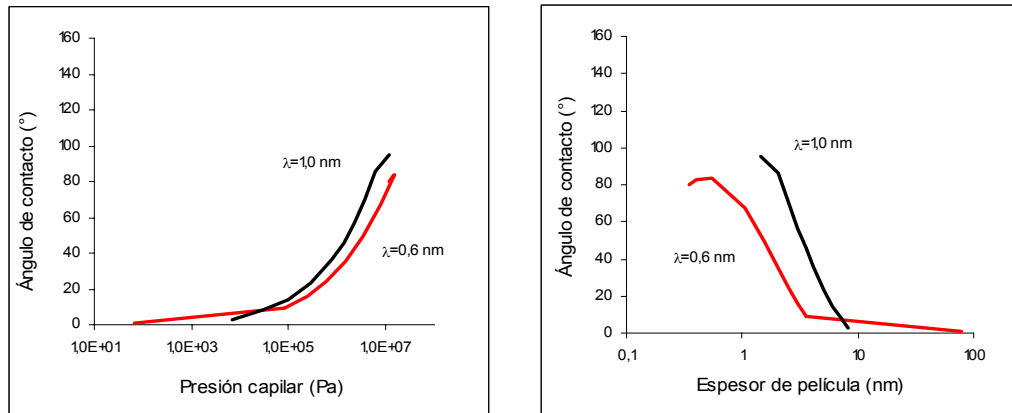


(a)



(b)

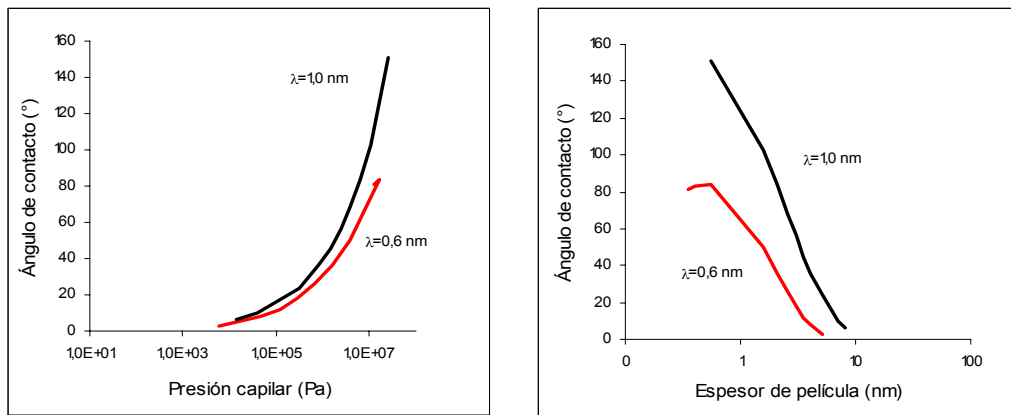
Figura A.59. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 10)/calcita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

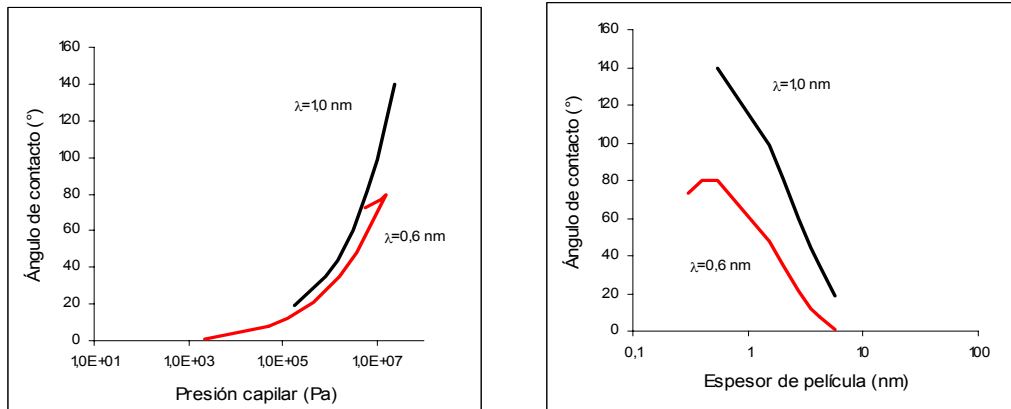
Figura A.60. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 10)/dolomita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

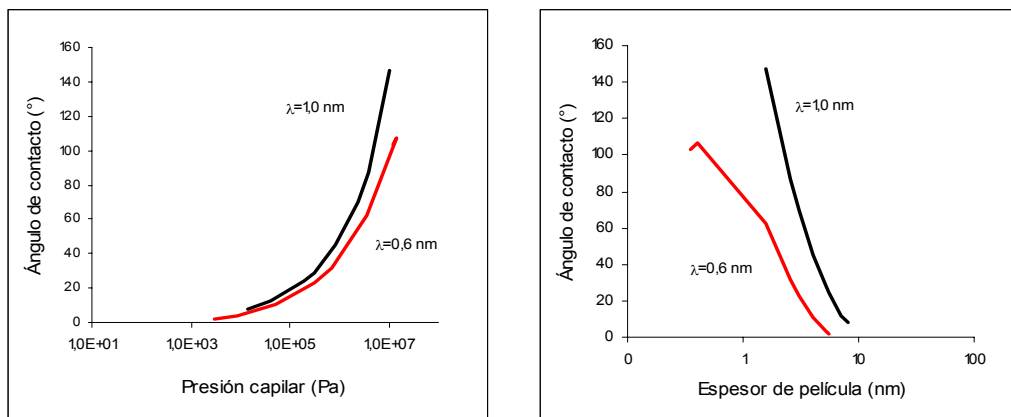
Figura A.61. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 4)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

