

Efecto de iones mono y divalentes sobre la alteración de la humectabilidad en rocas de tipo arenisca durante la inyección de agua de composición química modificada

Fabián Leonardo Monares Bueno, Químico

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Química

Director

José Antonio Henao Martínez

Doctor en Química

Codirector

Gustavo Adolfo Maya Toro

Doctor en Ingeniería de Sistemas Energéticos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A mis padres Edelmira y German por amarme y educarme desde que empecé a respirar y a los que llevaré en mi corazón hasta mi último aliento. No me alcanzará la vida ni las riquezas para agradecerles sus sacrificios y todo lo que han hecho por mí.

A mi hermana Karen por alegrar mi camino, ser mi complemento y regalarme a mi tesoro máspreciado, mi sobrina Sarita.

A mis tíos Gabriel, Juan Pablo, Edith y Gaby por sus cuidados, afecto y sonrisas desde que tengo memoria.

A mi mejor amigo Diego Beltrán por ser la roca a la que siempre me aferro cuando estoy al borde del abismo y por su derroche de sinceridad, confianza y cariño.

A mi novio Andrés Suárez por cambiar mi vida, por iluminar hasta mis días más oscuros y por escucharme, apoyarme y amarme incondicionalmente.

A mi familia, amigos y colegas por tantas risas y enseñanzas a lo largo de este edificante viaje llamado vida.

Agradecimientos

Al Profesor José Antonio Henao por su confianza, tutoría y acompañamiento en el desarrollo de este trabajo.

A los Doctores Gustavo Maya y Eduardo Manrique, por su dirección, enseñanza y soporte técnico, administrativo y financiero en el proyecto Smart Water.

A la Doctora y amiga Aurora Carreño, por su alegría, motivación y apoyo personal y formativo a lo largo del proyecto Smart Water.

A mis amigos del equipo convenio UIS-ICP Isidro Burgos, Mary Arenas y Silvia Escobar por brindarme resiliencia, sinceridad e incontables momentos amenos.

Al profesor Arnold Rafael Romero por su ayuda, mentoría y paciencia incondicional.

A los grupos de investigación GIQUE (Química Estructural-UIS), CODEIM (Síntesis Orgánica-UIS), CMN (Materiales y Nanociencias-UIS), QUIPRO (Química de Producción), RNT (Recobro no Término), FIR (Fenómenos Interfaciales y Reología) y PETROLEÓMICA del Centro de Innovación y Tecnología ICP-ECOPETROL por su disponibilidad técnica, analítica y experimental.

A mi alma máter Universidad Industrial de Santander por la formación integral ofrecida y por abrirme las puertas al programa de maestría en Química.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	15
2. Marco Referencial.....	19
2.1 Inyección de agua de baja salinidad.....	19
2.2 La humectabilidad y el ángulo de contacto.....	20
2.3 Mecanismos asociados a LSE.....	23
2.3.1 Alteración de la humectabilidad	23
2.3.2 Migración de Finos	25
2.3.3 Aumento de pH y generación in situ de surfactantes.....	27
2.3.4 Expansión de la doble capa eléctrica	28
2.3.5 Intercambio iónico multi-componente.....	30
2.4 Antecedentes.....	31
3. Materiales y Métodos.....	43
3.1 Caracterización del sistema COBR.....	43
3.1.1 Crudo.....	43
3.1.2 Salmueras	45
3.1.3 Roca	50
3.2 Determinación del ángulo de contacto y potencial zeta.....	51
3.2.1 Pretratamiento de los componentes del sistema de yacimiento.....	52
3.2.2 Saturación del medio poroso y optimización de los parámetros de medición para CA	53
3.2.2 Medición del potencial zeta	57

3.3 Ensayos de eficiencia de desplazamiento	58
3.3.1 Propiedades petrofísicas del medio poroso.....	59
3.3.2 Protocolo de evaluación Coreflooding.....	60
4. Resultados y Análisis.....	67
4.1 Estudio de humectabilidad.....	67
4.2 Evaluación de la eficiencia de desplazamiento de crudo.....	79
5. Conclusiones.....	103
6. Recomendaciones	108
Referencias Bibliográficas	109

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas y caracterización del crudo.	44
Tabla 2. Caracterización fisicoquímica del agua de formación natural.	45
Tabla 3. Contenido iónico de las salmueras sintéticas FW, 1c-12c, 1s-10s y DW.....	47
Tabla 4. Caracterización mineralógica (DRX) y elemental (FRX) de la roca de berea.	51
Tabla 5. Propiedades petrofísicas de los núcleos de berea empleados en los ensayos Coreflooding.	59
Tabla 6. Ángulo de contacto y WAI para los sistemas: crudo-salmueras FW, 1c-12c, 1s-10s, DW- berea.	71
Tabla 7. Concentración de los iones presentes en las salmueras de las etapas DE1, DE2, DE3 y DE4 del ensayo LB antes de la inyección en la roca.	80
Tabla 8. Eficiencias de desplazamiento y demás parámetros del ensayo coreflooding en todas las etapas de inyección.	85

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Ángulos de contacto formados por la gota sésil de un líquido sobre una superficie sólida.	21
Figura 2. Tensión superficial en la gota de un líquido puro.	23
Figura 3. Movilización del crudo mediante la migración de finos.	26
Figura 4. Mecanismos asociados a LSE.	27
Figura 5. Esquema propuesto para la distribución de carga en la interfase mineral de cuarzo- salmuera.	29
Figura 6. Posibles interacciones entre los componentes polares del crudo y la superficie de arcillas.	31
Figura 7. Modelo esquemático para la adsorción y desorción de componentes polares del crudo.	34
Figura 8. Ángulo de contacto de la gota de crudo medido en rocas de Berea saturadas con salmueras.....	37
Figura 9. Ángulo de contacto de la gota de crudo medido en rocas de Berea saturadas con crudo.	38
Figura 10. Contenido de metales en la muestra de crudo.	44
Figura 11. Fracciones de hidrocarburos presentes en el crudo.	45
Figura 12. Procedimiento para realizar la saturación del medio poroso con FW y medición de CA θ_i	53

Figura 13. Montaje para medir el CA de la gota cautiva de crudo y la escala de humectabilidad.	55
Figura 14. Procedimiento para realizar la saturación del medio poroso con crudo y medición de CA θ_0	56
Figura 15. Procedimiento para realizar el envejecimiento del medio poroso con las salmueras sintéticas y medición de CA θ_f	56
Figura 16. Procedimiento experimental para determinar el potencial zeta de la interfase roca- salmuera.	58
Figura 17. Esquema del equipo de desplazamiento empleado en los ensayos LB y DE.	60
Figura 18. Componentes del equipo de desplazamiento empleado en los ensayos LB y DE.	62
Figura 19. Secuencia de cuatro etapas de inyección para las formulaciones sintéticas en el ensayo DE.	64
Figura 20. Evaluación del volumen de la gota en la medición del ángulo de contacto.	68
Figura 21. Evaluación del tiempo de estabilización de la gota en la medición del CA.	69
Figura 22. Ángulo de contacto para el sistema: salmuera FW-crudo-berea (previamente saturada con FW).	69
Figura 23. Ángulo de contacto para el sistema: salmuera FW-crudo-berea (previamente saturada con crudo).	70
Figura 24. Ángulo de contacto para los sistemas: Salmueras FW y 1c-12c–Crudo-Berea (saturada con crudo).	73
Figura 25. Ángulo de contacto para los sistemas: Salmueras FW y 1s-10s–Crudo-Berea (saturada con crudo).	74

Figura 26. Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras de cloruros 1c-12c y DW.	77
Figura 27. Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras de sulfatos 1s-10s y DW.	78
Figura 28. Composición iónica de los efluentes obtenidos determinado por EC.	82
Figura 29. Perfiles de diferencial de presión determinado para el ensayo de desplazamiento DE.	86
Figura 30. Composición iónica de la salmuera FW (líneas punteadas, Cl ⁻ 6228.0, Na ⁺ 3166.0, Mg ²⁺ 40.4, Ca ²⁺ 503.1 ppm, Tabla 7) y los efluentes durante DE1.	88
Figura 31. Composición iónica de la salmuera MgCl ₂ (líneas punteadas, Cl ⁻ 791.2, Mg ²⁺ 253.6 ppm, Tabla 7) y los efluentes durante DE2.....	89
Figura 32. Composición iónica de la salmuera KCl (líneas punteadas, Cl ⁻ 567.8, K ⁺ 626.3 ppm, Tabla 7) y los efluentes durante DE3.....	91
Figura 33. Composición iónica de la salmuera CaCl ₂ (líneas punteadas, Cl ⁻ 1308.7, Ca ²⁺ 739.8 ppm, Tabla 7) y los efluentes durante DE4.....	93
Figura 34. Comparación entre la composición iónica de los ensayos LB y DE.....	96
Figura 35. Perfiles de los cationes K ⁺ y Ca ²⁺ y ΔP en los efluentes colectados del ensayo DE...	99

Lista de Abreviaturas y Unidades

AA	Absorción Atómica
ABCW	Inyección de Agua de Composición Química Modificada
ACS	Sociedad Americana de Química
AN	Número Ácido
API	Instituto Americano del Petróleo
ASTM	Norma de la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales
BN	Número Básico
BP	Compañía British Petroleum
CA	Ángulo de Contacto
cm	Centímetro
COBR	Crudo-Salmuera-Roca (Sistema de Yacimiento)
cP	Centipoise
DLE	Doble Capa Eléctrica
DLS	Dispersión de Luz Dinámica
DRX	Difracción de Rayos X
DW	Agua desionizada
Ec	Ecuación
EJ	Exajulio
EOB	Recobro Mejorado de Petróleo (Término de Producción Terciaria)
FRX	Fluorescencia de Rayos X

FW	Agua de Formación
g	Gramo
GC	Cromatografía de Gases
h	Hora
HSWI	Inyección de Agua de Alta Salinidad
ICP-OES	Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente
IEA	Agencia Internacional de Energía
IFT	Tensión Interfacial
IOR	Recobro Mejorado de Petróleo (Término General de Producción)
LC	Cromatografía Líquida
LSE	Efecto de Baja Salinidad
LSWI	Inyección de Agua de Baja Salinidad
m	Metro
Mbd	Miles de Barriles Diarios
mD	Milidarcy
mg	Miligramo
MIE	Intercambio Iónico Multi-componente
min	Minuto
mL	Mililitro
MMbd	Millones de Barriles Diarios
mM	Milimolar
mN	Milnewton

mV	Milivoltio
pH	Potencial de Hidrógeno
ppm	Partes por Millón
PS	Tamaño de Partícula
psi	Libras por Pulgada Cuadrada
PV	Volumen Poroso
RPD	Diferencia de Porcentaje Relativo
SEM	Microscopia de Barrido Electrónico
SMWW	Métodos Estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos
SPE	Sociedad de Ingenieros del Petróleo
USMB	Oficina de Minas de Estados Unidos
WAI	Índice de Alteración de la Mojabilidad
ZP	Potencial Zeta
°C	Grado Centígrado
μL	Microlitro
μm	Micrómetro
%OOIP	Porcentaje de Petróleo Original en Sitio
%p	Porcentaje en Peso
%v	Porcentaje en Volumen

Resumen

Título: Efecto de iones mono y divalentes sobre la alteración de la humectabilidad en rocas de tipo arenisca durante la inyección de agua de composición química modificada*

Autor: Fabián Leonardo Monares Bueno**

Palabras Clave: Alteración de la humectabilidad, Recobro mejorado de crudo, Ángulo de contacto, Inyección de agua de baja salinidad, Ensayos de eficiencia de desplazamiento.

Descripción: En este trabajo de investigación se evaluó el efecto de diferentes iones inorgánicos mono y divalentes en la alteración de la humectabilidad, a nivel de laboratorio, de rocas de tipo arenisca provenientes de un yacimiento colombiano, con potencial aplicación en EOR a través de la técnica ABCW. Experimentalmente, se caracterizó los componentes individuales del sistema crudo-roca-salmuera con ayuda de diversas técnicas analíticas, se determinó el ángulo de contacto entre la gota cautiva de crudo sobre superficies de roca empleando como medio diferentes formulaciones salinas, se midió el potencial zeta entre la interfase salmuera-roca y se realizó ensayos de eficiencia de desplazamiento de crudo con el fin de que se cuantificara el recobro de hidrocarburos y correlacionaran los resultados obtenidos con variaciones en la humectabilidad del sistema de yacimiento. De esta manera se obtuvo algunas formulaciones con actividad LSE de interés para un yacimiento particular colombiano.

* Trabajo de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Programa académico 274-Maestría en Química. Director: José Antonio Henao Martínez. Doctor en Química.

Codirector: Gustavo Adolfo Maya Toro. Doctor en Ingeniería de Sistemas Energéticos.

Abstract

Title: Effect of mono and divalent ions on wettability alteration in sandstone rocks during adjusted brine chemistry waterflooding*

Author(s): Fabián Leonardo Monares Bueno^{††}

Key Words: Wettability alteration, Enhanced oil recovery, Contact angle, Smart water flooding, Coreflooding tests.

Description: In this research work, the effect of different mono- and divalent inorganic ions on the alteration of wettability, at the laboratory level, of sandstone-type rocks from a Colombian deposit was evaluated, with potential application in EOR through the technique of injection of water of modified chemical composition. Experimentally, the individual components of the crude-rock-brine system were characterized with the help of various analytical techniques, the contact angle between the captive drop of crude oil on rock surfaces was determined using different saline formulations as a medium, the zeta potential between the brine-rock interface and crude displacement efficiency tests were carried out in order to quantify the recovery of hydrocarbons and correlate the results obtained with variations in the wettability of the reservoir system. In this way, some formulations with LSE activity of interest for a particular Colombian deposit were obtained.

* Degree Work

††Science Faculty. Chemistry School, Academic Program 274-Master's Degree in Chemistry. Director: José Antonio Henao Martínez. PhD in Chemistry.

Co-director: Gustavo Adolfo Maya Toro. PhD in Energy Systems Engineering.

Introducción

Los recursos energéticos de tipo fósil juegan un papel crucial en el desarrollo industrial, tecnológico, comercial y sostenible de las naciones. En el contexto moderno cuesta pensar en cómo sería la vida diaria sin combustibles ni subproductos petroquímicos, ya que un sinnúmero de procesos operativos y actividades domésticas dependen explícitamente de ello, al menos en el corto o mediano plazo.

En la actualidad el principal uso del petróleo está relacionado con la producción de energía, alrededor del 80% del consumo energético mundial proviene de recursos fósiles como el crudo (172.29 EJ), el gas natural (138.43 EJ) y el carbón (156.64 EJ) (British Petroleum, 2022). Diariamente, se consumen cerca de 98 millones de barriles de petróleo en el mundo y se proyecta un crecimiento sustancial (aproximadamente 106 MMbd) en la demanda para el año 2040 (International Energy Agency, 2022).

El panorama colombiano es proporcional al mundial, se consumen alrededor de 370 miles de barriles de crudo por día, dicha cifra representa un incremento del 2.97% en comparación al consumo en 2019 (359 Mbd). Por otro lado, las estadísticas muestran una clara tendencia hacia el aumento en la demanda energética con respecto a los últimos 10 años (British Petroleum, 2022).

Dentro de la dinámica de extracción de crudo tradicionalmente se definen tres etapas de producción: (a) recobro primario, en el cual el flujo del petróleo obtenido está asociado a la energía natural del pozo y al gradiente favorable de presión existente entre la salida y el fondo del mismo; (b) recobro secundario, en el cual se lleva a cabo un proceso de inyección de agua y/o gas hidrocarburo con el objetivo de mantener y/o aumentar la presión del yacimiento para garantizar

la producción del crudo móvil, así como favorecer el desplazamiento del crudo con el fluido inyectado; y (c) recobro terciario o mejorado (EOR), que reúne una serie de tecnologías que involucran la inyección de sustancias que normalmente no se encuentran en el sistema original del yacimiento, con la finalidad de favorecer el desplazamiento de aceite desde el reservorio hasta el pozo productor (Speight, 2016).

El factor de recobro promedio a nivel nacional es del 19%, en comparación al 35% alcanzado por otros países aproximadamente (Acosta, 2017). En términos generales, el 88% de la producción de crudo es obtenida mediante métodos de extracción primaria, el 11% mediante recobro secundario y solo el 1% emplea EOR (Castro et al., 2010). Lo cual representa, relativamente, un bajo rendimiento en términos operativos de explotación y una potencial deficiencia en el abastecimiento de petróleo a largo plazo.

Ante el inminente incremento de la demanda de hidrocarburos a nivel mundial (International Energy Agency, 2022), es necesario desarrollar, implementar y/o modificar nuevas alternativas de explotación y abastecimiento que garanticen el óptimo aprovechamiento de los yacimientos petroleros, a través de tecnologías operacionales eficaces, rentables y amigables con el medio ambiente.

A pesar de que existen múltiples tecnologías de extracción terciaria de crudo que involucran la inyección de varios tipos de fluidos como: polímeros, surfactantes, álcalis, mezclas de éstos (ASP), espumas, geles, nanomateriales, gases (CO₂, N₂, hidrocarburos), disolventes, microorganismos, agua de baja salinidad, entre otros, no ha sido posible superar limitaciones y desventajas relacionadas con gastos operacionales elevados, impactos medio ambientales, industrialización, optimización de procesos, desempeño efectivo en condiciones particulares de

yacimiento como elevadas temperaturas, salinidad, viscosidad y deficiente permeabilidad del medio poroso (Z. Liu et al., 2020).

La inyección de agua de baja salinidad (LSWI) o de composición química modificada (ABCW) (Alvarado et al., 2015), se ha consolidado en los últimos años como un método EOR versátil en la producción de petróleo (Bartels et al., 2019). Depende principalmente del contenido iónico y de la concentración (salinidad) del agua de inyección. La popularidad de esta técnica se debe a su alta eficiencia de desplazamiento de crudos ligeros y medios (aproximadamente 22-35°API), facilidad operativa de inyección, disponibilidad y asequibilidad del agua, bajos costos y mínimos impactos medio ambientales en comparación con otros métodos térmicos y químicos (Al-Shalabi & Sepehrnoori, 2017). Sin embargo, la aplicación industrial de esta tecnología es limitada porque los mecanismos asociados al efecto de la baja salinidad (LSE) todavía se encuentran bajo debate científico y no se ha encontrado una forma fiable de predecir los resultados esperados (F. Liu & Wang, 2020).

Han sido múltiples los interrogantes planteados alrededor el efecto que produce la baja salinidad sobre el incremento en el recobro mejorado de crudo y, por tal motivo, se han planteado varios mecanismos de acción desde diferentes enfoques experimentales (Jackson et al., 2016). Dentro de estos, la alteración de la humectabilidad ha sido uno de los más estudiados en función de los tipos de iones presentes en el agua de inyección a una determinada concentración y las interacciones fluido-fluido y fluido-roca entre los componentes del sistema de yacimiento (F. Liu & Wang, 2020).

A pesar de ello, cuenta con dos dificultades: la primera es que no se obtienen resultados favorables en sistemas fuertemente humectables al agua y la segunda que aún no se tiene un

entendimiento integral de cómo ocurre ni la relación directa con los componentes del sistema roca-crudo-salmuera, debido principalmente a la complejidad del mismo (F. Liu & Wang, 2020).

En este orden de ideas y de acuerdo a las problemáticas mencionadas hasta el momento, en este trabajo de investigación se evaluó el efecto de diferentes iones inorgánicos mono y divalentes en la alteración de la humectabilidad, a nivel de laboratorio, de rocas de tipo arenisca provenientes de un yacimiento colombiano, con potencial aplicación en EOR a través de la técnica de inyección de agua de composición química modificada.

Experimentalmente, se caracterizó los componentes individuales del sistema crudo-roca-salmuera con ayuda de diversas técnicas analíticas, se determinó el ángulo de contacto entre la gota cautiva de crudo sobre superficies de roca empleando como medio diferentes formulaciones salinas, se midió el potencial zeta entre la interfase salmuera-roca y se realizó ensayos de eficiencia de desplazamiento de crudo con el fin de que se cuantificara el recobro de hidrocarburos y correlacionaran los resultados obtenidos con variaciones en la humectabilidad del sistema de yacimiento. De esta manera se obtuvo algunas formulaciones con actividad LSE de interés para un yacimiento particular colombiano.

Toda la información y resultados consignados en este documento corresponden a una subsección de un proyecto global de SW-EOR que ha sido publicado en el artículo *Rock-Oil-Brine Dominant Mechanisms in Smart Water Flooding* (Maya et al., 2023) y en uno de los capítulos de la tesis de doctorado, del codirector de este trabajo, titulada *Evaluación de la interacción F-F y F-R en procesos IASM y su impacto en la recuperación de aceite en sistemas de areniscas* (Maya, 2023).

2. Marco Referencial

2.1 Inyección de agua de baja salinidad

La inyección de agua ha sido considerada como el método de recobro secundario más extensamente usado desde 1865. Recientemente, dicha técnica también ha ido cobrando importancia como un método de recobro terciario que depende principalmente de la composición y salinidad del agua inyectada. Es por este motivo que la inyección de agua de baja salinidad (LSWI) ha sido ampliamente estudiada como una técnica emergente del recobro mejorado que involucra la alteración de la mojabilidad de superficies rocosas en yacimientos de areniscas y carbonatos. La popularidad de este método productivo se debe a la alta eficiencia de desplazamiento de crudo, facilidad de inyección, disponibilidad y asequibilidad del agua, bajos costos operativos e impactos ambientales (Al-Shalabi & Sepehrnoori, 2017).

La inyección de agua de baja salinidad es también conocida en la literatura como LoSal por BP (British Petroleum Company), Smart WaterFlood por Saudi Aramco, Designer Waterflood por Shell (Royal Dutch Shell Company), Advanced Ion Management (AIMSM) por ExxonMobil Corporation (Al-Shalabi & Sepehrnoori, 2017) y Adjusted Brine Chemistry Waterflooding (ABCW) por Alvarado y colaboradores (Alvarado et al., 2015).

Esta técnica fue introducida por primera vez en 1967 por Bernard y su equipo (Bernard, 1967), quienes descubrieron un incremento en el recobro de crudo cuando inyectaron salmueras de NaCl, a diferentes concentraciones, en empaques de arena (tipo Berea) saturados; los experimentos de desplazamiento contemplaban la evaluación de agua dulce y formulaciones de NaCl. Los resultados mostraron que no se observaban variaciones significativas en el factor de

recobro cuando las concentraciones de NaCl oscilaban entre 1 y 15%p, sin embargo, el recobro de crudo incrementó cuando disminuyó la concentración de las salmueras en el rango de 0 a 1%p. También se observó que cuando hay presencia de arcillas hidratables, la inyección de agua dulce (bajo contenido salino) puede producir más crudo que cuando se inyectan salmueras, bajo condiciones relativas de alta presión, a través de los núcleos de berea. El incremento de crudo fue atribuido al hinchamiento de arcillas y al taponamiento de los espacios de poro (Katende & Sagala, 2019).

No obstante, dicho trabajo no llamó la atención de la industria petrolera en ese momento. Un conjunto completo de experimentos comenzó en la década de los 90's para confirmar el rendimiento de la inyección de agua de baja salinidad (LSWI) como método de recobro mejorado (Katende & Sagala, 2019). Dentro de los pioneros en esta investigación se destacan Morrow, Jadhunandan, Yildiz y Tang, quienes determinaron que el recobro de petróleo dependía de la composición del agua de inyección, que debía contener una salinidad mucho menor que el agua propia de la formación, y de la mojabilidad del sistema de yacimiento (Morrow, 1990).

2.2 La humectabilidad y el ángulo de contacto

La humectabilidad es definida como la capacidad que tiene un fluido para esparcirse o adherirse a la superficie de un sólido en presencia de otros fluidos inmiscibles (Craig, 1971). En un sistema crudo-salmuera-roca la mojabilidad representa una medida de la preferencia que tiene una determinada roca por el crudo o el agua. De esta manera el fluido mojante, tendencialmente, ocupa los espacios de poro más pequeños y está en contacto con la mayor área superficial posible del mineral; el fluido no mojante se aloja en los espacios de poro más grandes formando glóbulos. Cuando la roca no presenta una preferencia intrínseca por agua o crudo, el sistema es denominado

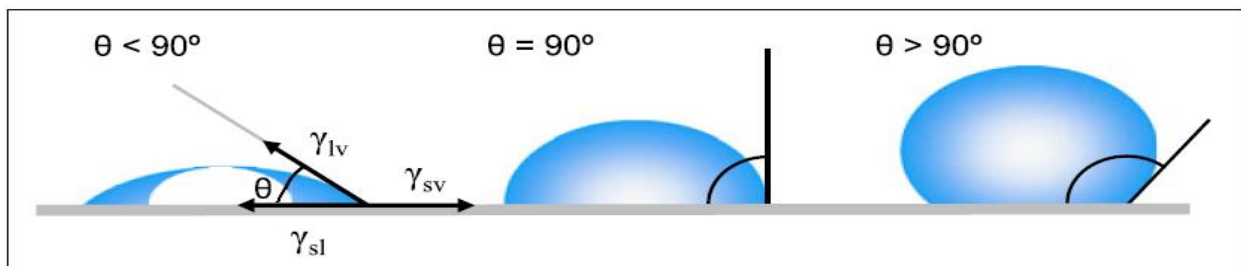
de mojabilidad neutra o intermedia. Por otro lado, en rocas en las cuales hay regiones mojables al agua y otras áreas mojables por crudo, se habla de mojabilidad fraccional o mixta (Anderson, 1985).

Dentro de las principales técnicas empleadas para medir cuantitativamente dicho grado de mojabilidad, se encuentran el método de Amott (imbibición y desplazamiento forzado) (Amott, 1959), el método USBM (Donaldson et al., 1969) y la determinación del ángulo de contacto (McCraffery, 1972), siendo métodos ópticos directos los más ampliamente usados. (Anderson, 1986).

El ángulo de contacto se define como el ángulo formado por la intersección de la superficie líquido-sólido y la interfase líquido-vapor, adquirida geoméricamente al trazar una línea tangente desde el punto de contacto a lo largo de la interfase líquido-vapor en el perfil de la gota (ver **Figura 1**). La interfase donde coexisten el sólido, el líquido y el vapor se conoce como la “línea de contacto trifásica” (Yuan & Lee, 2013).

Figura 1.

Ángulos de contacto formados por la gota sésil de un líquido sobre una superficie sólida.



Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Yuan & Morrow et al (2013). Pequeños ángulos de contacto ($\ll 90^\circ$) corresponden a una alta mojabilidad, mientras que ángulos de contacto mayores ($\gg 90^\circ$) corresponden a una baja mojabilidad.

Thomas Young en 1805, fue el primer autor en describir que el ángulo de contacto (ver **Ecuación 1**) de una gota de líquido sobre una superficie sólida ideal se define por el equilibrio mecánico de la gota bajo la acción de tres tensiones interfaciales (Young, 1805), como se muestra a continuación:

Ecuación 1.

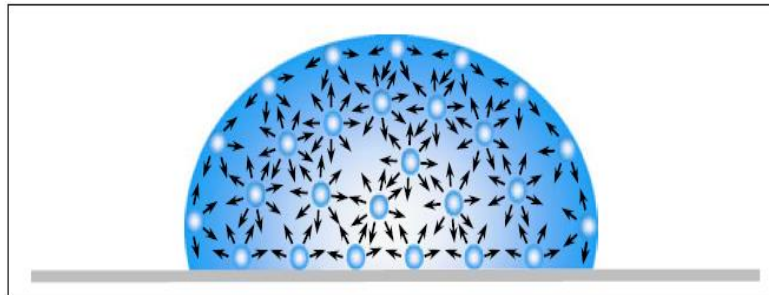
$$\gamma_{lv}\cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Los términos γ_{lv} , γ_{sv} y γ_{sl} representan las tensiones interfaciales líquido-vapor, sólido-vapor y sólido-líquido, respectivamente, y θ es el ángulo de contacto. La Ecuación 1 es usualmente conocida como la Ecuación de Young (Yuan & Lee, 2013).

Idealmente la forma de una gota de líquido está determinada por la tensión superficial del líquido. En un líquido puro, cada molécula en la gota es atraída igualmente en cada dirección por las moléculas vecinas, lo que resulta en una fuerza neta igual a cero. Sin embargo, las moléculas expuestas en la superficie no tienen moléculas adyacentes en todas las direcciones para proporcionar una fuerza neta equilibrada (ver **Figura 2**). En su lugar, son empujadas hacia el interior por las moléculas vecinas, creando una presión interna; como resultado, el líquido contrae voluntariamente su superficie para mantener la menor energía libre superficial. La fuerza intermolecular requerida para contraer la superficie se denomina tensión superficial y es la responsable de la forma de las gotas del líquido (Yuan & Lee, 2013).

Figura 2.

Tensión superficial en la gota de un líquido puro.



Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Yuan & Morrow et al (2013). La forma esférica de las gotas permite un área de superficie mínima para un volumen fijo.

2.3 Mecanismos asociados a LSE

2.3.1 Alteración de la humectabilidad

Morrow y colaboradores propusieron algunos mecanismos, que trataban de explicar el incremento en el recobro de crudo a partir de LSWI, como la alteración de la humectabilidad (Jadhunandan & Morrow, 1995) y la migración de finos (Tang & Morrow, 1999). También dedujeron que algunas propiedades del sistema de yacimiento, como la composición del crudo o las interacciones roca-salmuera eran posiblemente responsables de cambios en la mojabilidad y, podrían influir en el incremento del recobro (Yildiz & Morrow, 1996).

Jadhunandan y Morrow encontraron que la mojabilidad estaba relacionada con la saturación inicial de agua en la roca. Entre mayor sea la saturación inicial de agua, mayor será la tendencia de mojabilidad al agua del núcleo rocoso y el incremento en el recobro está relacionado con la alteración de la mojabilidad de la roca en sistemas fuertemente mojables al agua o con mojabilidad neutra (Jadhunandan & Morrow, 1995). El objetivo inicial de este estudio no era

correlacionar el recobro de crudo con la salinidad del agua de inyección, sin embargo, los resultados mostraron que los núcleos saturados con salmueras de baja concentración de calcio (o baja fuerza iónica) eran más mojables al agua. El efecto de baja salinidad podría estar relacionado con la mojabilidad; ya que para rocas saturadas con alto contenido salino (salmueras de formación), la inyección de agua de baja salinidad hizo que los núcleos de roca fueran más mojables al agua y se obtuviera como resultado un incremento en el recobro (Sheng, 2014).

Yildiz y Morrow realizaron experimentos comparativos con dos tipos de crudos (yacimientos de Moutray y Alaska) y dos salmueras; la primera salmuera estaba compuesta por 4% NaCl y 0.5% de CaCl₂ mientras que la segunda solo contenía 2% de CaCl₂ y como medio poroso se emplearon rocas de Berea (rango de porosidad entre 21.7 y 22.6%). Dichos núcleos de Berea fueron saturados con alguna de las dos salmueras, obteniendo así el estado de mojabilidad inicial (inyección de 20 volúmenes porosos de la salmuera a una presión de 300 psi) y luego envejecidos en el crudo de interés por un periodo de 10 días. Cuando se evaluó el núcleo saturado con crudo Mountray y la inyección de la salmuera de formulación fue la misma que la empleada en la saturación inicial, se observó que bajo inyección de la salmuera 2, el factor de recobro fue mayor en 5.5% que el obtenido por la salmuera 1. Caso contrario ocurrió con el núcleo saturado con crudo Alaska, el factor de recobro fue 16% mayor al inyectar la salmuera 1 que cuando se empleó la 2 (Yildiz & Morrow, 1996).

Sin embargo, en una segunda etapa experimental se repitió el mismo procedimiento, pero realizando la inyección de salmueras de forma alternada, es decir, evaluando la inyección de la salmuera 1 e inmediatamente la salmuera 2 y viceversa. Para dicho caso, se encontró que el recobro sólo incrementó 0.5% cuando la saturación inicial de la roca fue realizada con la salmuera 2 y en

el caso contrario (saturación con salmuera 1 e inversión del orden de inyección de las formulaciones) se obtuvo un incremento en el factor de recobro del 2.9% (Yildiz & Morrow, 1996). Estos resultados no son congruentes con el efecto de baja salinidad ya que la salmuera 1 tiene menor fuerza iónica que la salmuera 2, por tal motivo se sugiere que la mojabilidad del sistema se está viendo afectada por otros componentes presentes en el crudo y/o el tiempo de envejecimiento de la roca, factores que habría que tener en cuenta al momento de realizar LSWI (Sheng, 2014).

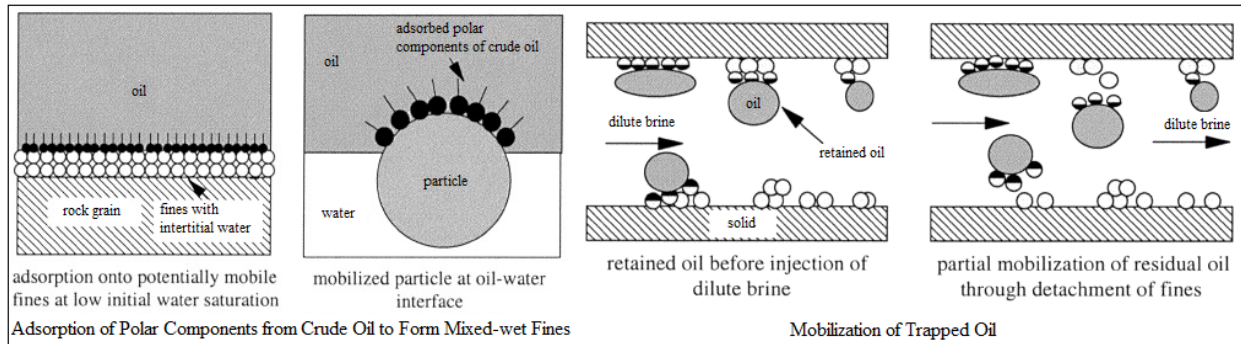
2.3.2 Migración de Finos

Tang y Morrow concluyeron que la movilización de partículas finas de arcillas (principalmente caolinita) incrementa el recobro. En ensayos de desplazamiento en los que emplearon diferentes núcleos de roca y diluciones del agua sintética de la formación (TDS 15.150 ppm) y de agua de mar (TDS 35.960 ppm) como formulaciones de inyección, se observó que el incremento en el factor de recobro de crudo, a medida que disminuía la concentración de iones, era mayor en núcleos de roca que contenían arenas arcillosas que en núcleos de Berea (tipo arenisca) (Tang & Morrow, 1999).

También sugirieron que los resultados del efecto de la baja salinidad (LSE) se derivan de: (1) la adsorción de componentes polares del crudo en las superficies de minerales recubiertos con finos, (2) la eliminación de finos de mojabilidad mixta durante la inyección de agua de baja salinidad y (3) acumulación de finos con contenido de crudo en la interfase agua-crudo. En su modelo (ver **Figura 3**), la movilización del crudo adherido a los finos y la exposición de superficies mojables al agua, que están debajo de los finos eliminados por LSWI, sería una de las principales causas del incremento en el EOR (Jackson et al., 2016).

Figura 3.

Movilización del crudo mediante la migración de finos.



Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Tang & Morrow (1999).