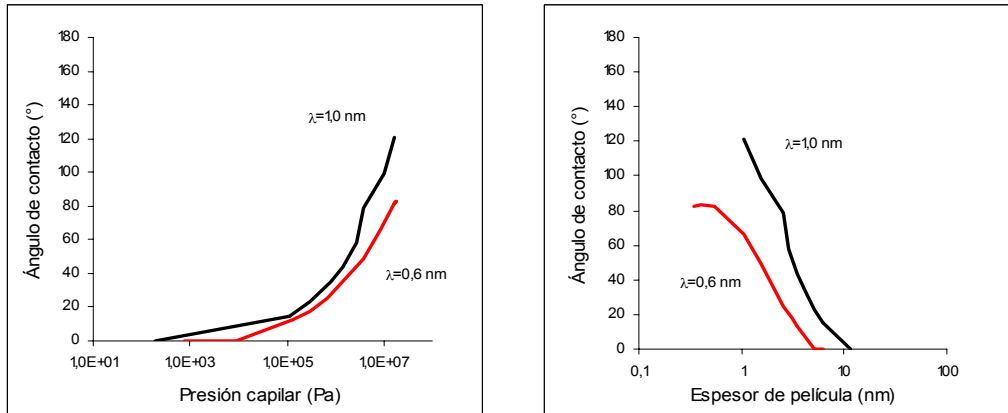
Figura A.62. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 6)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

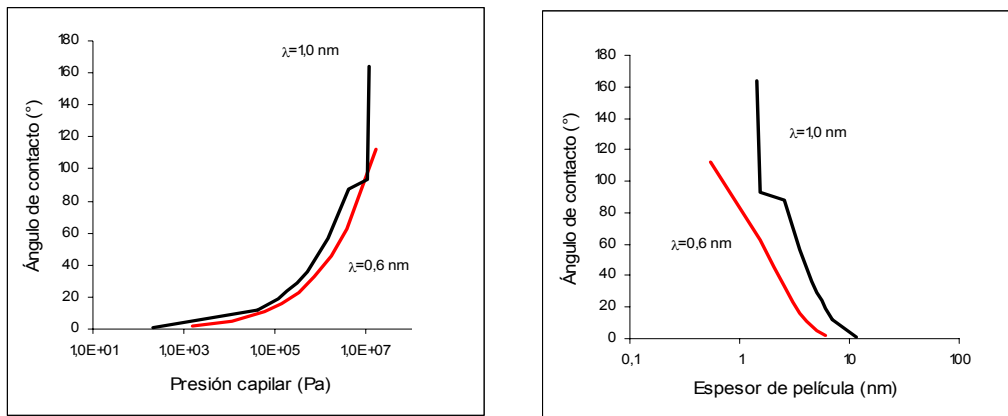
Figura A.63. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 10)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

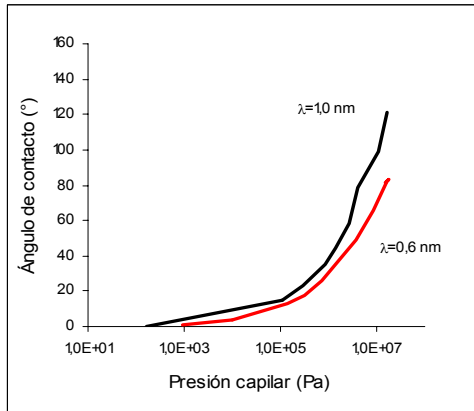
Figura A.64. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 7)/calcita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



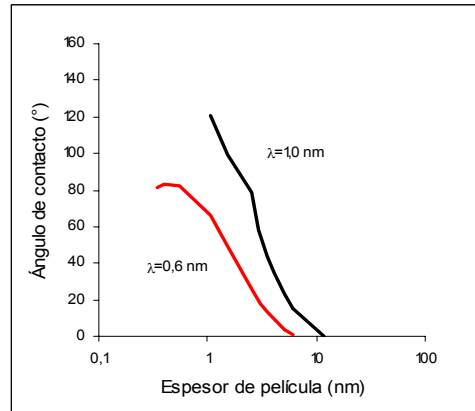
(a)

(b)

Figura A.65. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 10)/calcita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.

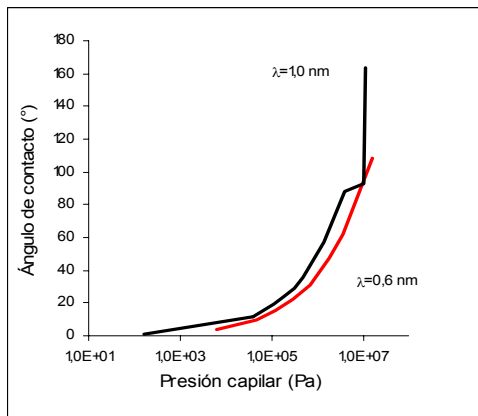


(a)

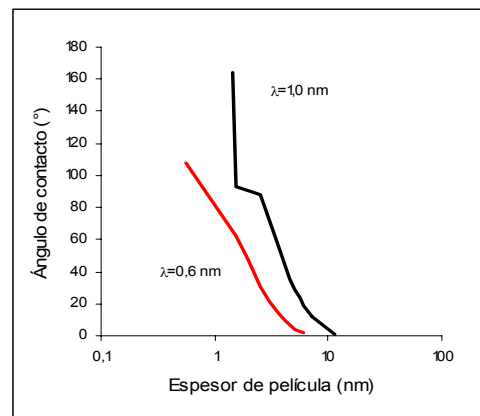


(b)

Figura A.66. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 7)/dolomita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.

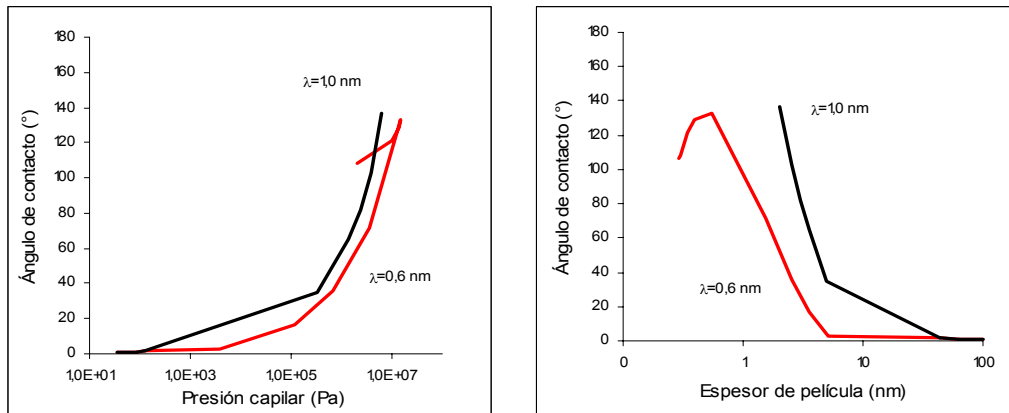


(a)



(b)

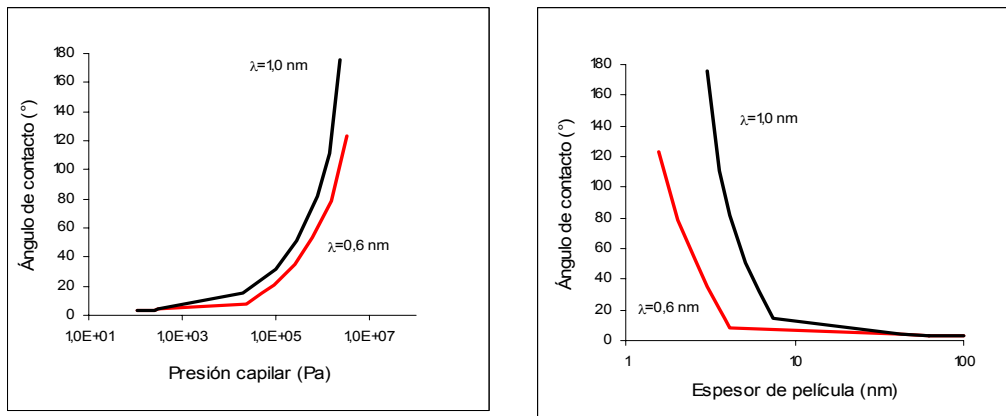
Figura A.67. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema G-9/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 10)/dolomita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

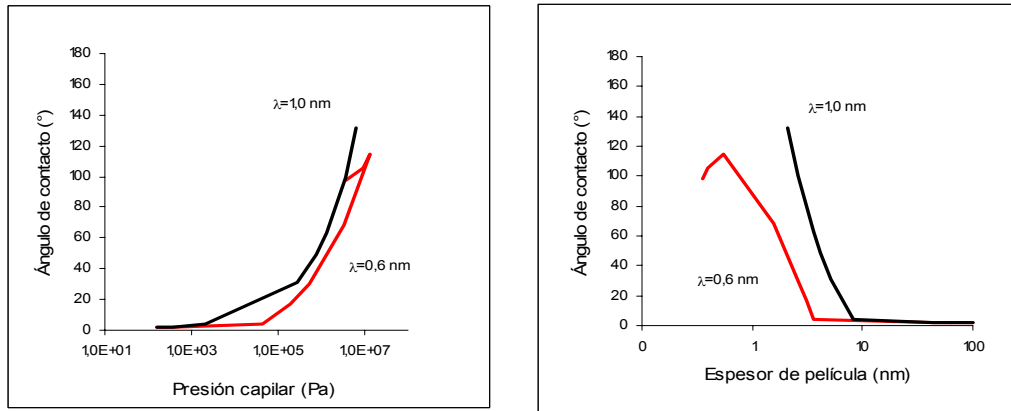
Figura A.68. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 4)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

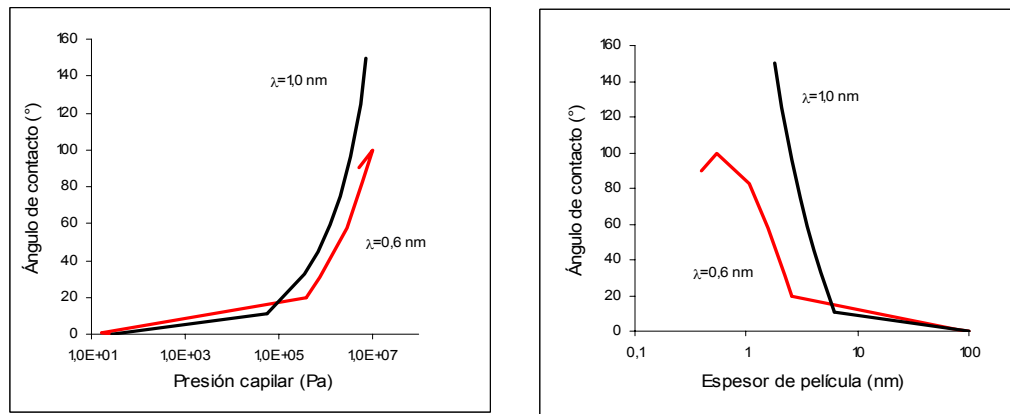
Figura A.69. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 6)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