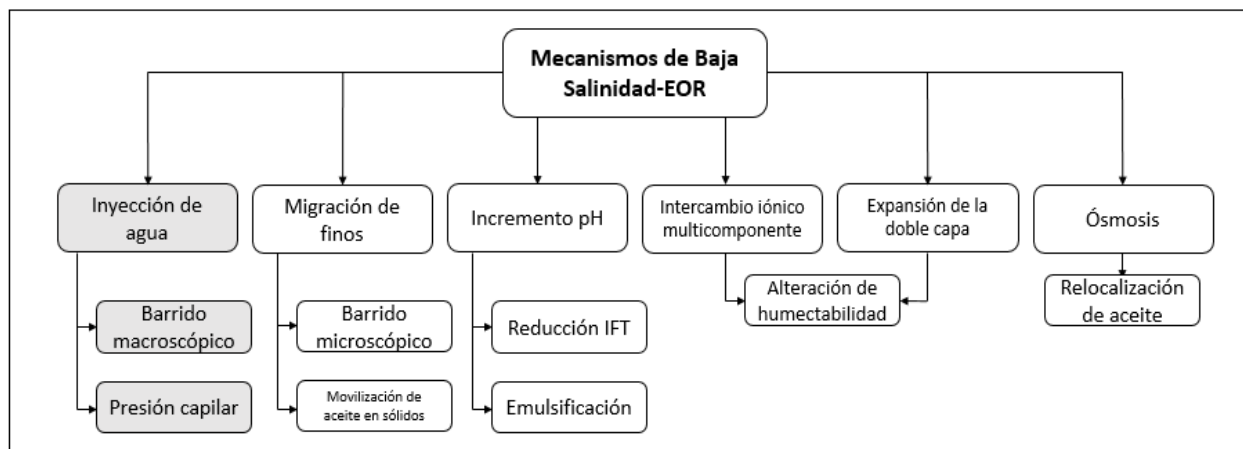
Por otro lado, realizaron experimentos con núcleos de roca totalmente libres de arcillas, en los cuales se realizó un pretratamiento que incluía calentamiento a 800°C y acidificación, observando que no hubo respuesta en el recobro por el efecto de baja salinidad (Tang & Morrow, 1999). En presencia de salmueras de alta salinidad, las arcillas no se alteran y mantienen o retienen su mojabilidad al crudo llevando a una baja eficiencia de desplazamiento (menor EOR) (Sheng, 2014).

Son numerosos los estudios que se han adelantado en los últimos dos décadas, tras los aportes de Morrow y colaboradores, tratando de entender el efecto de la baja salinidad (LSE). A pesar de que se han propuesto varios mecanismos capaces de explicar el recobro de aceite luego de inyectar formulaciones tipo *Smart Water* en determinados sistemas de yacimiento (Pollen & Berg, 2019)(ver **Figura 4**), ha habido limitaciones en elucidar un único mecanismo predominante. De hecho, existen evidencias en las cuales algunos resultados podrían ser contradictorios al tratar de postular un mecanismo absoluto (Jackson et al., 2016). Esto se debe primordialmente a la

complejidad de las variables inherentes a la interfase roca-crudo-salmuera y a las interacciones entre sus componentes (fluido-fluido y/o fluido-roca). Incluso se ha reportado la posibilidad de la existencia simultánea de mecanismos (Katende & Sagala, 2019).

Figura 4.

Mecanismos asociados a LSE.



Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Pollen & Berg (2019).

2.3.3 Aumento de pH y generación in situ de surfactantes

McGuire y colaboradores postularon que el incremento en el pH, observado en flujos de baja salinidad en núcleos de roca tras realizar ensayos de desplazamiento, llevaba a la generación de surfactantes del crudo residual. Esto reduce la tensión interfacial agua-crudo y también el ángulo de contacto brindando condiciones más favorables para que el sistema presente mojabilidad hacia al agua. Cuando el crudo se pone en contacto con agua de baja salinidad y elevado pH, los componentes ácidos en el crudo son saponificados (McGuire et al., 2005). Los autores también reportaron que la reducción en las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} en salmueras de baja salinidad, inhiben la precipitación de surfactantes observados en sistemas de alta salinidad. Por lo tanto, la

inyección de salmueras de baja salinidad, posiblemente, favorece la generación de surfactantes y a su vez la recuperación de crudo (Jackson et al., 2016).

2.3.4 Expansión de la doble capa eléctrica

Ligthelm también reportó que la expansión de la doble capa eléctrica (DLE) en la interfase roca-salmuera era producto de la inyección de salmueras de baja concentración y que este podría ser considerado un mecanismo de acción que mejora la obtención de hidrocarburos. En un estado de baja salinidad, el espesor de la sección difusa de la doble capa incrementa con la disminución de la fuerza iónica (ver **Figura 5**). En cuanto al potencial zeta, que es una medida del potencial eléctrico del plano de corte donde las cargas eléctricas son móviles, también aumenta (en magnitud) al disminuir la fuerza iónica (Ligthelm et al., 2009)(Glover & Jackson, 2010).

La fuerza iónica de un electrolito está relacionada con la concentración y la valencia mediante la siguiente expresión (ver **Ecuación 2**):

Ecuación 2.

$$I = \frac{1}{2} \sum_j C_j Z_j^2$$

Las variables C y Z representan la concentración y la valencia de las especies iónicas j , respectivamente. A baja concentración ($<0.1M$), el espesor de la doble capa (medido por la longitud de Debye) está relacionado con la fuerza iónica de acuerdo con la :

Ecuación 3:

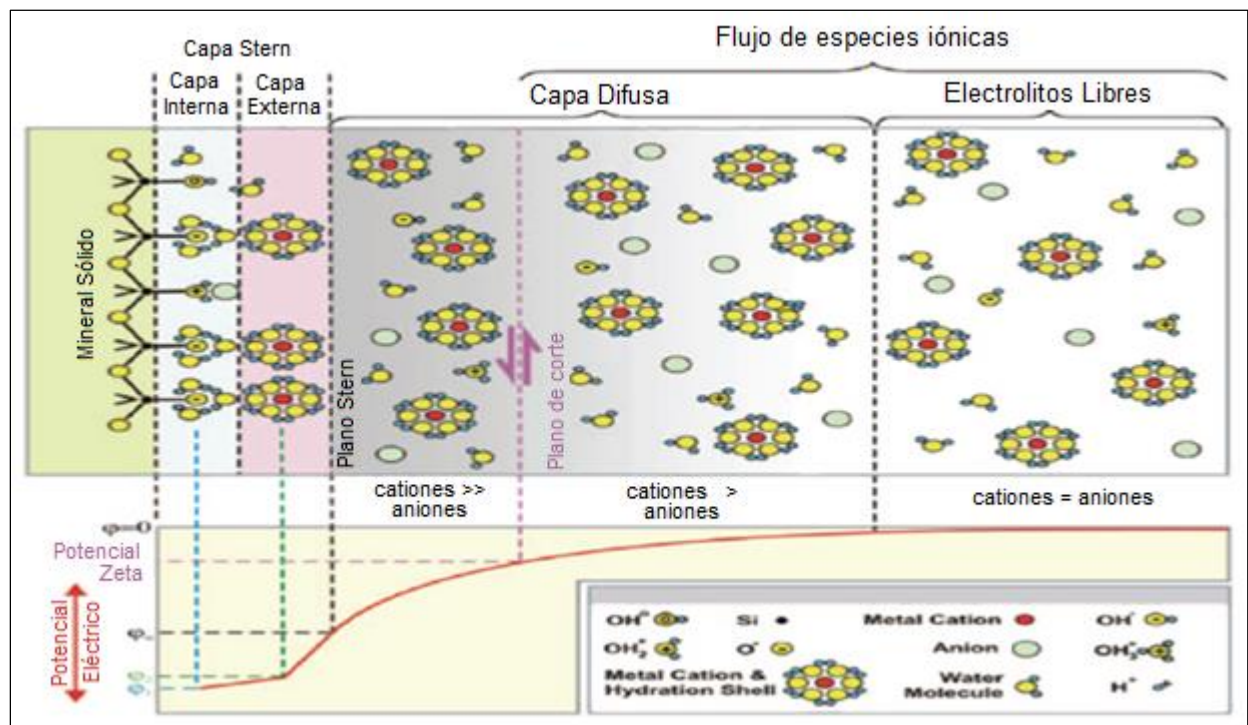
Ecuación 3.

$$\lambda = \left[\frac{\varepsilon k_B T}{1000 e^2 N_A I} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Las constantes ϵ , K_B , N_A y e corresponden a la permitividad del medio, la constante de Boltzmann, el número de Avogadro y la carga del electrón, respectivamente. T , corresponde a la temperatura del sistema e I a la fuerza iónica (Jackson et al., 2016).

Figura 5.

Esquema propuesto para la distribución de carga en la interfase mineral de cuarzo-salmuera.



Nota. Esta imagen corresponde a la representación de la doble capa eléctrica de Glover & Jackson (2010). A medida que los electrolitos se alejan de la superficie del mineral, el potencial zeta tiende a cero, los iones no experimentan atracción eléctrica y se encuentran en libre movimiento. Por el contrario, cuando se sienten atraídos eléctricamente y se acercan al mineral pierden movilidad, hasta el punto en que se pueden adsorber sobre la superficie de la roca, el potencial zeta variará de acuerdo al grado de solvatación de los iones.

Ligthelm argumentó que la inyección de salmuera de baja salinidad causa que la doble capa eléctrica se expanda (Ecuación 3), resultando en el incremento de la repulsión electrostática entre la superficie cargada y los componentes polares del crudo adsorbidos. Cuando esta repulsión excede las fuerzas de enlace o unión, los componentes del crudo se desorben brindando mayor área superficial preferente hacia la mojabilidad al agua, lo que explicaría el incremento del recobro de crudo (Ligthelm et al., 2009). Si se reduce aún más la concentración de la salmuera de inyección, es posible que se presenten desprendimientos de finos y daño a la formación (taponamiento y reducción de la permeabilidad del medio poroso) (Jackson et al., 2016).

2.3.5 Intercambio iónico multi-componente

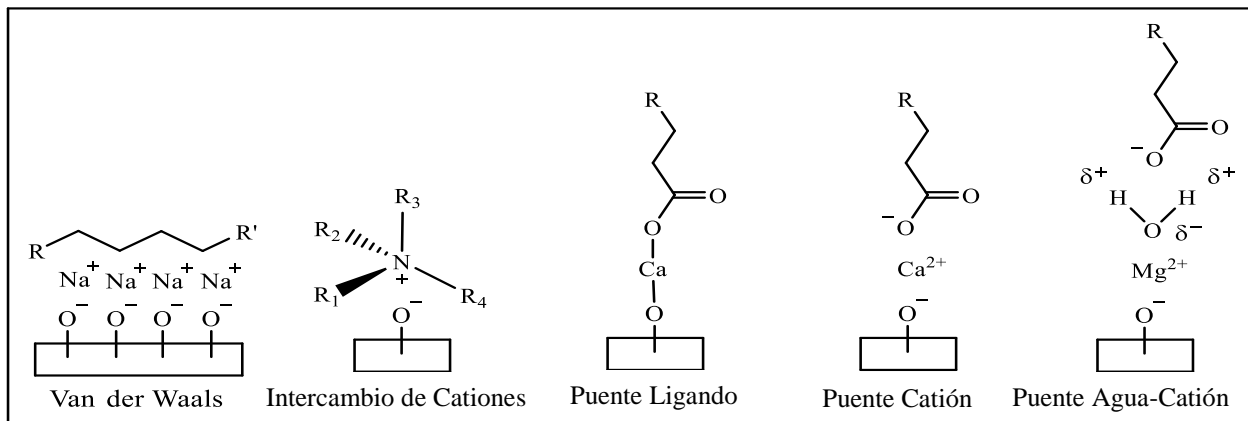
Debido a las diferentes afinidades de los iones sobre las superficies de roca, los resultados del intercambio iónico multi-componente pueden ser variados y corresponden a tener iones multivalentes fuertemente adsorbidos sobre la superficie del mineral hasta que la roca se encuentre completamente saturada. Los respectivos iones se encuentran interaccionando, ya sea electrostáticamente o mediante la formación de un enlace, con los componentes polares del crudo (resinas y asfaltenos) formando complejos órgano-metálicos y promoviendo un estado preferente hacia la mojabilidad al crudo (ver **Figura 6**). Algunos componentes orgánicos polares pueden ser adsorbidos directamente sobre la superficie de la arcilla desplazando, de esta manera, otros iones más lábiles presentes en la roca, en este caso también se favorece la mojabilidad al crudo en el sistema COBR (Sheng, 2014).

Lager y su equipo propusieron que durante la inyección de salmueras de baja salinidad, es posible que ocurra MIE, de tal manera que se remuevan compuestos orgánicos polares y complejos

organometálicos de la superficie y sean reemplazados, a su vez, por cationes no complejos como iones monovalentes para mantener el balance en la carga de la superficie (Lager et al., 2008). La desorción de compuestos polares desde la arcilla conlleva alteración de la mojabilidad del sistema, hacia un estado hidrofílico, obteniendo incremento en el EOR (Collins et al., 2018).

Figura 6.

Posibles interacciones entre los componentes polares del crudo y la superficie de arcillas.



Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Lager et al (2008). Los grupos funcionales R hacen referencia a componentes alifáticos y/o polares presentes en mezclas complejas de hidrocarburos.

2.4 Antecedentes

A continuación, se detallan algunos de los estudios más relevantes en torno a LSWI en rocas de tipo arenisca, bajo condiciones de alteración de la mojabilidad, a través de diseños experimentales que contemplaban la caracterización de los componentes individuales del sistema, medición del ángulo de contacto de la gota cautiva de crudo, determinación del potencial zeta de la interfase roca-salmuera y ensayos de desplazamiento a nivel de laboratorio.

Yang y su equipo investigaron cómo la mojabilidad se ve afectada por la presencia de iones divalentes a través de experimentos de desplazamiento y medición del potencial zeta. Los resultados proporcionaron una mejor comprensión sobre los mecanismos subyacentes en la inyección de LSWI.

Se emplearon 4 núcleos de roca de Berea con una porosidad aproximada del 21%, permeabilidad de 85 mD y contenido promedio de areniscas del 90% de cuarzo, 4% de caolinita, 3% de ortoclasa y 3% de illita. El crudo seleccionado para saturar las rocas estaba compuesto por un 1.9% de asfaltenos y un 45.5% de saturados. Las salmueras de evaluación contenían CaCl_2 o NaCl a fuerzas iónicas constantes en un rango de 0.027 a 0.676. La primera parte del ensayo consistió en la imbibición de la roca con cada una de las salmueras (25000-39500 ppm) a 60°C para simular el estado inicial de mojabilidad de la roca, en presencia de agua de formación a alta salinidad. Luego, en un equipo de desplazamiento se realizó la saturación de la roca con crudo a una velocidad de inyección de 4mL/h a presión constante durante dos semanas. Finalmente, fueron inyectadas las formulaciones (salmueras individuales de baja concentración de CaCl_2 y NaCl), de los efluentes colectados fue posible determinar gravimétricamente el porcentaje de recobro de crudo (Yang et al., 2016).

Los resultados de los ensayos de desplazamiento mostraron que la mojabilidad inicial del núcleo de roca fue controlado de forma predominante por la concentración inicial de Ca^{2+} en lugar de Na^+ en la salmuera. La concentración de NaCl en la salmuera de inyección tuvo un efecto mínimo sobre la mojabilidad inicial. Además, los autores observaron que reducir la salinidad con la que era saturada la roca influyó en el incremento de recuperación de crudo cuando se empleaba salmuera que contenía CaCl_2 , sin embargo, el efecto fue contrario al emplear salmuera de NaCl .

El estudio de las interacciones de los cationes con el crudo y la superficie de la roca se realizó mediante la medición del potencial zeta a través de la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS), al emplear mezclas (tipo suspensión) de roca de Berea triturada en las salmueras de inyección (crudo/salmuera 1:100) a 60°C. Los resultados mostraron que a medida que incrementaba la concentración de cationes el potencial también incrementaba (valores cada vez más cercanos a cero), para la salmuera de 25000 ppm de CaCl₂ el potencial fue de aproximadamente 0 mV, mientras que para la salmuera de 39500 ppm de NaCl se obtuvo una medición de -5mV. El blanco del ensayo fue realizado reemplazando las salmueras por agua desionizada, mostrando un valor de potencial de -60mV, coherente con la carga negativa superficial del cuarzo (Yang et al., 2016).

Los autores concluyeron que a medida que incrementa la concentración de iones mono y divalentes de Na⁺ y Ca²⁺, es posible observar que la superficie del mineral tiende a ser electrostáticamente más positiva, debido a la adsorción de los cationes sobre el cuarzo, cuando disminuye la concentración de iones se restablece la carga residual negativa propia de dicho mineral. De esta manera se va afectando la forma en la que los grupos carboxilatos presentes en el crudo se pueden adherir a la roca mediante la formación de puentes de calcio y/o interacciones electrostáticas intermoleculares (Lager et al., 2008), modificando la mojabilidad de la roca (ver **Figura 6**).

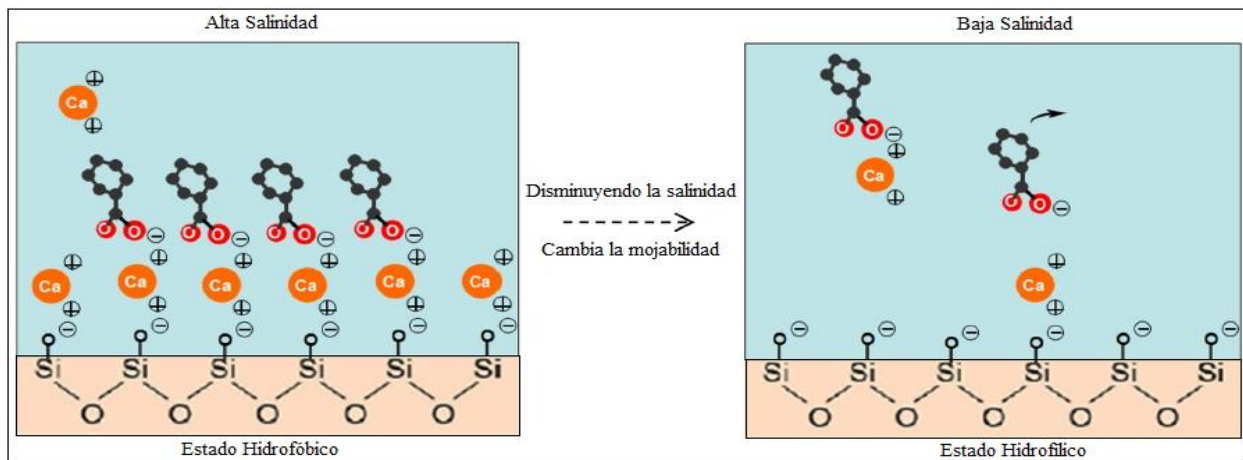
El efecto de los iones calcio sobre la superficie del mineral es más estable, reduciendo las fuerzas de repulsión entre el crudo y el cuarzo, favoreciendo la mojabilidad hacia el crudo (DLE estrecha), pero cuando la concentración de Ca²⁺ disminuye, las fuerzas de repulsión aumentan (expansión DLE) y la mojabilidad de la roca cambia hacia un estado preferente al agua,

favoreciendo el incremento en el recobro de crudo (Yang et al., 2016) tal como se muestra en la

Figura 7.

Figura 7.

Modelo esquemático para la adsorción y desorción de componentes polares del crudo.



Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Yang et al (2016). El incremento en la repulsión electrostática entre el crudo y la roca, debido a la disminución de la concentración de iones calcio, ocasiona la expansión de la doble capa eléctrica de la interfase, de tal manera que el sistema presenta un estado preferente hacia la mojabilidad al agua.

Otro estudio interesante fue el realizado por Nasralla y colaboradores, quienes realizaron experimentos de desplazamiento forzado en 8 núcleos de roca de arenisca, empleando como formulaciones de inyección agua desionizada y tres diferentes salmueras con salinidades que iban desde 5400 ppm (agua de acuífero de baja salinidad), pasando por 50000 (agua de mar) hasta 174000 ppm (agua de formación), abarcando así un amplio margen de salinidad para yacimientos del medio oriente. El contenido mineralógico de las rocas era principalmente cuarzo 86% y caolinita 5%. Todos los experimentos se realizaron a 100°C en núcleos rocosos de Berea de 5 a 6

pulgadas de largo con intervalos de permeabilidad entre 67 y 95 mD y porosidad promedio de 18%; se emplearon dos crudos con diferentes viscosidades, el primero con 7.21 cP (A) y el segundo con 20.4 cP (B).

En el diseño experimental las Bereas fueron secadas, pesadas y saturadas al vacío, con agua de formación (174000 ppm), se calculó gravimétricamente la porosidad de la roca (peso antes y después de la saturación del volumen del medio poroso con la salmuera). Se procedió con el envejecimiento de las Bereas a través de inyección continua de crudo, en un equipo de desplazamiento coreflooding, hasta que el núcleo dejara de producir salmuera e indicando que la saturación irreducible de agua había sido alcanzada (saturación completa de crudo). Se mantuvieron los núcleos sellados herméticamente durante 30 días a 100°C (Nasralla et al., 2011).

Luego se realizó la inyección de las salmueras de evaluación a diferentes velocidades de flujo (0.5, 1, 2 y 4 cm³/min) a 500 psi. Los efluentes fueron colectados y analizados a través de un equipo de plasma de acoplamiento inductivo ensamblado a un espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES) con el fin de medir la concentración de iones Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺.

Los resultados mostraron que el agua desionizada realizó el mayor recobro secundario de crudo en todas las rocas (70-85%), el análisis del efluente expuso concentraciones de algunos cationes que fueron arrastrados desde la roca. En comparación con las formulaciones de agua de mar y agua de formación, no hubo diferencias significativas durante el recobro. El agua del acuífero (5000 ppm) mostró una mayor recuperación de crudo en concordancia al efecto de baja salinidad (LSE); en uno de los experimentos cuando se inyectó dicha salmuera, se observó un incremento en la presión, que fue explicado por la migración de finos que pueden bloquear las

gargantas de poro y mejorar hasta cierto punto la obtención de crudo, también es posible que generen daño a la formación rocosa (Nasralla et al., 2011).

También se encontró que en uno de los efluentes (agua desionizada inyectada en berea saturada inicialmente con agua de formación) las concentraciones de cationes calcio y magnesio se estabilizaron luego de la inyección de 4 PV (volúmenes porosos) y fueron 100 y 25 mg/L respectivamente, a diferencia del sodio que alcanzó los 200 mg/L luego de 8 PV. La disminución de dicho contenido iónico de la superficie de la roca, sugiere intercambio catiónico y la liberación de grupos carboxilatos, provenientes de los ácidos nafténicos del crudo; de tal manera que, incrementan las fuerzas de repulsión con la superficie del cuarzo (carga neta negativa) teniendo como resultado la alteración de la mojabilidad, ahora preferentemente hacia el agua (Nasralla et al., 2011).

Por otro lado, Mohamed y Alvarado de la universidad de Wyoming realizaron un estudio que incluía la medición de ángulos de contacto, potencial zeta y tensión interfacial en una serie de experimentos de desplazamiento, buscando relacionar dichas propiedades fisicoquímicas con el efecto macroscópico del incremento en la recuperación de crudo usando LSWI. La caracterización de la Berea se realizó a través de la técnica de difracción de rayos X (DRX) arrojando como resultado un contenido del 81% de cuarzo, 6.3% caolinita, 5% de feldespatos (ortoclasa, albita y anortita) y 1.5% de ilita (Mohamed & Alvarado, 2017).

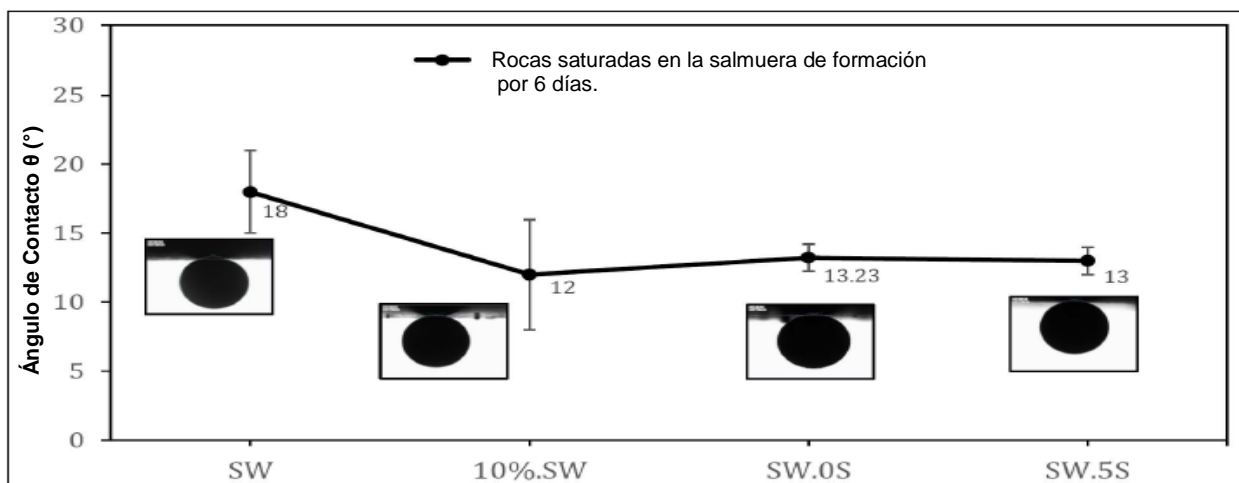
El crudo fue obtenido de un yacimiento arenoso de Wyoming previamente centrifugado a 7500 rpm por 5 h y filtrado (diámetro de poro de 11 μ m) para remover partículas sólidas de sedimentos. La viscosidad era de 136.56 cP, densidad de 0.921 g/cm³ y contenido de asfaltenos

del 9.3%. Se empleó como formulaciones de inyección agua de mar (TDS 35.190 ppm) y diluciones de esta (TDS 33.200, 29.670, 18.095 y 5.460 ppm).

La determinación de los ángulos de contacto y tensiones interfaciales se realizaron a través de un tensiómetro óptico OCA 25 (Data Physics), mediante las técnicas de gota cautiva y gota pendiente respectivamente. Cada una de las muestras de roca fueron saturadas con diluciones de agua de mar durante un periodo de 6 días al vacío (periodo de imbibición espontánea). Los ángulos de contacto medidos fueron entre 12 y 18° (el sistema estaba constituido por la roca en el portamuestra, las formulaciones individuales llenando la cubeta y gotas de crudo depositadas en la roca) mostrando una fuerte mojabilidad hacia el agua (ver **Figura 8**).

Figura 8.

Ángulo de contacto de la gota de crudo medido en rocas de Berea saturadas con salmueras.



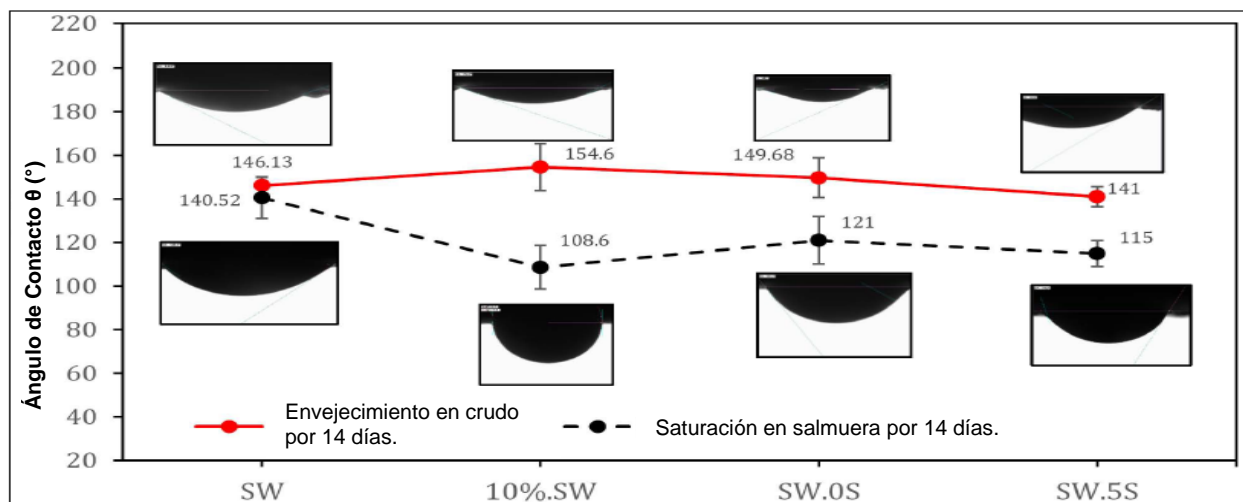
Nota. Esta imagen corresponde a resultados de ángulos de contacto realizados por Mohamed & Alvarado (2017).

Después las rocas saturadas con las formulaciones fueron sumergidas en el crudo durante 14 días a 80°C (periodo de envejecimiento). Nuevamente se realizó las mediciones de ángulo de

contacto bajo las mismas condiciones del sistema, observando esta vez ángulos que oscilaban entre 141 y 154° lo cual indica una fuerte mojabilidad hacia el crudo. Finalmente, las muestras rocosas fueron sumergidas en las mismas diluciones de agua de mar durante 24 h y se volvió a medir el ángulo de contacto mostrando esta vez una disminución en grados (115-108°) para todas las diluciones. Esto quiere decir que las formulaciones alteraron la mojabilidad del sistema, desde una mojabilidad prefente al crudo hacia una mojabilidad neutra. La formulación que mostró un mejor desempeño fue la de menor contenido iónico (5.460 ppm), esto se debe a que en dicho ensayo se determinó el menor ángulo de contacto que fue de 108.6° (Mohamed & Alvarado, 2017) (ver **Figura 9**).

Figura 9.

Ángulo de contacto de la gota de crudo medido en rocas de Berea saturadas con crudo.



Nota. Esta imagen corresponde a resultados de ángulos de contacto realizados por Mohamed & Alvarado (2017).

Los resultados de la tensión interfacial del crudo mostraron un comportamiento similar para las diluciones de agua de mar con valores que oscilan entre 15 y 25 mN/m luego de un periodo de estabilización de 5 h, sin embargo, no se observó una tendencia significativa de la IFT al disminuir el contenido salino del medio o al incrementar la concentración de iones sulfato. Para los ensayos de determinación de potencial zeta se trituro las muestras de Bereas hasta obtener material particulado entre 0.170-0.355 mm de diámetro y se adicionó 10 mg de polvo a 35 mL de las diluciones de agua de mar. Se empleo como blanco de medición agua desionizada y se registró un potencial de -28.5 mV, para la formulación de 5.460 ppm se observó un potencial de -20.19 mV, dichos valores están relacionados con el bajo contenido catiónico que se puede adsorber sobre el mineral de cuarzo (carga neta negativa), sin embargo, en el resto de formulaciones se obtuvieron valores en el intervalo de -2.53 (agua de mar 35.190 ppm) hasta los -7.88 mV (dilución 29.670 ppm), valores que concuerdan con la solvatación de cationes mono y divalentes sobre la superficie de la Berea, pero incluyendo también el efecto de las interacciones electroestáticas de los iones sulfatos (Mohamed & Alvarado, 2017).

Al analizar la energía potencial de las interacciones entre las interfaces cargadas roca/salmuera y crudo/salmuera se puede estimar un valor del grado de las fuerzas de repulsión. Al incrementar las fuerzas de repulsión se obtiene como resultado la alteración de mojabilidad desde estados preferentes al crudo hacia el agua (o intermedios), por tal motivo, se corroboró una relación entre la disminución del ángulo de contacto empleando la salmuera de 5.460 ppm y la medida de potencial de -20.19 mV, ya que al incrementar las repulsiones electrostáticas entre los componentes polares (tipo carboxilatos) y la superficies de la roca (cuarzo), se obtiene un incremento en el recobro mejorado de crudo (54.6%) (Mohamed & Alvarado, 2017).

Al-Saedi y compañía concluyeron de su estudio que, al determinar el ángulo de contacto (técnica de gota cautiva) en 7 núcleos de Berea (95% cuarzo y 5% caolinita) previamente saturados con salmueras que contenían iones divalentes de calcio, magnesio o una mezcla de ambos (0-178 mM) y empleando crudo con una viscosidad de 14 cP (20°C) y densidad de 0.815 g/cm³, se presentó una mayor alteración de la mojabilidad cuando el catión Mg²⁺ estaba en mayor proporción (CA 80-100°) en el medio que cuando estaba el Ca²⁺. En ausencia de cationes divalentes en el agua de formación (usado como medio en la celda) el ángulo de contacto, medido en los núcleos presaturados (antes del envejecimiento con crudo) con salmuera que contenía elevada concentración de calcio, indicó que la roca presentó un estado preferente hacia la mojabilidad por agua (65°) debido a LSWI (Al-Saedi et al., 2019).

Los cationes divalentes en el agua de formación (estado inicial de la roca), hasta cierto punto, son esenciales para el incremento del recobro de crudo. La ausencia de cationes Ca²⁺ y Mg²⁺ en el agua de inyección mostró un efecto más pronunciado en el EOR que cuando se usó formulaciones con el doble contenido catiónico (ppm). Los cationes divalentes podrían tener un efecto directo sobre la mojabilidad inicial de la roca y el Mg²⁺ fue mucho más efectivo, en la recuperación de petróleo, que el Ca²⁺ incluso a concentraciones relativamente más altas (Al-Saedi et al., 2019).

Romero y colaboradores realizaron ensayos de desplazamiento forzado en los cuales evaluaron un sistema de tres componentes: 1. crudo (33.5 API) obtenido del yacimiento Raven Creek (Wyoming), con un contenido de 80.2% de saturados, 15.8% de aromáticos, 2.6% de resinas y 1.4% de asfaltenos. 2. roca de berea (8 en total) compuesta principalmente por cuarzo y trazas de feldespatos, cementos a base de carbonatos y arcillas. 3. Agua sintética de formación con un

contenido de 29.803 g/L NaCl, 2.789 g/L CaCl₂·2H₂O, 5.903 g/L Na₂SO₄, 0.841 g/L MgSO₄ y 0.100 g/L NaN₃ (Romero et al., 2013).

Los autores concluyeron que después de emplear salmuera sintética (primera fase de inyección) y una dilución de esta (1%v), como fase de inyección, se observó un incremento de presión acompañado de un incremento en el pH colectado en el efluente, esto se debe principalmente a la reducción de permeabilidad causada por la migración de partículas finas de la roca por LSE, cambiando las propiedades del flujo a través del núcleo (daños a la formación rocosa). El incremento en el pH se debe a las interacciones fluido/roca, principalmente, a la disolución de minerales de tipo carbonatos en respuesta al desequilibrio producido por la baja salinidad de la formulación de inyección.

Los resultados en el proceso de desplazamiento, mostraron que en ambos casos en los que hubo o no disminución de la permeabilidad de la roca (obstrucción de la roca por partículas de arcillas) se obtuvo un incremento en el porcentaje de recuperación de crudo del 9.5% y 8.8% respectivamente tras inyectar 2-3 volúmenes porosos de formulación de baja salinidad (segunda fase de inyección), lo que permite deducir que la migración de finos no es un mecanismo predominante durante EOR (Romero et al., 2013).

Asland y su equipo de investigadores realizaron un estudio en que evaluaban cambios en la mojabilidad de 3 tipos de superficies suavizadas de moscovita-mica, cuarzo y calcita al emplear diluciones de salmueras de NaCl y MgCl₂ (0 y 3M) y dos crudos obtenidos de yacimientos de la compañía Chevron (California), el primer crudo era proveniente de una formación de areniscas (21.4 API, contenido de resinas del 36.8% y TBN del 5.60 mg KOH/g de crudo), mientras que el segundo era proveniente de una formación de carbonatos (30.6 API, contenido de resinas del

15.9% y BN del 1.14 mg KOH/g de crudo), ambos crudos tenían en común el contenido promedio de asfaltenos y de AN correspondientes a 2.7% y 0.2 mg KOH/g de crudo respectivamente (Aslan et al., 2016).

De los resultados obtenidos concluyeron que la salmuera de NaCl (baja concentración) presentó la mayor tendencia hacia la mojabilidad preferente al agua con los valores más bajos de ángulo de contacto entre 10-20° para ambos crudos (máximo CA en crudo 1 fue de 35-40° y en crudo 2 fue 45-50°) sobre los tres sustratos evaluados, a medida que la concentración de NaCl incrementaba también lo hacía el CA.

Por otro lado, la salmuera de MgCl₂ mostró una tendencia de incremento en el ángulo de contacto hacia la mojabilidad mixta del sistema cuando la concentración era aproximadamente de 1M en las superficies de mica-moscovita y cuarzo, el máximo ángulo medido fue para la concentración de 0.01M con un valor de 155° mostrando una fuerte mojabilidad hacia el crudo en la superficie de calcita, sin embargo, una vez alcanzados los máximos de CA (punto de inflexión) y la concentración incrementaba, la mojabilidad se restablecía hacia la preferencia al agua (Aslan et al., 2016).