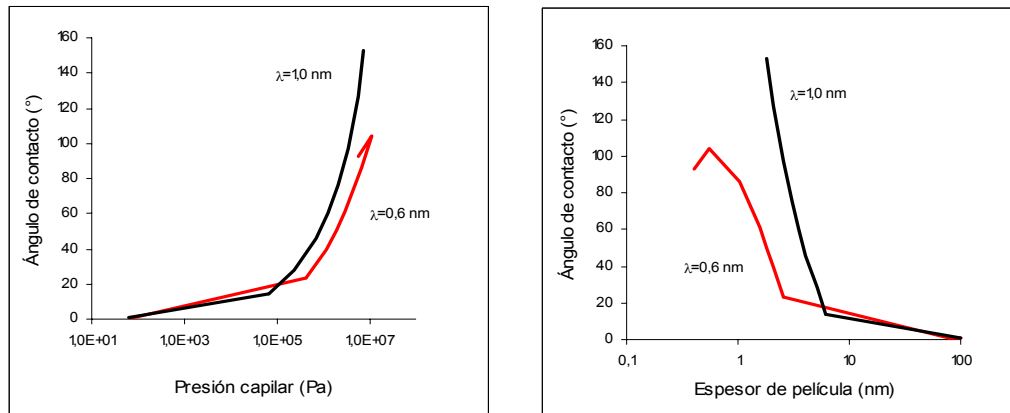
Figura A.70. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 10)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

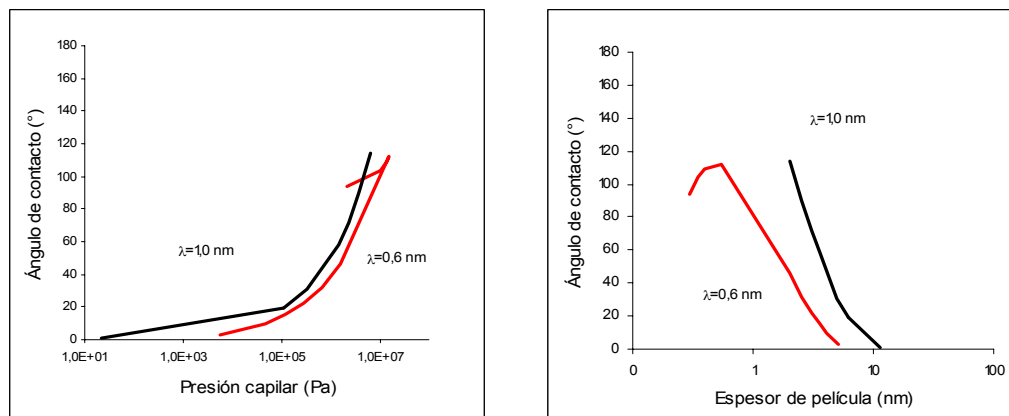
Figura A.71. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 10)/calcita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

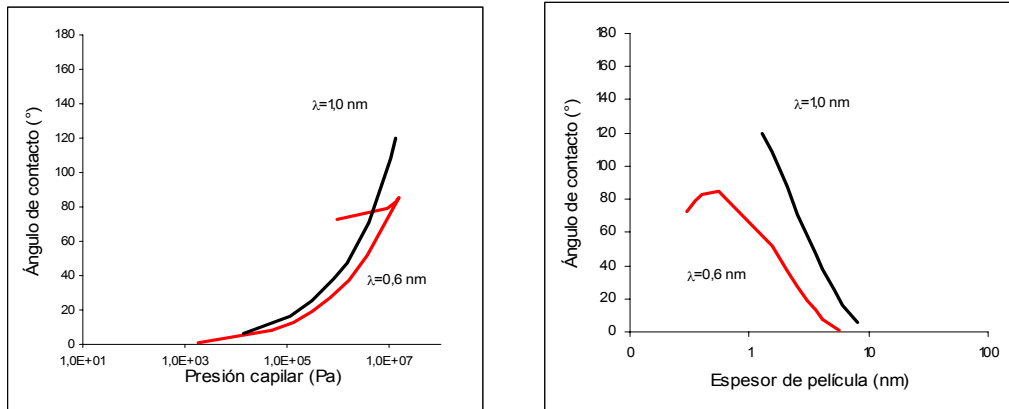
Figura A.72. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 10)/dolomita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