Es por ello que el campo de investigación en LSWI constituye uno de los más prometedores en la industria petrolera, ya que a través del estudio de los componentes individuales del yacimiento, las propiedades fisicoquímicas de la interfase COBR, los mecanismos asociados al efecto de la baja salinidad, en especial de la alteración de la mojabilidad y la expansión de la doble capa eléctrica, es posible conocer el comportamiento del sistema a nivel experimental y tratar de predecir aspectos claves a nivel técnico y operativo en la producción del crudo en su etapa terciaria.

3. Materiales y Métodos

3.1 Caracterización del sistema COBR

La metodología planteada en este proyecto comenzó con la etapa de caracterización del sistema de yacimiento. Este consta de tres fases: crudo, agua de formación y roca. Este conjunto de elementos se encuentra en un determinado equilibrio termodinámico bajo el subsuelo y estudiar sus propiedades fisicoquímicas de forma global presenta un problema de gran complejidad. Se hizo uso de diferentes frentes analíticos con el fin de obtener la mayor cantidad posible de sus propiedades fisicoquímicas y tener un punto de partida en el entendimiento del mismo.

3.1.1 Crudo

Se empleó una muestra de crudo obtenida de un yacimiento colombiano. En la **Tabla 1** se resumió algunas propiedades fisicoquímicas determinadas mediante diferentes técnicas analíticas. El crudo de interés presentó una salinidad de 55.78 lb/1000 bbl, número ácido de 0.210 mgKOH/g de muestra y contenido de número básico del 0.058 %masa. En el ensayo SARA se encontró 3.240% de asfaltenos y el 96.76% restante para el contenido de maltenos. El crudo fue clasificado como *medio* debido su gravedad específica de (Lluch, 2011). En la **Figura 10** y **Figura 11** se mostró el contenido de metales (ASTM D7691, 2016) y la distribución de hidrocarburos en función del número de carbonos (ASTM D5863, 2022), respectivamente. Se observó principalmente sodio (112,2 ppm), calcio (26.31 ppm), níquel (24.87 ppm) y magnesio (16.30 ppm). El intervalo de concentración para las principales fracciones de hidrocarburos *n*-C15 y *n*-C29 (*n*-alcanos con 15 y 29 número de carbonos) fue entre 2000 y 4000 ppm.

Tabla 1.

Propiedades fisicoquímicas y caracterización del crudo.

Parámetro	Crudo	Unidades	Método
Temperatura de yacimiento	60.00	°C	-
Viscosidad (60.00°C)	10.50	cP	(ASTM D7945, 2021)
Densidad (60.00°C)	0.878	g/mL	(ASTM D5002, 2022)
Densidad (15.00°C)	0.908		
Gravedad especifica (15.00°C)	24.20	°API	
Número ácido	0.210	mgKOH/g de muestra	(ASTM D974, 2021)
Nitrógeno básico	0.058	% masa	-
Salinidad	55.78	lb/1000 bbl	(ASTM D3230, 2019)
Contenido de saturados	41.94	% peso	(ASTM D4124, 2009)
Contenido de aromáticos	30.85		
Contenido de resinas	22.72		
Contenido de asfaltenos	4.490		
Contenido de azufre	0.404		
Contenido de carbono	86.70		
Contenido de hidrógeno	12.56		
Contenido de nitrógeno	0.208		

Figura 10.

Contenido de metales en la muestra de crudo.

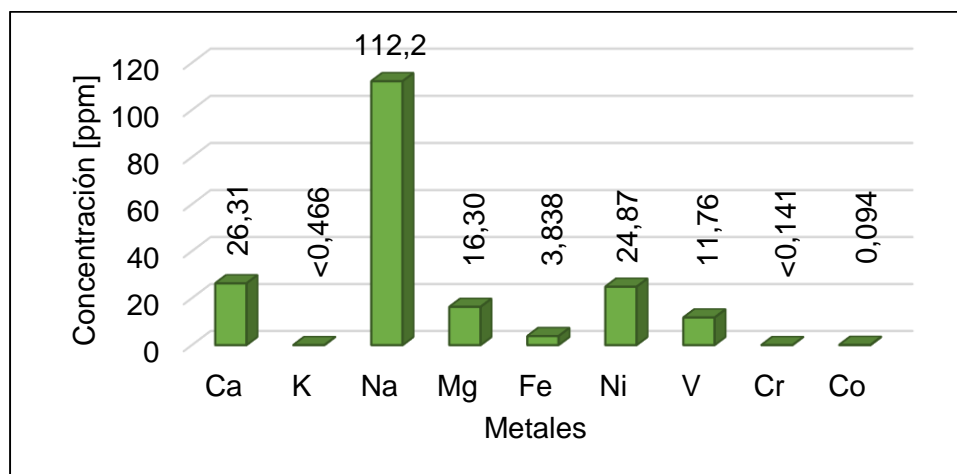
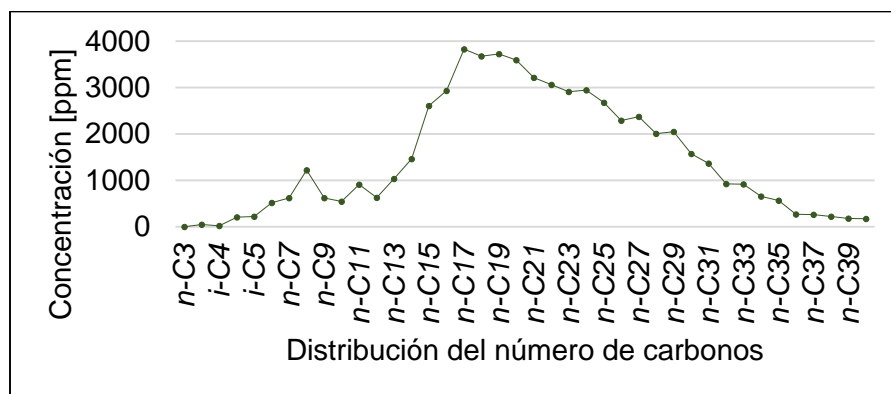


Figura 11.

Fracciones de hidrocarburos presentes en el crudo.



3.1.2 Salmueras

Se escogió una muestra de agua de formación natural de un yacimiento colombiano. En la **Tabla 2** se consignó algunos parámetros relevantes en la caracterización fisicoquímica de la salmuera. La concentración de la salmuera fue de 10764 ppm (sólidos disueltos totales) y presentó una conductividad de 13.5 mS/cm. En cuanto al contenido de iones se encontró principalmente 3297.4 ppm de Na^+ , 370.62 de Ca^{2+} y 5366.2 ppm de iones cloruro.

Tabla 2.

Caracterización fisicoquímica del agua de formación natural.

Parámetro	Agua de Formación	Unidades	Método
Na^+	3297.4	ppm	(SMWW 3111-B, 2017)
K^+	81.132		
Ca^{2+}	370.62		
Mg^{2+}	61.408		
Ba^{2+}	36.554		
Sr^{2+}	23.255		
Fe^{2+}	1.7600		

$(\text{HCO}_3)^{1-}$	1521.2		(SMWW 2320-B, 2017)
$(\text{SO}_4)^{2-}$	4.0000		(SMWW 4500[(SO4)2-]-E, 2017)
$(\text{Cl})^{1-}$	5366.2		(SMWW 4500 [Cl ⁻]-B, 2017)
TDS	10764		-
Fuerza Iónica	0.1857	-	-
pH	7.25 (24.0°C)	-	(SMWW 4500 [H ⁺]-B, 2017)
Conductividad	13.5	mS/cm	(SMWW 2510-B, 2017)

Las salmueras empleadas en esta investigación fueron de tipo sintéticas (ver **Tabla 3**). Estas fueron preparadas con:(a) sales de cloruros y sulfatos *grado reactivo* (99.5-99.9% pureza), marca Merck EMSURE® y (b) agua desionizada (tipo milliQ, conductividad menor a 0.055 µS/cm) filtrada con membrana de 30 mm de fibra de vidrio 0.22 µm (SMWW 1080-C, 2017)(ASTM D1193, 2006).

En la **Tabla 3** se compiló la composición iónica de las salmueras sintéticas FW, 1c-12c, 1s-10s y DW. La salmuera FW se diseñó de acuerdo con la caracterización del agua natural de formación (ver **Tabla 2**). Se conservó constante la concentración de iones calcio, magnesio y potasio. Se ajustó el contenido iónico restante con cloruro de sodio hasta completar la concentración objetivo de 10764 ppm (TDS) y que la fuerza iónica (ver **Ecuación 2**) fuera la misma para ambas salmueras (IS de 0.1857 para las salmueras sintética y natural).

Las salmueras 1c-12c contenían específicamente sales de cloruros para cationes de sodio, potasio, calcio y magnesio en concentraciones 1000, 3000 y 5000 ppm (TDS). Las salmueras restantes 1s-10s se prepararon bajo las mismas condiciones, pero utilizando sales de sulfatos. No

fue posible preparar las salmueras de 3000 y 5000 ppm de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ debido a su baja solubilidad en el medio acuoso. Se empleó agua desionizada como blanco de medición (DW).

Tabla 3.

Contenido iónico de las salmueras sintéticas FW, 1c-12c, 1s-10s y DW.

Codificación Salmuera	Descripción	Parámetro	Cantidad	Unidad
FW	Salmuera sintética del Agua de Formación	Na^+	3408.4	ppm
		K^+	81.132	
		Ca^{2+}	370.65	
		Mg^{2+}	61.409	
		$(\text{Cl})^{1-}$	6164.6	
		TDS	10086	
		IS	0.1857	
1c	Salmuera individual NaCl 1000 ppm	Na^+	393.37	ppm
		$(\text{Cl})^{1-}$	606.63	
		TDS	1000.0	
		IS	0.0171	
2c	Salmuera individual NaCl 3000 ppm	Na^+	1180.1	ppm
		$(\text{Cl})^{1-}$	1819.9	
		TDS	3000.0	
		IS	0.0513	
3c	Salmuera individual NaCl 5000 ppm	Na^+	1966.9	ppm
		$(\text{Cl})^{1-}$	3033.1	
		TDS	5000.0	
		IS	0.0856	
4c	Salmuera individual KCl 1000 ppm	K^+	524.45	ppm
		$(\text{Cl})^{1-}$	475.55	
		TDS	1000.0	
		IS	0.0134	
5c	Salmuera individual KCl 3000 ppm	K^+	1573.3	ppm
		$(\text{Cl})^{1-}$	1426.7	
		TDS	3000.0	
		IS	0.0402	

6c	Salmuera individual KCl 5000 ppm	K ⁺	2622.2	ppm
		(Cl) ¹⁻	2377.8	
		TDS	5000.0	
		IS	0.0671	
7c	Salmuera individual CaCl ₂ ·2H ₂ O 1000 ppm	Ca ²⁺	361.11	ppm
		(Cl) ¹⁻	638.88	
		TDS	1000.0	
		IS	0.0270	
8c	Salmuera individual CaCl ₂ ·2H ₂ O 3000 ppm	Ca ²⁺	1083.3	ppm
		(Cl) ¹⁻	1916.7	
		TDS	3000.0	
		IS	0.0811	
9c	Salmuera individual CaCl ₂ ·2H ₂ O 5000 ppm	Ca ²⁺	1805.6	ppm
		(Cl) ¹⁻	3194.4	
		TDS	5000.0	
		IS	0.1352	
10c	Salmuera individual MgCl ₂ ·6H ₂ O 1000 ppm	Mg ²⁺	255.28	ppm
		(Cl) ¹⁻	744.72	
		TDS	1000.0	
		IS	0.0315	
11c	Salmuera individual MgCl ₂ ·6H ₂ O 3000 ppm	Mg ²⁺	765.82	ppm
		(Cl) ¹⁻	2234.2	
		TDS	3000.0	
		IS	0.0945	
12c	Salmuera individual MgCl ₂ ·6H ₂ O 5000 ppm	Mg ²⁺	1276.4	ppm
		(Cl) ¹⁻	3723.6	
		TDS	5000.0	
		IS	0.1575	
1s	Salmuera individual Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 1000 ppm	Na ⁺	323.70	ppm
		(SO ₄) ²⁻	676.30	
		TDS	1000.0	
		IS	0.0211	
2s	Salmuera individual	Na ⁺	971.11	ppm
		(SO ₄) ²⁻	2028.9	
		TDS	3000.0	

	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 3000 ppm	IS	0.0634	-
3s	Salmuera individual Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 5000 ppm	Na ⁺	1618.5	ppm
		(SO ₄) ²⁻	3381.5	
		TDS	5000.0	
4s	Salmuera individual K ₂ SO ₄ 1000 ppm	IS	0.1056	-
		K ⁺	448.74	ppm
		(SO ₄) ²⁻	551.26	
		TDS	1000.0	
5s	Salmuera individual K ₂ SO ₄ 3000 ppm	IS	0.0172	
		K ⁺	1346.2	ppm
		(SO ₄) ²⁻	1653.8	
		TDS	3000.0	
6s	Salmuera individual K ₂ SO ₄ 5000 ppm	IS	0.0516	
		K ⁺	2243.7	ppm
		(SO ₄) ²⁻	2756.3	
		TDS	5000.0	
7s	Salmuera individual CaSO ₄ ·2H ₂ O 1000 ppm	IS	0.0861	
		Ca ²⁺	294.39	ppm
		(SO ₄) ²⁻	705.61	
		TDS	1000.0	
8s	Salmuera individual MgSO ₄ ·7H ₂ O 1000 ppm	IS	0.0294	
		Mg ²⁺	201.92	ppm
		(SO ₄) ²⁻	798.08	
		TDS	1000.0	
9s	Salmuera individual MgSO ₄ ·7H ₂ O 3000 ppm	IS	0.0332	
		Mg ²⁺	605.80	ppm
		(SO ₄) ²⁻	2394.2	
		TDS	3000.0	
10s	Salmuera individual MgSO ₄ ·7H ₂ O 5000 ppm	IS	0.0997	
		Mg ²⁺	1009.6	ppm
		(SO ₄) ²⁻	3990.4	
		TDS	5000.0	
DW	Blanco	Na ⁺	0.0000	

(Agua desionizada)	K^+	0.0000
	Ca^{2+}	0.0000
	Mg^{2+}	0.0000
	$(Cl)^{1-}$	0.0000
	$(SO_4)^{2-}$	0.0000
	TDS/IS	0.0000

Hasta el momento no existe un consenso operacional que establezca los parámetros de salinidad que se deben tener en cuenta para LSWI, ya que son específicos para cada sistema COBR; sin embargo, es común encontrar en la literatura que la concentración del agua de inyección (formulaciones salinas) debe ser menor al agua de formación del yacimiento, aproximadamente una dilución del 10% y/o relativamente cercanas a dicho valor (Katende & Sagala, 2019), en promedio intervalos de salinidad entre 1000 y 5000 ppm (Chavan et al., 2019). Por tal motivo, ese fue el criterio de selección del intervalo de salinidad escogido en este diseño experimental.

3.1.3 Roca

Se escogió una sección de berea proveniente de un yacimiento colombiano. La muestra fue caracterizada por las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos x. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 4**. La roca presentó un alto contenido de cuarzo (83%) y alrededor de un 14% de aluminosilicatos. Esto fue coherente con la determinación del contenido elemental de silicio y aluminio con valores de 90.1% y 6.93%, respectivamente. La roca fue clasificada de tipo arenisca debido al elevado contenido de cuarzo de grano muy fino (entre 2 y 0.062mm) y a la presencia de minerales arcillosos como la caolinita (9.00%) (Cornelis & Cornelius, 2018).

Tabla 4.

Caracterización mineralógica (DRX) y elemental (FRX) de la roca de berea.

Mineral	Fase Cristalina	Porcentaje [%peso]	Elemento	Porcentaje [%relativo]
Cuarzo	SiO ₂	83.0	Si	90.1
Feldespatos potásicos	Ortoclasa (Microclino) KAlSi ₃ O ₈	5.00	K	1.85
Plagioclasas	Albita NaAlSi ₃ O ₈			
Minerales arcillosos (Filosilicatos)	Caolinita Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	9.00	Al	6.93
	Otros	3.00	Otros	1.12
	Total	100	Total	100

Nota. En la categoría “otros” se encontraron trazas de material amorfo y posibles carbonatos/óxidos de hierro, calcio, magnesio y/o titanio.

3.2 Determinación del ángulo de contacto y potencial zeta

En esta sección se evaluó el potencial efecto que tienen determinados iones mono y divalentes en la alteración de la humectabilidad de la roca en un intervalo de fuerza iónica (IS) entre 0.0134 (salmuera 4c) y 0.1662 (salmuera 10s). Primero se realizó un tratamiento físico y previo a los componentes COBR (ver subsecciones **3.1.1 Crudo**, **3.1.2 Salmueras** y **3.1.3 Roca**) para retirar posibles impurezas e interferencias, garantizar la homogeneidad de las muestras e integridad de los ensayos. Luego, se hicieron mediciones del ángulo de contacto a través de diferentes estados de imbibición del medio poroso (berrea) (Rashid et al., 2015). Se empleó la técnica *captive drop* (gota cautiva) en un tensiómetro óptico OCA25L-PMC750 *Dataphysics* (Analizador del contorno de la gota de crudo).

Finalmente, se realizó la determinación del potencial zeta de las dispersiones roca de berea pulverizada en las salmueras de interés (Rayhani et al., 2020). Se empleó un equipo *Zetasizer Nano ZS* marca *Malvern* (técnica de dispersión de luz dinámica DLS). Y se intentó correlacionar posibles cambios en la humectabilidad del sistema de yacimiento con la expansión de la doble capa eléctrica de la interfase roca-crudo-salmuera (mecanismo DEL asociado con el incremento de crudo por LSWI) (Moosavi et al., 2019).

3.2.1 Pretratamiento de los componentes del sistema de yacimiento

Con ayuda de una cortadora de disco industrial se realizó el corte y dimensionado de la sección de berea en núcleos de roca (*plugs* cilíndricos de 3.8 cm de diámetro y altura de 7.0 cm), empleados en los ensayos *coreflooding* (ver apartado **4.2 Evaluación de la eficiencia de desplazamiento de crudo**) y en *slides* circulares más pequeñas de 3.8 cm de diámetro y 1.0 cm de espesor para las mediciones de ángulo de contacto (ver apartado **4.1 Estudio de humectabilidad**).

Las superficies de las rocas fueron suavizadas gracias a una pulidora manual y papel fino de carburo de silicio (tipo de grano comercial de 600 y 1200). Las bereas fueron inmersas en agua desionizada y sometidas a ultrasonido por intervalos de 15 minutos (t amb) para retirar material particulado remante. Las rocas fueron llevadas a un horno de calentamiento a 105°C durante 12h y almacenadas en recipientes herméticos dentro de un desecador.

Por otro lado, el crudo fue deshidratado por el método de centrifugación durante 4 horas (ASTM D4007, 2022). También se realizó la filtración de la muestra con membranas de nylon de 0.45 μm y se garantizó la remoción de sedimentos y demás material particulado (ASTM D4807, 2005). Se determinó el contenido de agua por el método de destilación y se repitió el mismo procedimiento

hasta obtener un porcentaje de agua inferior a 1 (ASTM D4006, 2022). El crudo obtenido fue almacenado en frascos ámbar con tapa a temperatura ambiente.

Finalmente, las salmueras sintéticas se prepararon máximo 1 semana antes de ser empleadas en los experimentos de CA y ZP. Dichas formulaciones fueron conservadas hasta 15 días en recipientes de vidrio *SCHOTT*.

3.2.2 Saturación del medio poroso y optimización de los parámetros de medición para CA

El procedimiento empleado para la evaluación de la humectabilidad del sistema roca-crudo-salmuera fue una adaptación de los protocolos reportados por Rashid y Aslan (Rashid et al., 2015)(Aslan et al., 2016). En la **Figura 12** se mostró la etapa 1 para determinar el ángulo de contacto inicial θ_i del sistema de yacimiento. Las piezas de berea se sumergieron en la salmuera sintética FW durante 3 días a 60°C (temperatura de yacimiento). Se hizo seguimiento gravimétrico a las rocas para garantizar la completa imbibición del medio poroso.

Figura 12.

Procedimiento para realizar la saturación del medio poroso con FW y medición de CA θ_i .



Nota. Figura de elaboración propia empleando elementos gráficos individuales de la página web Servier (Smart Servier Medical Art, 2020).

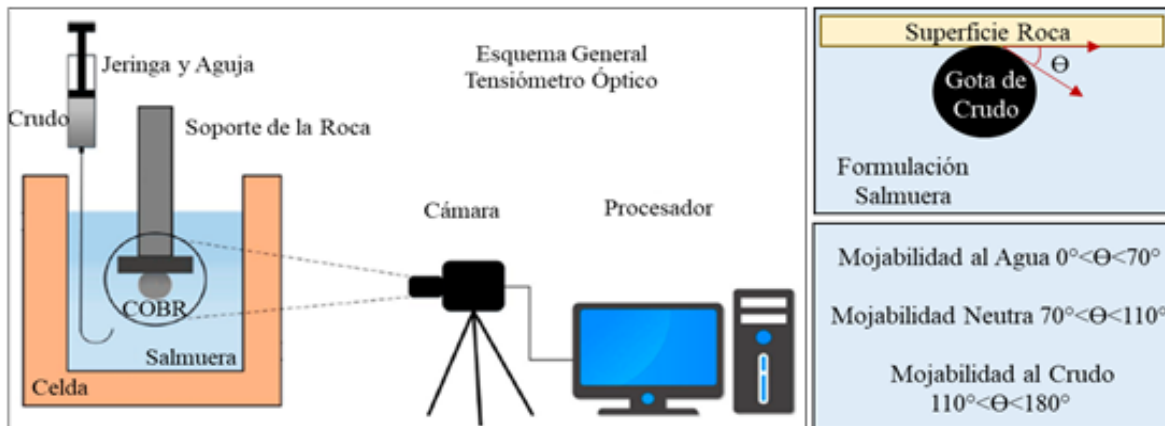
En este punto se realizó la optimización de las condiciones de medición para el ángulo de contacto, ya que dicho método es susceptible a: **a.** las propiedades intrínsecas de la superficie (mineralogía, porosidad, rugosidad, permeabilidad, irregularidades morfológicas, entre otras), **b.** el fluido a evaluar (contenido de agua del crudo, caracterización SARA, viscosidad, etc.), **c.** el medio de inmersión (composición química, salinidad, temperatura, densidad, entre otras) y **d.** condiciones operativas (iluminación, vibraciones, volumen de la gota, tiempo de estabilización del sistema, *zoom/enfoque*, *frames/resolución de imagen*, etc.) (Gandomkar & Rahimpour, 2017).

En este orden de ideas, la caracterización de los componentes individuales del sistema de yacimiento sirvió para establecer una línea base entre sus propiedades fisicoquímicas inherentes y la relación con las posibles interacciones fluido-fluido y fluido-roca objeto de este estudio. También se corroboró que el sistema COBR sí era apto para la aplicación de la técnica ABCW ya que cumplía con algunas de las condiciones de inyección previamente reportadas en la literatura: desplazamiento de crudos ligeros y medios, presencia de arcillas en rocas de areniscas principalmente y diferencial de salinidad entre el agua connata y la formulación de inyección) (Strand et al., 2016) (Chavan et al., 2019).

También se estableció condiciones constantes de *zoom* de 2.5x (número de veces), grados de iluminación a 30 (unidades adimensionales) y resolución de 70.96 *nominal rate per second (frame rate constant)*. Por otro lado, se tuvo en cuenta variables como el tiempo de estabilización y el volumen de la gota de crudo (Aslan et al., 2016)(Hua et al., 2016) en la validación del método. Se procedió a medir el ángulo de contacto en intervalos de tiempo y volumen de 0-36 horas y 2-20 μL , respectivamente. En la **Figura 13** se mostró el montaje empleado (Kakati & Sangwai, 2018) y la escala de humectabilidad empleada para el análisis de resultados (dos Santos et al., 2006).

Figura 13.

Montaje para medir el CA de la gota cautiva de crudo y la escala de humectabilidad.



Nota. Montaje requerido para medir el ángulo de contacto en el sistema crudo-salmuera-roca (COBR) empleando la técnica de la gota cautiva (derecha). Escala de humectabilidad y ampliación del ángulo θ (izquierda). Ambas imágenes corresponden a adaptaciones realizadas a los esquemas de Kakati & Sangwai (2018) y dos Santos et al (2006) respectivamente.

En la **Figura 14** se mostró la etapa 2 para determinar el estado de humectabilidad original θ_0 del sistema de yacimiento. Las piezas de berea, previamente saturadas con salmuera sintética FW, fueron inmersas en crudo durante 30 días a 60°C (temperatura de yacimiento). Se hizo seguimiento gravimétrico a las rocas para garantizar la completa imbibición del medio poroso con el aceite.

Figura 14.

Procedimiento para realizar la saturación del medio poroso con crudo y medición de CA θ_o .

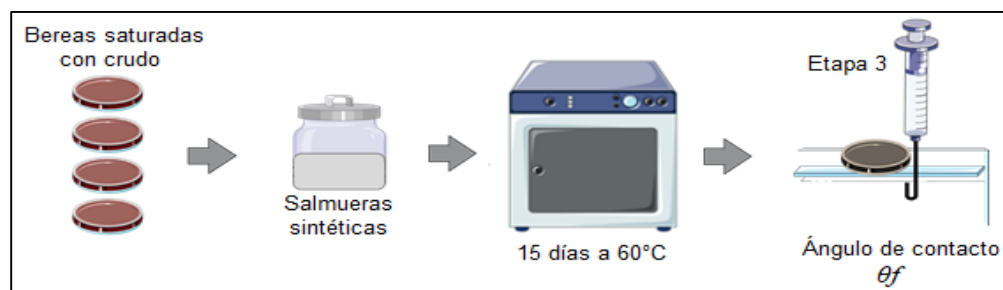


Nota. Figura de elaboración propia empleando elementos gráficos individuales de la página web Servier (Smart Servier Medical Art, 2020)

Finalmente, las rocas saturadas con crudo fueron sumergidas en las salmueras sintéticas de interés (ver subsección 3.1.2 *Salmueras*). El ensayo transcurrió durante 15 días a 60°C. Finalmente, se realizó la medición del ángulo de contacto para los sistemas: roca envejecida-formulaciones-crudo (ver **Figura 15**). Dicho valor correspondió al estado de humectabilidad final de la roca θ_f (Rashid et al., 2015).

Figura 15.

Procedimiento para realizar el envejecimiento del medio poroso con las salmueras sintéticas y medición de CA θ_f .



Nota. Figura de elaboración propia empleando elementos gráficos individuales de la página web Servier (Smart Servier Medical Art, 2020).

De acuerdo con la **Ecuación 4** se procedió a calcular el índice de alteración de la humectabilidad con los ángulos de contacto medidos hasta el momento (estados de humectabilidad inicial θ_i , original θ_o y final θ_f). El intervalo de medición de WAI se determinó entre 0 y 1 (variable adimensional). Cuando este valor se acercó a 1 indicó completa inversión de la humectabilidad del sistema, no obstante, cuando dicho índice tomó valores cercanos a 0 la humectabilidad no mostró cambios significativos asociados a LSE (Rayhani et al., 2020)

Ecuación 4.

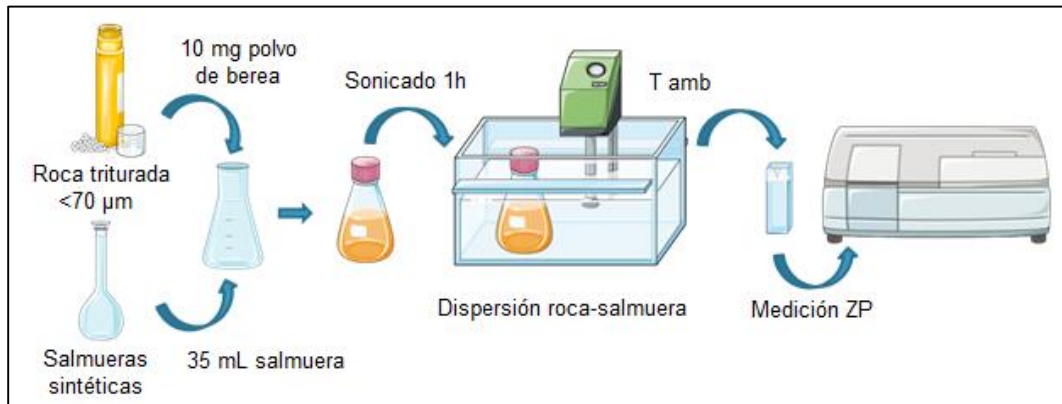
$$WAI = \frac{\theta_o - \theta_f}{\theta_o - \theta_i}$$

3.2.2 Medición del potencial zeta

Las bereas fueron trituradas por efecto mecánico y maceradas en un mortero de ágata. El polvo obtenido fue tamizado secuencialmente en mallas de diferentes diámetros hasta obtener material particulado de diámetro inferior a 70 μm . Las dispersiones salmuera-roca fueron preparadas al mezclar 10 mg de la roca pulverizada y 35 mL de la respectiva salmuera sintética (ver subsección **3.1.2 Salmueras**). El blanco de medición se preparó usando agua desionizada DW. Antes de la medición, las mezclas fueron llevadas a un baño de ultrasonido por 1 hora a temperatura ambiente para garantizar la completa dispersión de la roca en el medio acuoso. Se colectó el sobrenadante y se realizó la respectiva medición de potencial zeta (Rayhani et al., 2020)(Moosavi et al., 2019) como se muestra en la **Figura 16**.

Figura 16.

Procedimiento experimental para determinar el potencial zeta de la interfase roca-salmuera.



Nota. Figura de elaboración propia empleando elementos gráficos individuales de la página web Servier (Smart Servier Medical Art, 2020).

3.3 Ensayos de eficiencia de desplazamiento

Para determinar la acción de diferentes iones mono y divalentes en los ensayos fluido-roca sobre sistemas complejos de yacimiento, a condiciones cercanas a las reales, se propuso dos ensayos de evaluación vía desplazamientos de crudo (LB y DE). Éstos involucraron diferentes composiciones (sales de cloruros de calcio, magnesio y potasio) y concentraciones TDS (1000 y 2000 ppm) en las salmueras inyectadas (formulaciones ABCW). No fue posible evaluar formulaciones con iones sulfatos, ni concentraciones de 3000 y 5000 ppm debido a la complejidad, costos y duración de los ensayos (2 meses cada uno aproximadamente). Las pruebas fluido-roca realizadas en la subsección **3.2 Determinación del ángulo de contacto y potencial zeta** permitieron realizar el acotamiento de ensayos y evaluar únicamente los mejores candidatos iónicos. La justificación de esta selección de formulaciones se registró en el apartado **4.1 Estudio de humectabilidad**.

Los ensayos *coreflooding* se realizaron en un equipo de desplazamiento de núcleos marca *Multindustrial* empleando los mismos componentes del sistema COBR, a condiciones de presión (2000 psi) y temperatura (60°C) del yacimiento, simulando procesos secuenciales de inyección Smart Water-EOR. (Almeida da Costa et al., 2020)(Shehata & Nasr-El-din, 2017)(Nasralla & Nasr-El-Din, 2014).

3.3.1 Propiedades petrofísicas del medio poroso

Se usaron *plugs* de berea como matriz modelo mineralógica debido a su alto contenido de SiO₂, el principal mineral del que se componen las rocas en los yacimientos colombianos de tipo areniscas. La caracterización de la roca fue mostrada en la subsección **3.1.3 Roca** y sus propiedades petrofísicas se presentaron en la **Tabla 5**. Se preparó agua de formación sintética FW y se empleó según fue requerido durante la saturación del núcleo para evaluar el comportamiento e interacciones entre la roca y las salmueras (ver subsección **3.1.2 Salmueras**). La composición del crudo empleado se mostró en el apartado **3.1.1 Crudo**.

Tabla 5.

Propiedades petrofísicas de los núcleos de berea empleados en los ensayos Coreflooding.

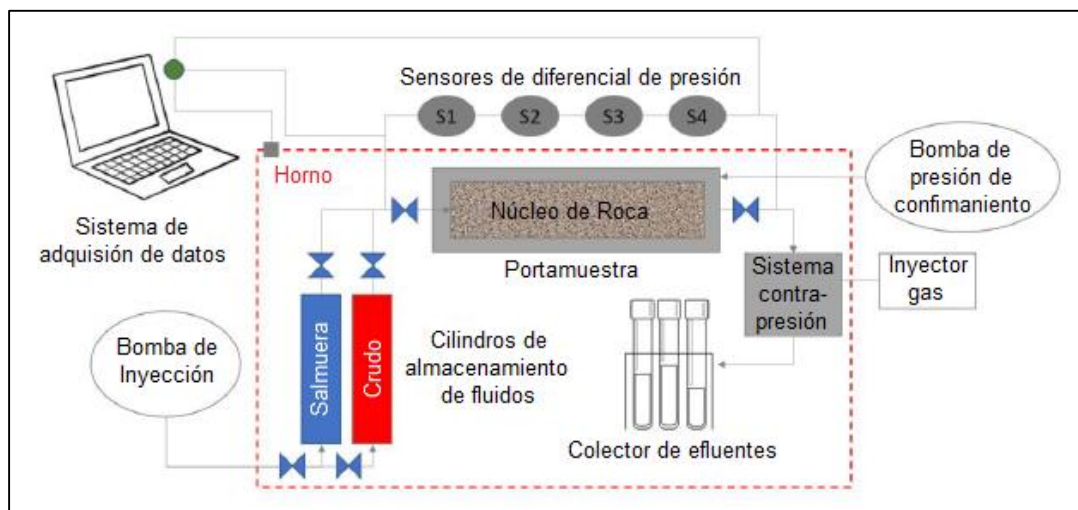
Parámetro yacimiento	Roca de Berea	
	LB	ED
Longitud (cm)	6.938	6.749
Diámetro (cm)	3.84	3.84
Presión de confinamiento (psi)	2000	2000
Volumen poroso (cm ³)	17.194	16.69
Porosidad (%)	21.6	21.6
Permeabilidad Klinkenberg (mD)	547	557

3.3.2 Protocolo de evaluación Coreflooding

Para las pruebas de eficiencia de desplazamiento (ver **Figura 17** y **Figura 18**), se inyectaron alrededor de seis volúmenes de poro (PVi) a 60°C, a una presión de confinamiento de 2000 psi y a una tasa de inyección de 2 mL/min de la salmuera de formación sintética. En este punto se garantizó la completa saturación del medio poroso con FW y se obtuvo la permeabilidad absoluta de agua en la roca (K_{abs}). Luego se inyectó crudo a un caudal de 0.1 mL/min para restaurar la humectabilidad del sistema bajo las mismas condiciones operativas. Una vez que se alcanzó la irrupción de crudo, el sistema se sometió a la inyección constante de 1 PVi diario durante 21 días y se aseguró el completo envejecimiento del núcleo de roca. Se determinó la permeabilidad efectiva al crudo (K_{eo}), la saturación de agua irreducible (S_{wi}) o crítica (S_{wc}) y la saturación de crudo inicial (S_{oi}). Este procedimiento fue referenciado en el resto del documento como PRHB (protocolo para la restauración de la humectabilidad de la berea).

Figura 17.

Esquema del equipo de desplazamiento empleado en los ensayos LB y DE.



Nota. Esquema general del equipo *coreflooding* requerido para la cuantificación de la eficiencia de desplazamiento de crudo. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Maya et al (Maya et al., 2023).