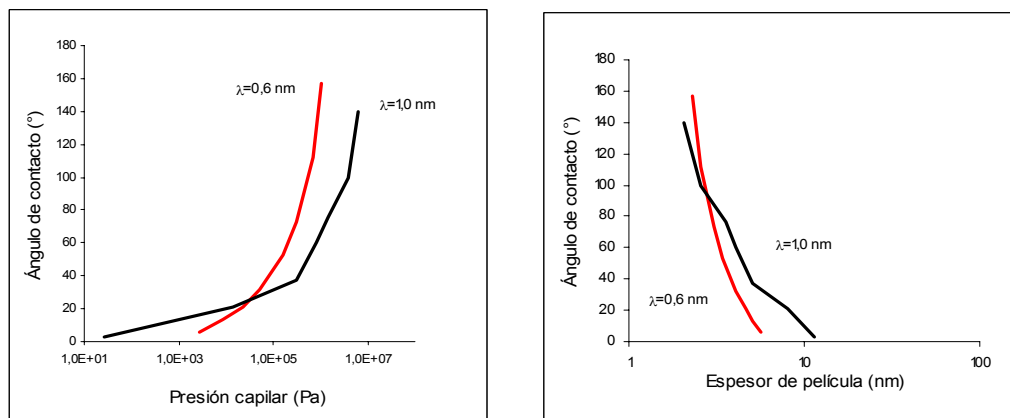
Figura A.73. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 4)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

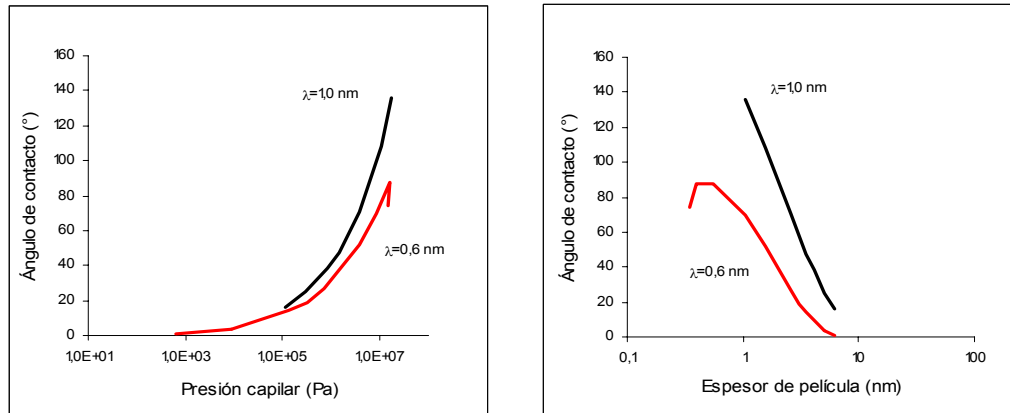
Figura A.74. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 6)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

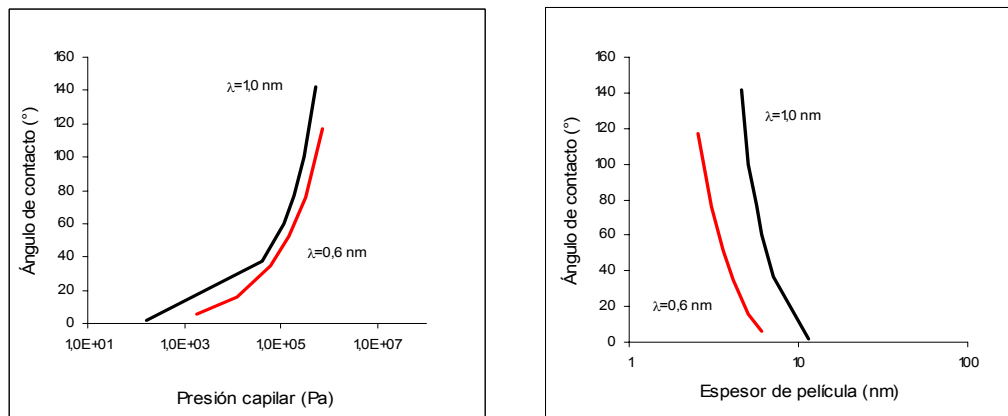
Figura A.75. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 10)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

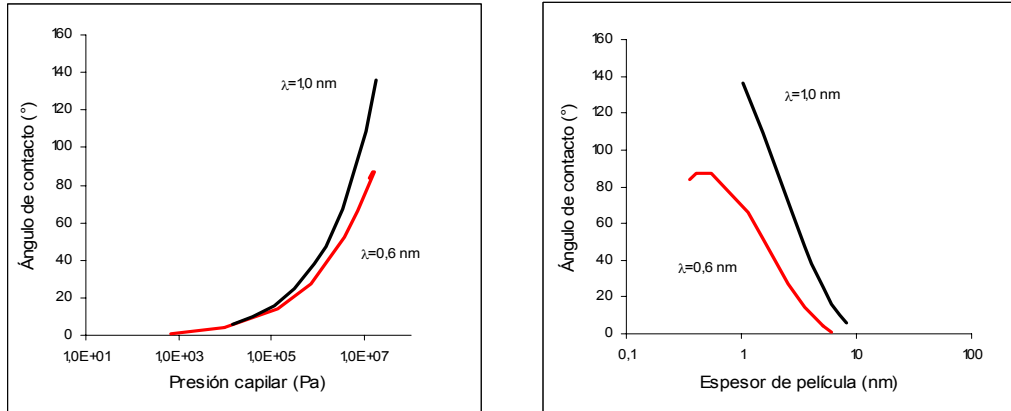
Figura A.76. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 7)/calcita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

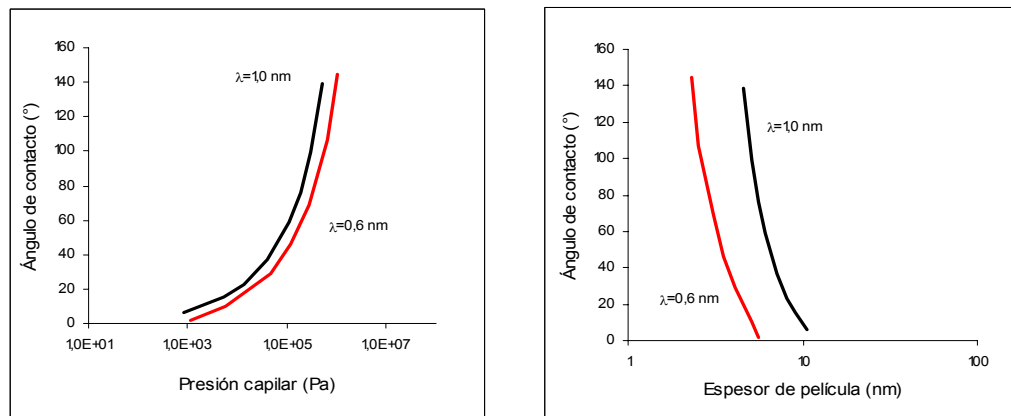
Figura A.77. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 10)/calcita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

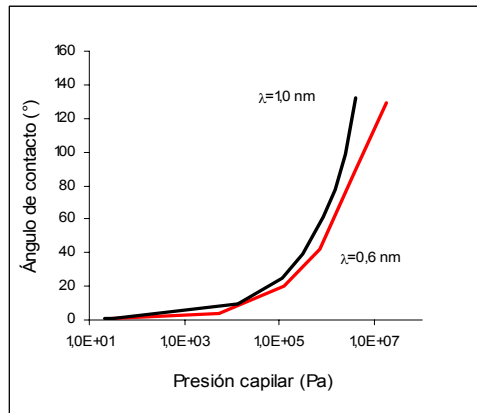
Figura A.78. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 7)/dolomita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



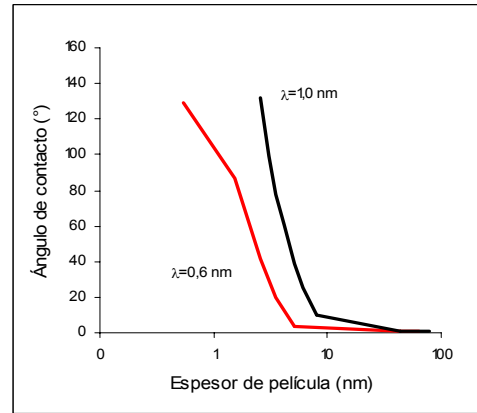
(a)

(b)

Figura A.79. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema UD-203/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 10)/dolomita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.

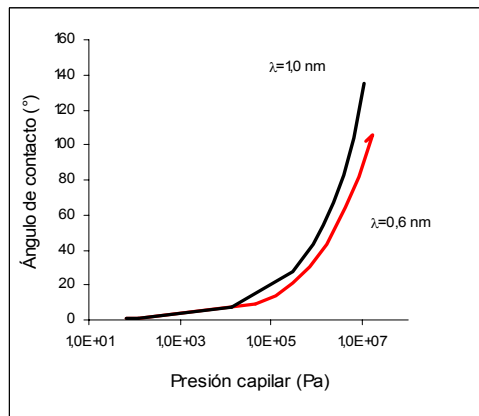


(a)

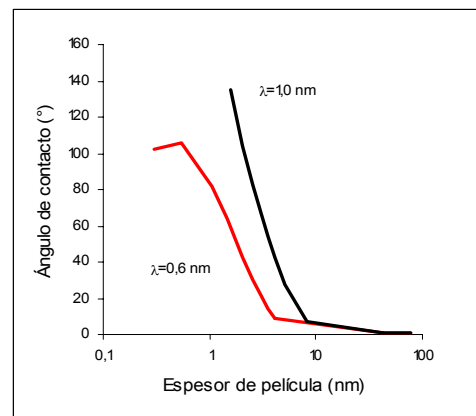


(b)

Figura A.80. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 4)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)



(b)

Figura A.81. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 6)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.

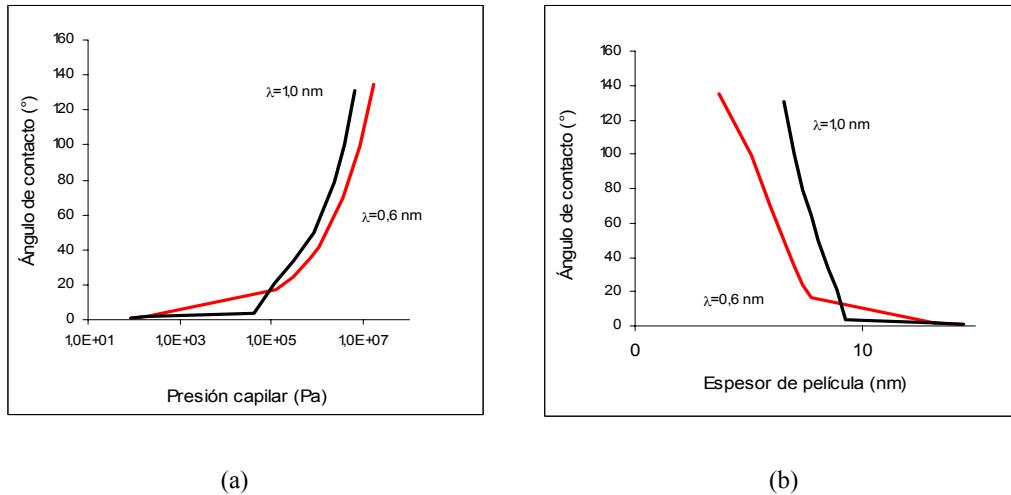


Figura A.82. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 10)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.