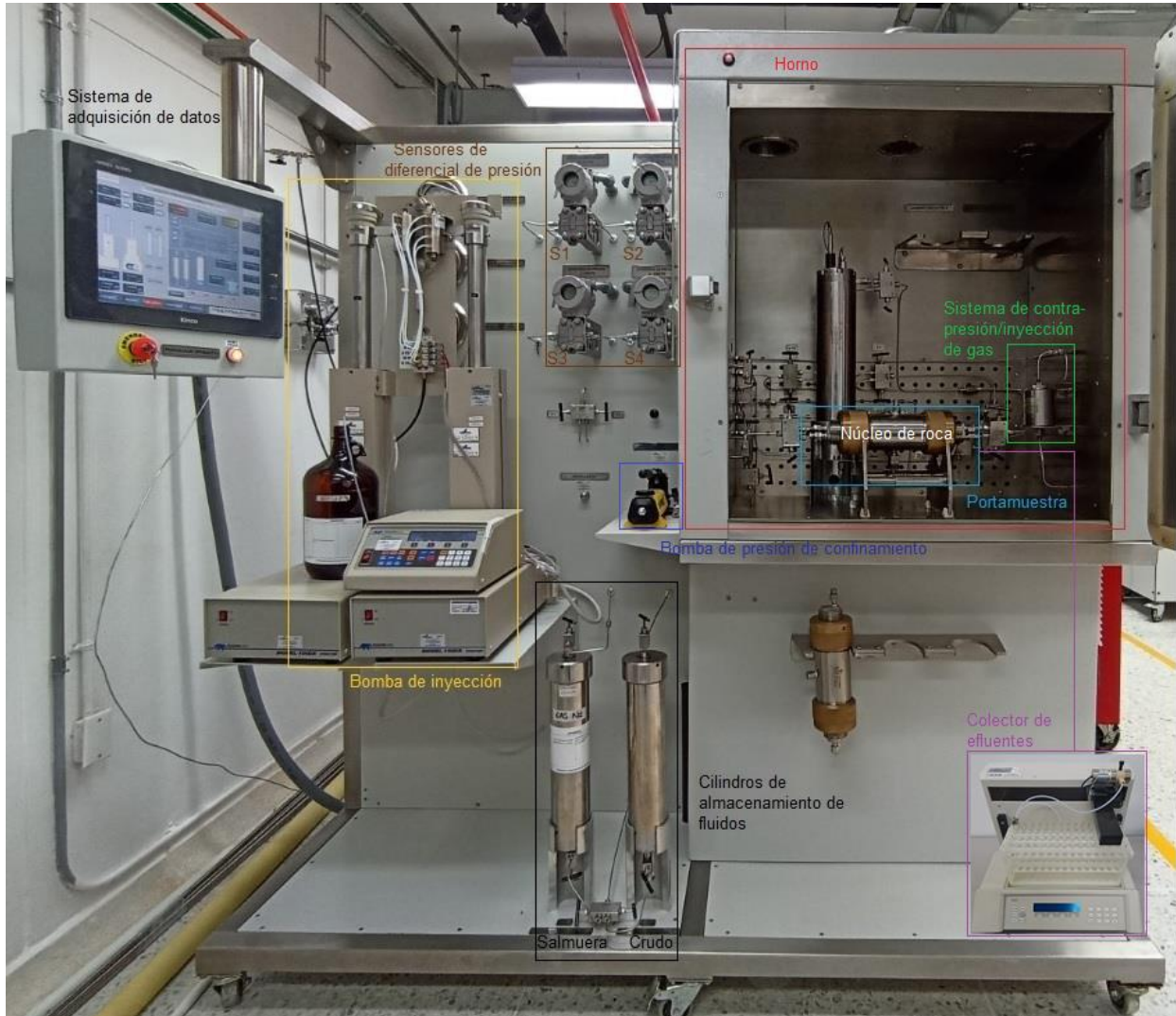
El cálculo de las permeabilidades (absoluta al agua y efectiva al crudo) se realizó con ayuda de la **Ecuación 5** (ley de Darcy para flujo lineal incompresible), en donde K es la permeabilidad en unidades de mD, μ es la viscosidad del fluido desplazante en cP, q_w es la tasa de flujo en cm^3/min , ΔP es el diferencial de presión medido en psi y A es el área de la muestra dada en cm^2 (para el *plug* de roca fue $A=\pi r^2$, donde r es el radio de la circunferencia). La permeabilidad del sistema indicó la capacidad de un fluido para atravesar un medio poroso a un determinado caudal.

Ecuación 5.

$$K = \frac{245\mu q_w L}{A\Delta P}$$

Figura 18.

Componentes del equipo de desplazamiento empleado en los ensayos LB y DE.



Nota. Fotografía del equipo *coreflooding* empleado en la cuantificación de la eficiencia de desplazamiento de crudo (Ensayos LB y DE). Los derechos de autor de esta imagen corresponden a una adaptación realizada al esquema de Maya et al (Maya et al., 2023).

Para el cálculo de los parámetros de S_{wi} y S_{oi} (unidades en porcentaje) se empleó la **Ecuación 6** y **Ecuación 7**, respectivamente. Para S_{wi} se tuvo en cuenta el volumen inicial de agua en la muestra (V_{wi}), el volumen acumulado de agua recuperado durante la preparación de la muestra (V_{ar}) y el volumen poroso de la roca (V_p). Todas las variables se encontraban en unidades de cm^3 . S_{oi} se determinó por relación indirecta, ya que la suma de S_{wi} y S_{oi} correspondió al 100% del volumen poroso del núcleo.

Ecuación 6.

$$S_{wi} = \frac{V_{wi} - V_{ar}}{V_p}(100)$$

Ecuación 7.

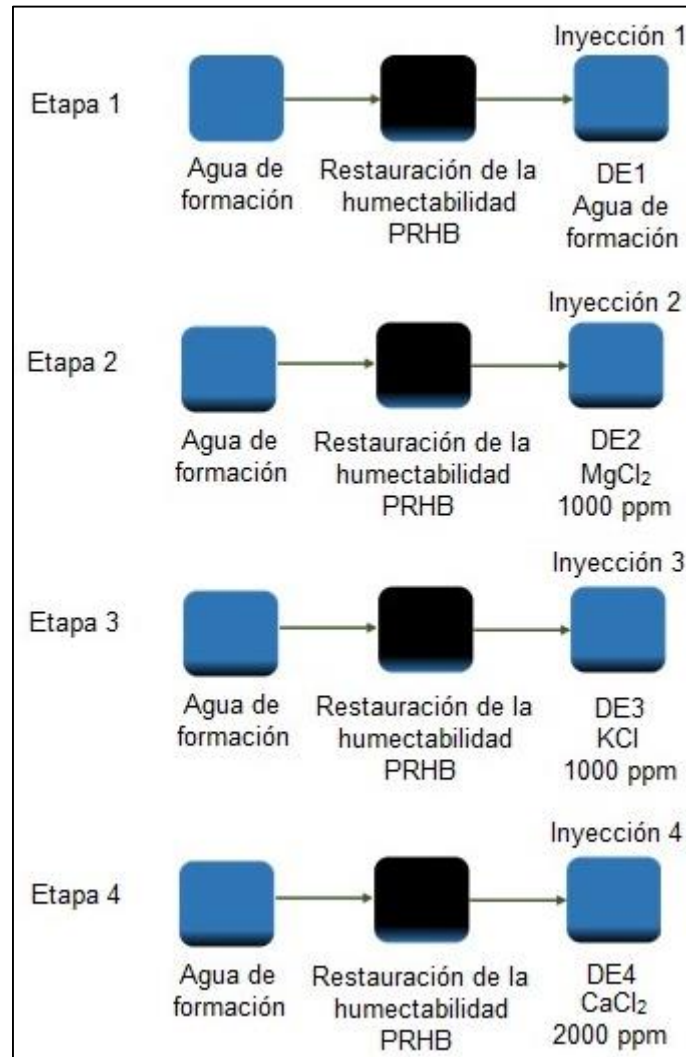
$$S_{oi} = 100 - S_{wi}$$

Posteriormente se procedió a evaluar las formulaciones ABCW seleccionadas (ver apartado **4.1 Estudio de humectabilidad.**) en cuatro etapas de inyección para el ensayo DE (eficiencia de desplazamiento) y se colectó los correspondientes efluentes cada 0.25 PVI (fracciones acuosas que removieron crudo a medida que el ensayo avanzaba en el tiempo) (ver **Figura 19**).

Para la etapa DE1 se inyectó agua de formación FW y representó un proceso de recobro secundario. Luego se inyectaron tres salmueras de baja salinidad para garantizar escenarios individuales de recuperación terciaria (EOR) (etapas de inyección por separado).

Figura 19.

Secuencia de cuatro etapas de inyección para las formulaciones sintéticas en el ensayo DE.



Nota. Protocolo de evaluación para la eficiencia de desplazamiento de las salmueras sintéticas en las etapas DE1, DE2, DE3, y DE4 a una tasa de inyección de 0.067 mL/min, 2000 psi y 60°C. El agua de formación presentaba una concentración de 10764 ppm (TDS). Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Maya *et al* (Maya et al., 2023).

Como todas las secuencias de inyección se llevaron a cabo en el mismo núcleo de berea, fue necesario restaurar la humectabilidad (PRHB) luego de la última inyección de salmuera (DE1) para acondicionar la roca antes de DE2.

En la etapa DE2 se evaluó la eficacia de la salmuera $MgCl_2$ a 1000 ppm. Luego se inyectó nuevamente FW con el objetivo de remover dicha salmuera de baja salinidad. Debido a que, potencialmente, podría generar cambios en la presión capilar del medio poroso y/o promover intercambios iónicos durante las variaciones de salinidad operativas subsecuentes, según lo informado por (Maya et al., 2020). Se realizó PRHB antes de comenzar DE3.

Luego se evaluó la eficacia de la salmuera KCl a 1000 ppm en la etapa DE3. Se lavó el núcleo con la inyección de FW tal cual como se realizó anteriormente en DE2 y se realizó PRHB. En la etapa DE4 se evaluó la eficacia de la salmuera $CaCl_2$ a 2000 ppm y finalizó en ensayo.

Para determinar el porcentaje de crudo recuperado durante cada una de las etapas de inyección se empleó la **Ecuación 8**. Esta expresión se encontraba en función del volumen acumulado de crudo recuperado N_p , el volumen de crudo inicial en la muestra (OIP o S_{oi}) y del factor volumétrico de formación B_o (unidades RB/STB). Dicho factor es inherente a cada pozo petrolero y representaba la relación entre el volumen de crudo (y/o gas disuelto) a condiciones de yacimiento (RB o barril de reservorio) sobre el volumen de crudo a condiciones estándar en la superficie (STB o barril-tanque de almacenamiento).

Ecuación 8.

$$DE = \frac{N_p - B_o}{OIP} (100)$$

El blanco de medición fue el ensayo LB (línea base), el cual siguió exactamente la misma secuencia de inyección de las cuatro salmueras (ver **Figura 19**), pero sin emplear crudo. Es decir, que no se realizó restauración de la humectabilidad al aceite y por ende no se obtuvo recuperación de crudo. Este ensayo se realizó para determinar el efecto de determinados analitos con el medio poroso (intercambios iónicos) y demás interacciones fluido-roca en ausencia de crudo.

Para ambos ensayos (DE y LB) se realizó la determinación de la composición iónica orgánica e inorgánica de los efluentes usando Electroforesis Capilar (EC). Esta técnica analítica representaba una gran contribución a este trabajo debido a la posibilidad de realizar análisis de muestras acuosas utilizando volúmenes de muestra del orden de microlitros, lo que supera una limitación común al analizar efluentes de desplazamientos con volúmenes de poros bajos (PVi).

Los análisis de determinación iónica se realizaron utilizando el sistema de separación de alto rendimiento *CESI 8000 Plus* que empleaba un cartucho capilar *OptiMS* de sílice fundida (50 – 100 cm de longitud total, 75 µm de diámetro interno). Los kits de análisis de aniones y cationes *SCIEX* contenían los suministros necesarios para separar y cuantificar diferentes iones utilizando los sistemas de electroforesis capilar *P/ACE MDQ plus*. Mientras que el kit de cationes permite la identificación y cuantificación de iones de sodio, potasio, litio, magnesio y calcio, el kit de aniones permite el análisis de aniones de ácidos orgánicos inorgánicos pequeños y de bajo peso molecular. Dado que estos iones suelen ser transparentes a los rayos UV, se usaron tampones que contenían un cromóforo y la detección de forma indirecta.

4. Resultados y Análisis

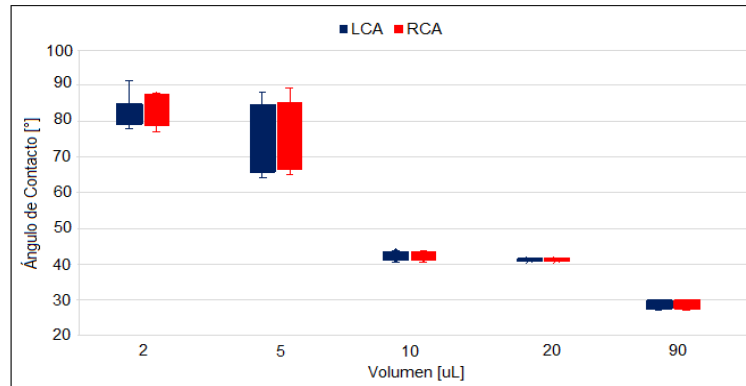
4.1 Estudio de humectabilidad

En este apartado se evaluó la humectabilidad del sistema de yacimiento compuesto por: la roca, las salmueras FW, 1c-12c, 1s-10s, DW y el crudo. Para la optimización de las condiciones de medición (volumen y tiempo de estabilización de la gota de crudo) se realizó la determinación del ángulo de contacto al usar, como medio salino, el agua de formación sintética FW. El ángulo de contacto obtenido en este punto correspondió al estado de humectabilidad inicial del sistema ($CA \theta_i$), donde el medio poroso fue saturado únicamente con FW.

En la **Figura 20** se mostró la evaluación del efecto del tamaño de la gota en las mediciones de ángulo de contacto. Para volúmenes de 2 y 5 μL se encontró intervalos de CA entre 80-90° y 65-85°, respectivamente. Se obtuvo baja repetitividad en las mediciones con variaciones de al menos 10°. Esto se debió a que la pequeña forma de la gota se solapaba con el fondo de la línea base de la roca y se perdía resolución en el contorno al momento de realizar la medición. No obstante, cuando se empleó volúmenes de gota de 10 y 20 μL , el rango de variación disminuyó significativamente hasta 1 o 2°. Cuando se incrementó el volumen hasta 90 μL se obtuvo baja desviación en la medida, sin embargo, la gota era tan grande que optaba una forma circular semi-achatada y en la mayoría de las ocasiones rodaba bajo la roca hasta alcanzar la superficie salmueraire. Se seleccionó el volumen de 20 μL como parámetro de referencia para las mediciones realizadas en las etapas subsecuentes del diseño experimental.

Figura 20.

Evaluación del volumen de la gota en la medición del ángulo de contacto.



En la **Figura 21** se muestra la validación del efecto del tiempo de estabilización de la gota en el método de determinación del CA. Se realizó la medición del ángulo de contacto en el intervalo de tiempo comprendido desde 0 hasta 36 h al emplear las salmueras FW y 1c-3c. Se encontró que después de las 24 horas el ángulo de contacto era invariante, disminuía la desviación de las medidas y por ende se observó completa estabilización de la interfase roca-crudo-salmuera.

Se seleccionó el valor de θ_i correspondiente a 41.3° para el sistema que contenía el agua de formación sintética FW (ver **Figura 22**). Las mediciones se realizaron por triplicado en diferentes puntos de la misma roca y se promediaron los ángulos obtenidos por derecha (RCA) y por izquierda (LCA). El ángulo calculado en la **Figura 22** corresponde al medido internamente, es decir desde la línea base hasta la recta tangente a la circunferencia de la gota de crudo, sin embargo, se reportó el ángulo suplementario. El ángulo de contacto medido correspondió a un estado hidrofílico de acuerdo a la escala de humectabilidad mostrada en la **Figura 13** y fue coherente con la cantidad de cuarzo presente en la muestra (83%). Se incluyó las mediciones con las salmueras 1c-3c para verificar si la concentración (1000, 3000 y 5000 ppm) o el tipo de iones (Na^+ y Cl^-)

afectaba el tiempo de estabilización, sin embargo, el resultado fue el mismo transcurridas las 24h. Por tal motivo, se seleccionó dicho parámetro como referencia en las mediciones posteriores.

Figura 21.

Evaluación del tiempo de estabilización de la gota en la medición del CA.

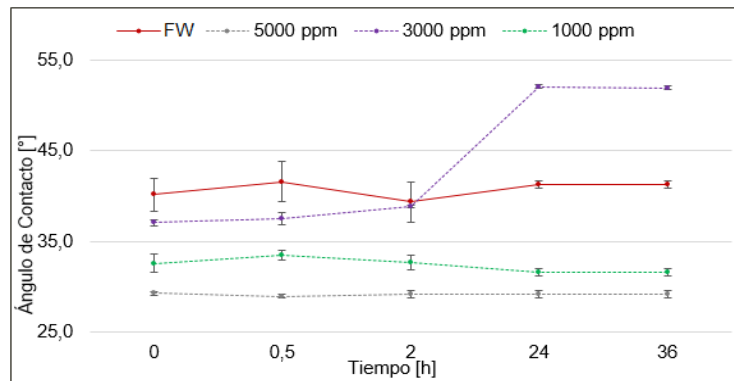
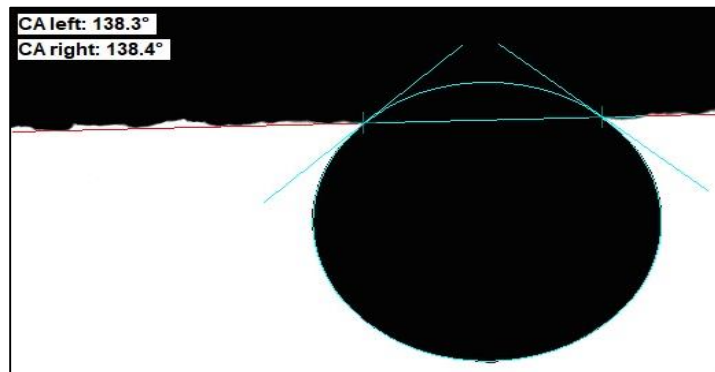


Figura 22.

Ángulo de contacto para el sistema: salmuera FW-crudo-berea (previamente saturada con FW).