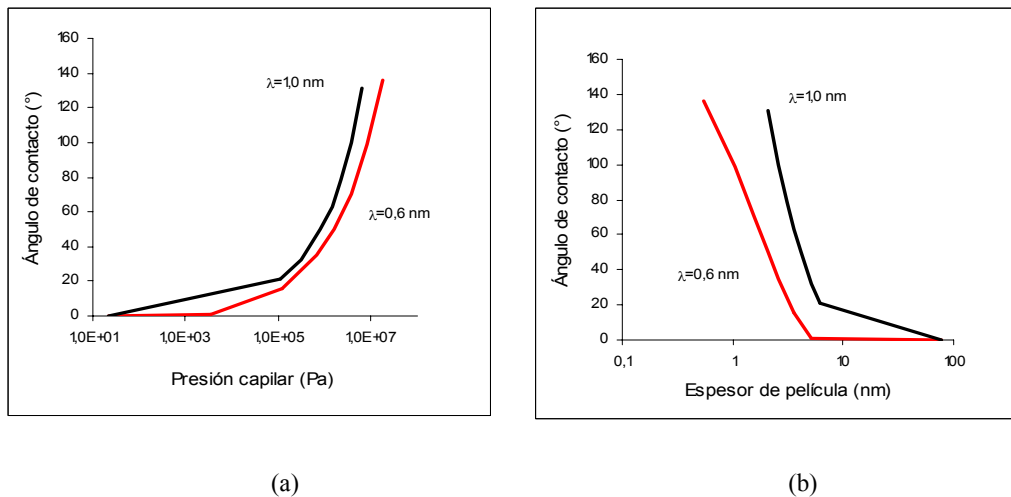
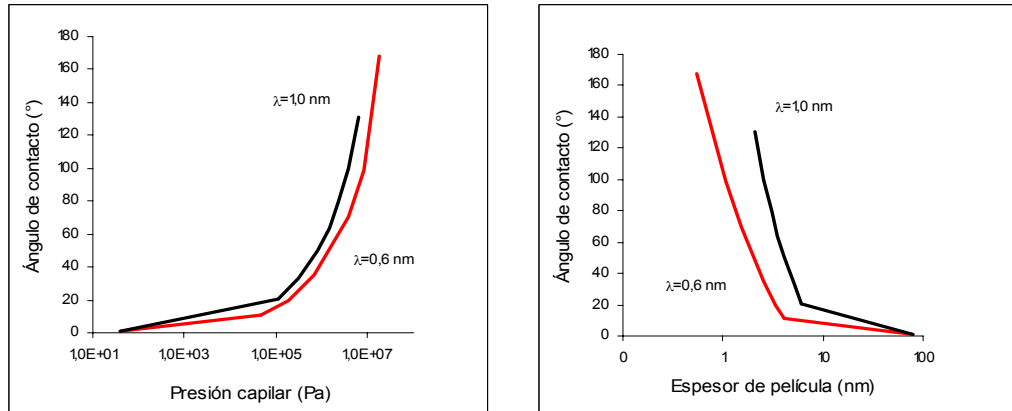


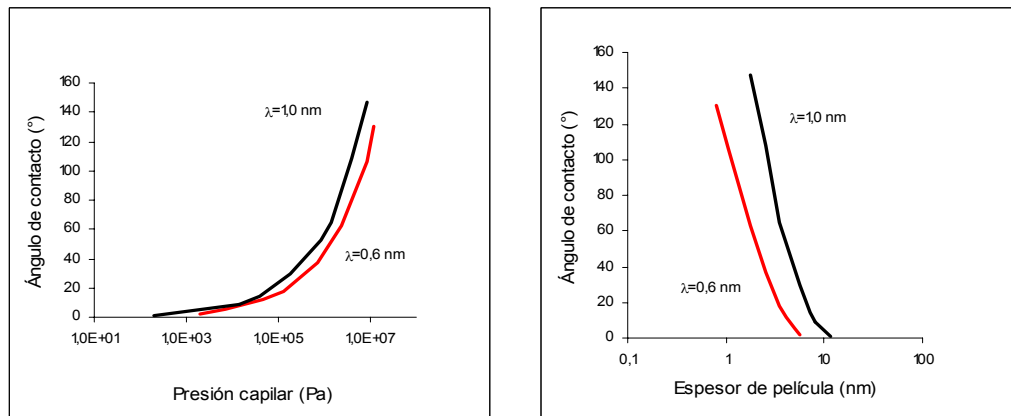
Figura A.83. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 10)/calcita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)

(b)

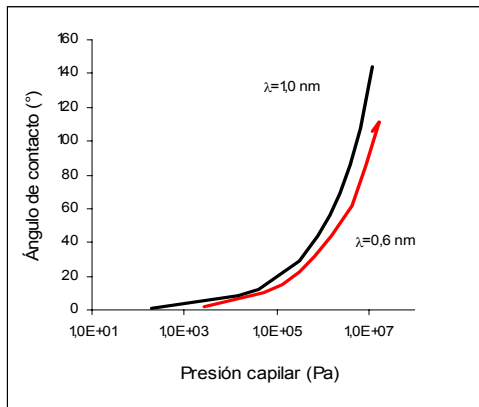
Figura A.84. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 0%; pH = 10)/dolomita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



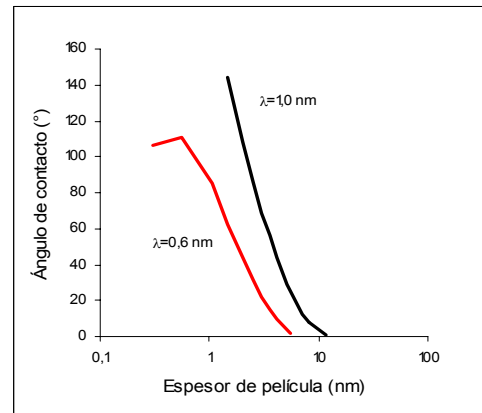
(a)

(b)

Figura A.85. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 4)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.

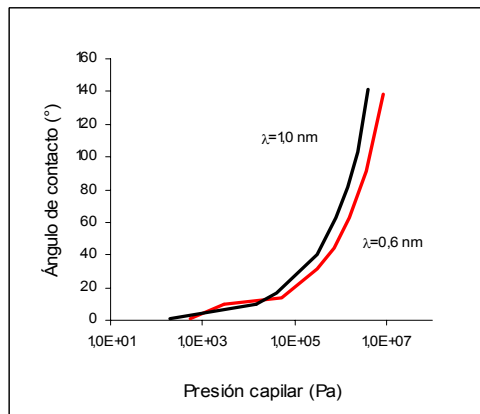


(a)

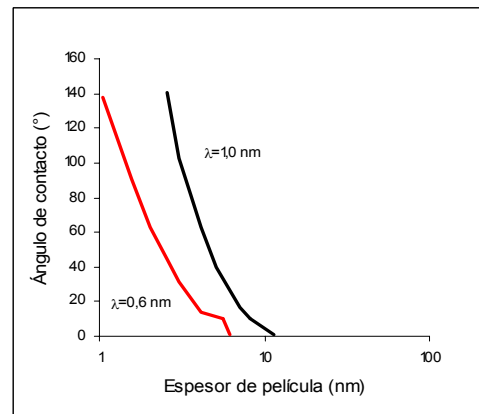


(b)

Figura A.86. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 6)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.

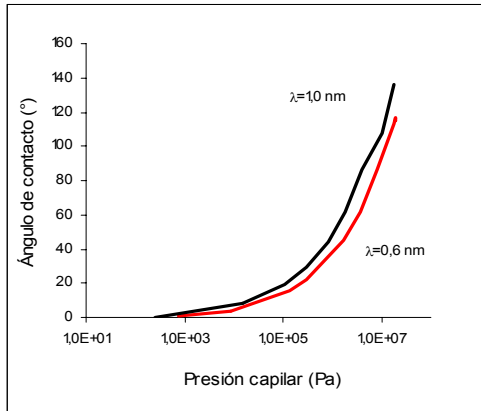


(a)

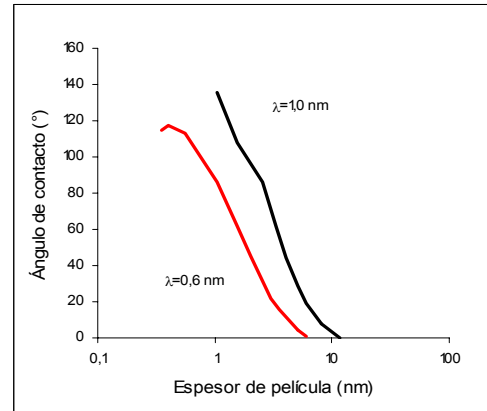


(b)

Figura A.87. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 10)/cuarzo en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.

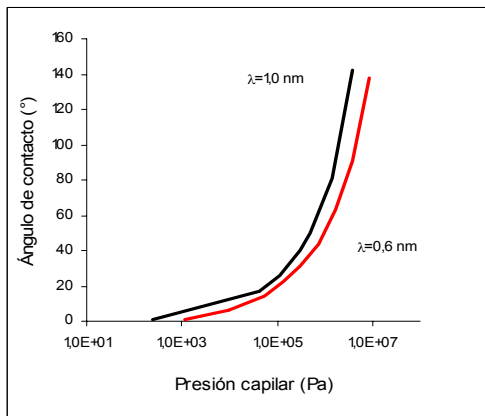


(a)

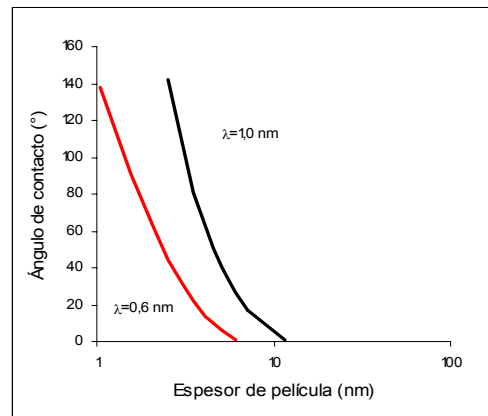


(b)

Figura A.88. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 7)/calcita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.



(a)



(b)

Figura A.89. Ángulos de contacto, obtenidos por simulación teórica, para el sistema RG-181/fase acuosa (NaCl 1%; pH = 10)/calcita en función de (a) la presión capilar y (b) el espesor de película acuosa considerando una longitud de decaimiento igual a 0,6 y 1 nm.