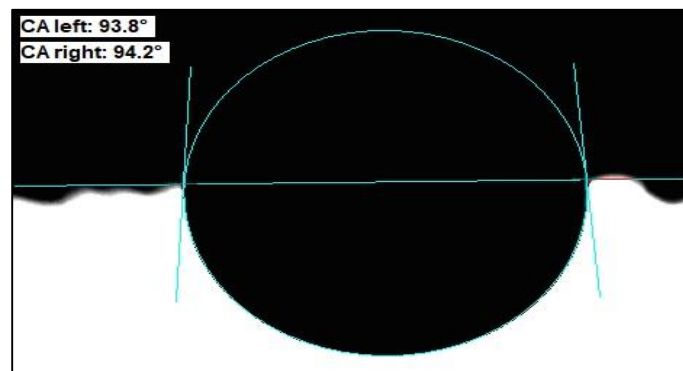


Luego, se realizó la determinación del ángulo de contacto para el sistema: crudo-salmuera de formación FW-roca (saturada previamente con crudo). Ese estado de humectabilidad fue representado por θ_o y correspondió a 84.5° (ver **Figura 23**). No fue posible obtener valores de ángulo de contacto mayores relacionados con estados de humectabilidad al crudo ($\theta > 110^\circ$), debido

a la dificultad inherente para saturar la breca con aceite (alto contenido de cuarzo), ya que presentó humectabilidad predominante al agua.

Figura 23.

Ángulo de contacto para el sistema: salmuera FW-crudo-breca (previamente saturada con crudo).



En la **Tabla 6** se consolidaron los ángulos de contacto medidos luego de envejecer las rocas (previamente saturadas con crudo) en las respectivas formulaciones salinas. Este estado de humectabilidad correspondió a θ_f y representó el estado final de humectabilidad asociado al efecto de las especies iónicas, presentes en el medio acuoso, que alteraron la afinidad de la roca con el crudo. Con dicho valor se completó los parámetros requeridos para calcular el índice de alteración de humectabilidad de acuerdo con la **Ecuación 4**.

Se obtuvo valores de WAI superiores a 1 debido al carácter hidrofílico de la roca, ya que los intervalos de ángulo de contacto a lo largo de todos los ensayos (θ_i y θ_f) no presentaron cambios significativos ($29^\circ < \theta < 53^\circ$) y a que el estado de humectabilidad original θ_o fue de tipo intermedio ($76^\circ < \theta < 115^\circ$) y no completamente humectable al crudo (ver **Figura 23**). Los valores de WAI cercanos a 1 indicaron completa alteración de la humectabilidad cuando se evaluaron las salmueras FW, 1c-12c, 1s-10s y DW.

Tabla 6.

Ángulo de contacto y WAI para los sistemas: crudo-salmueras FW, 1c-12c, 1s-10s, DW-berea.

Salmuera	Descripción	CA [°]	WAI
FW	Salmuera sintética FW	45,6	0,90
1c	NaCl 1000 ppm	31,6	1,23
2c	NaCl 3000 ppm	52,6	0,74
3c	NaCl 5000 ppm	29,2	1,28
4c	KCl 1000 ppm	37,9	1,08
5c	KCl 3000 ppm	42,6	0,97
6c	KCl 5000 ppm	33,8	1,17
7c	CaCl ₂ ·2H ₂ O 1000 ppm	44,4	0,93
8c	CaCl ₂ ·2H ₂ O 3000 ppm	38,0	1,08
9c	CaCl ₂ ·2H ₂ O 5000 ppm	32,0	1,22
10c	MgCl ₂ ·6H ₂ O 1000 ppm	34,7	1,15
11c	MgCl ₂ ·6H ₂ O 3000 ppm	34,9	1,15
12c	MgCl ₂ ·6H ₂ O 5000 ppm	38,4	1,07
1s	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 1000 ppm	39,9	1,03
2s	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 3000 ppm	32,0	1,22
3s	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 5000 ppm	29,2	1,28
4s	K ₂ SO ₄ 1000 ppm	28,6	1,29
5s	K ₂ SO ₄ 3000 ppm	37,3	1,09
6s	K ₂ SO ₄ 5000 ppm	29,1	1,28
7s	CaSO ₄ ·2H ₂ O 1000 ppm	30,5	1,25

8s	MgSO ₄ ·7H ₂ O 1000 ppm	48,7	0,83
9s	MgSO ₄ ·7H ₂ O 3000 ppm	33,6	1,18
10s	MgSO ₄ ·7H ₂ O 5000 ppm	35,0	1,15
DW	Blanco	28,9	1,29

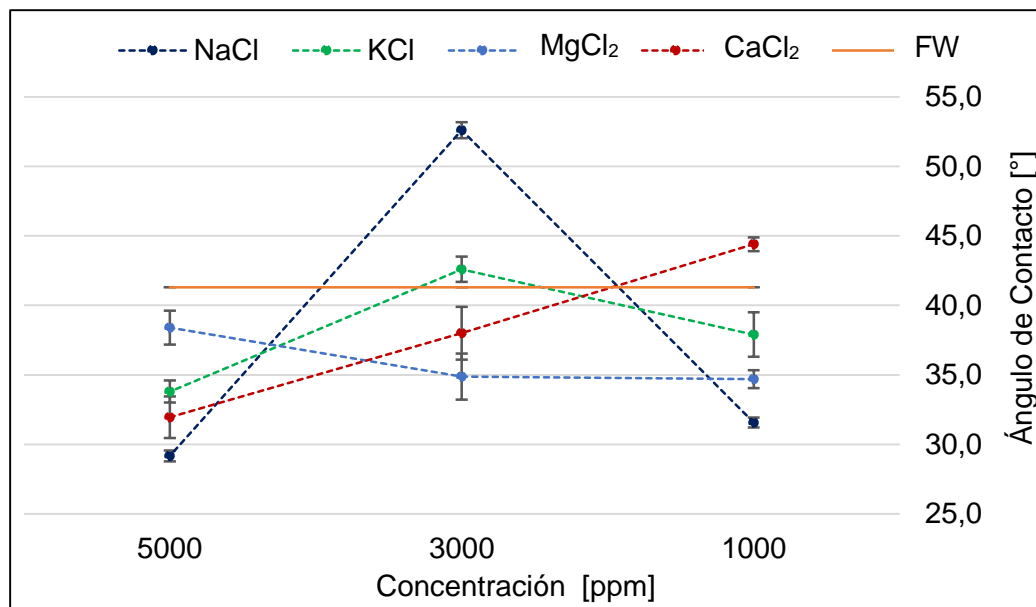
En la **Figura 24** se muestra el comportamiento de la humectabilidad en los sistemas que incluían las formulaciones 1c-12c preparadas con sales de cloruros a 1000, 3000 y 5000 ppm (líneas punteadas). Se tomó como línea base (línea continua) el valor de 41.3° obtenido como estado inicial de humectabilidad del sistema ($\theta; FW$). El comportamiento de las curvas relacionadas con los iones Na⁺ y K⁺ fue similar con un punto de inflexión a los 3000 ppm en el cual, el ángulo de contacto aumentó por encima de la línea base 13.6° y 1.3°, respectivamente. A pesar de esto, todos los valores medidos continuaron dentro del intervalo de humectabilidad al agua ($\theta < 70^\circ$), incluidos los asociados a iones divalentes.

El mejor desempeño fue para 3c (NaCl 5000 ppm) con un ángulo de 29.2°, sin embargo, es comparable con el efecto de 1c (31.6° para NaCl 1000 ppm), ya que con una menor cantidad de iones sodio obtuvo una diferencia de solo 2.4° con respecto a 3c. El criterio usado para determinar la selección de las mejores formulaciones fue el menor ángulo de contacto registrado y por ende mayor humectabilidad a estados preferentes al agua. En cuanto al comportamiento de los iones Ca²⁺ y Mg²⁺ se encontró que a medida que disminuía la concentración de iones calcio el ángulo de contacto incrementaba. En 1000 ppm (7c) alcanzó un valor máximo de 44.4° (3.1° por encima del estado de humectabilidad inicial). Por otro lado, a medida que aumentaba la concentración de iones

magnesio también lo hacía el ángulo de contacto. En 1000 ppm (10c) se registró un valor mínimo de 34.7° , casi constante y equivalente al ángulo de contacto para 11c (3000 ppm 34.9°).

Figura 24.

Ángulo de contacto para los sistemas: Salmueras FW y 1c-12c-Crudo-Berea (saturada con crudo).



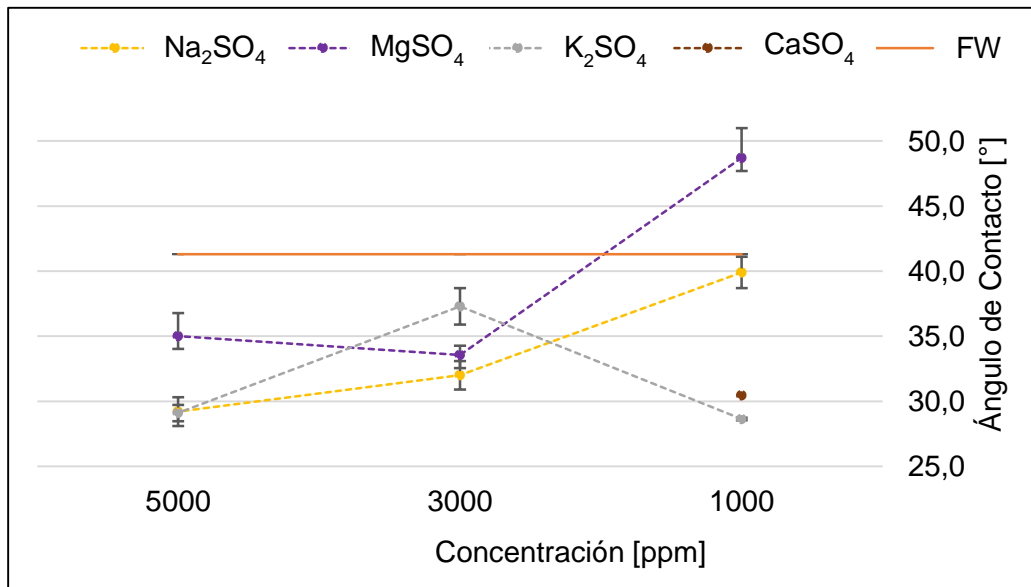
En la **Figura 25** se mostró el comportamiento de la humectabilidad en los sistemas que incluían las formulaciones FW y 1s-10s preparadas con sales de sulfatos a 1000, 3000 y 5000 ppm (líneas punteadas). De igual manera que en caso anterior, se tomó como línea base (línea continua) el valor de 41.3° obtenido como estado inicial de humectabilidad del sistema (θ_i FW).

El comportamiento de las curvas relacionadas con los iones Na^+ y K^+ fue similar hasta los 3000 ppm con incremento de CA a medida que disminuía la concentración. Para K^+ el ángulo de contacto disminuyó aún más hasta 28.6° en los 1000 ppm. Siendo 4s la mejor formulación en términos de humectabilidad con dicho CA. 6s obtuvo un comportamiento similar con un ángulo

de contacto de 29.1° (5000 ppm K⁺). Las curvas de K⁺ para cloruros (4c-6c) y sulfatos (4s-6s) fueron similares guardando una diferencia entre 4-9° aproximadamente. La curva para las sales de sulfato de potasio mostró mayor humectabilidad al agua que la de cloruros.

Figura 25.

Ángulo de contacto para los sistemas: Salmueras FW y 1s-10s–Crudo-Berea (saturada con crudo).



Para los iones sodio se encontró a 5000 ppm un valor de CA 29.2° equivalente tanto en cloruros (3c) como en sulfatos (3s). Sin embargo, a 3000 ppm los ángulos de contacto medidos en cloruros y sulfatos muestran una gran diferencia, alrededor de 20°. En 2c se reportó 52.6°, mientras que en 2s CA fue de 32°, respectivamente. Como la concentración de iones Na⁺ es relativamente similar a 3000 ppm, el efecto observado en la humectabilidad podría estar asociado directamente a la concentración de iones cloruros y sulfatos. La curva del comportamiento de humectabilidad

para Na_2SO_4 mostró que a medida que disminuía la concentración aumentaba el ángulo de contacto hasta casi la línea base (39.9° para 1s).

Por otro lado, se registró un único CA para las formulaciones con Ca^{2+} y fue de 30.5° para la salmuera de 1000 ppm (7s). Debido a la baja solubilidad del sulfato de calcio en agua no fue posible preparar las salmueras restantes. Finalmente, el más bajo desempeño fue para las formulaciones de Mg^{2+} . Los ángulos de contacto para 5000 y 3000 ppm estuvieron por encima del promedio del resto de iones y a los 1000 ppm superó la línea base hasta alcanzar un valor de 48.7° (8s). En contraste, la curva de las salmueras de cloruro de magnesio (10-12c), mostró una mejor humectabilidad al agua.

En este orden de ideas y teniendo en cuenta que no hubo variaciones significativas en el intervalo de humectabilidad entre las formulaciones con sales de cloruros y sulfatos (entre 29 y 34° aproximadamente), se seleccionaron las salmueras con cloruros como potenciales analitos de interés en diseños experimentales posteriores. También fue importante resaltar que la concentración de iones sulfatos presentes en las salmueras naturales de yacimiento era muy baja (ver **Tabla 2**) y casi todas las salmueras sintéticas de este trabajo se prepararon en función del contenido de iones cloruros que sí era representativo.

Dentro de las salmueras de cloruros el intervalo de CA fue de 31.6 - 37.9° para las formulaciones de 1000 ppm (a excepción de CaCl_2). El mismo intervalo para las salmueras de 5000 ppm fue entre 29.2 - 38.4° . En este orden de ideas, se encontró que no había variaciones significativas de humectabilidad en ambas concentraciones y por este motivo se decidió usar formulaciones de 1000 ppm. Sin embargo, no fue posible evaluar los cuatro cationes de interés debido a la extensión, complejidad y disponibilidad de los ensayos de *coreflooding*. Se seleccionó

un ion monovalente (K^+) y dos divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}). Para el caso de los iones calcio se seleccionó la concentración de 2000 ppm (TDS) con el fin de evaluar un punto medio entre 1000 y 3000 ppm, ya que a 1000 ppm se encontró un CA por encima de la línea base (FW) y se pretendía usar la menor cantidad posible de analitos.

Ahora, se planteó el estudio de la humectabilidad del sistema de yacimiento desde otro enfoque analítico. Se realizó determinaciones del potencial zeta en dispersiones roca-salmuera y se buscó correlacionar la expansión de la doble capa eléctrica de la interfase y su impacto en la alteración de la humectabilidad (Yang 2016).

A medida que incrementa la concentración de iones mono y divalentes en la interfase del sistema, la superficie de la roca se carga eléctricamente en función de la adsorción de diferentes tipos de especies iónicas circundantes. Cuando la concentración de analitos es muy baja (cercana a cero), la carga neta de los minerales de tipo aluminosilicatos es negativa y es característica de los grupos funcionales silanol.

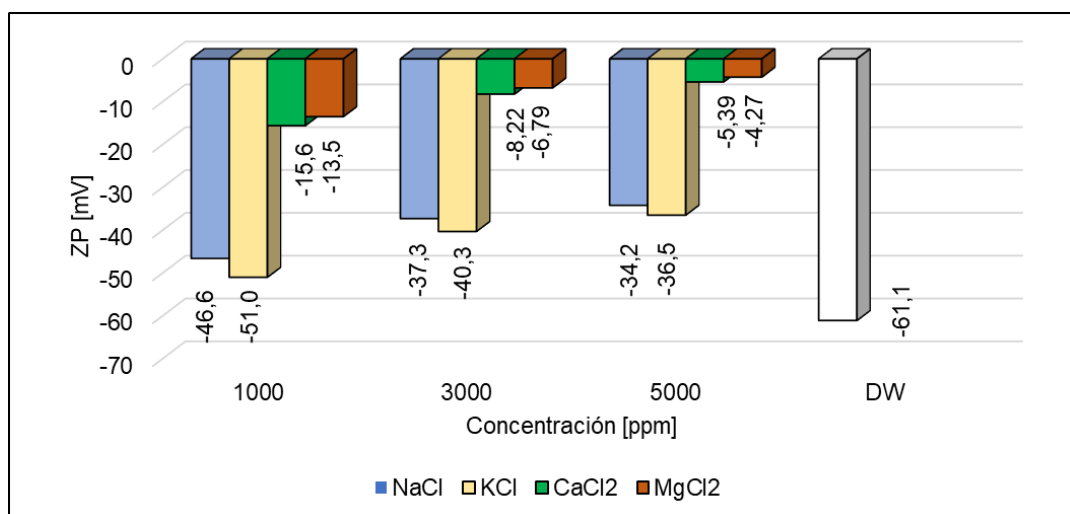
Cuando la superficie del mineral se encuentra solvatada con cationes, se produce mayor estabilidad electrostática, reduciendo las fuerzas de repulsión entre los componentes polares del crudo (tipo carboxilatos) y la superficie del medio poroso (doble capa eléctrica estrecha). Las interacciones iónicas en el sistema roca-crudo-salmuera pueden ser de tipo electrostática, dipolar e incluso con la formación de enlaces covalentes y/o coordinados (Lager et al., 2008). En dicho escenario predomina la humectabilidad hacia el crudo, pero cuando la concentración de iones disminuye, las fuerzas de repulsión aumentan (expansión de la doble capa eléctrica) y la mojabilidad de la roca cambia hacia un estado hidrofílico, favoreciendo el incremento en el recobro de crudo.

En la **Figura 26** y **Figura 27** se muestran los valores de ZP medidos para las dispersiones de brea con las salmueras 1c-12c y 1s-10s respectivamente. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente y el blanco DW registró un potencial de -61.1 mV cuando la dispersión se preparó con agua desionizada como medio. Para todas las salmueras evaluadas se observó tendencialmente un incremento del potencial zeta a medida que también lo hacía la concentración de electrolitos en la solución. Las variaciones en el potencial zeta dependen principalmente de la carga y el tamaño iónico de las especies presentes en la interfase.

Para iones monovalentes, como el Na^+ y el K^+ provenientes de las sales de cloruros, se encontró intervalos de potencial entre -46.6, -34.2 mV y -51.0, -36.5 mV, respectivamente. Mientras que para el caso de los iones divalentes de calcio y magnesio, se registró valores entre -15.6 y -4.27 mV. Se observó en promedio una variación de potencial de 30 mV (ver **Figura 26**).

Figura 26.

Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras de cloruros 1c-12c y DW.

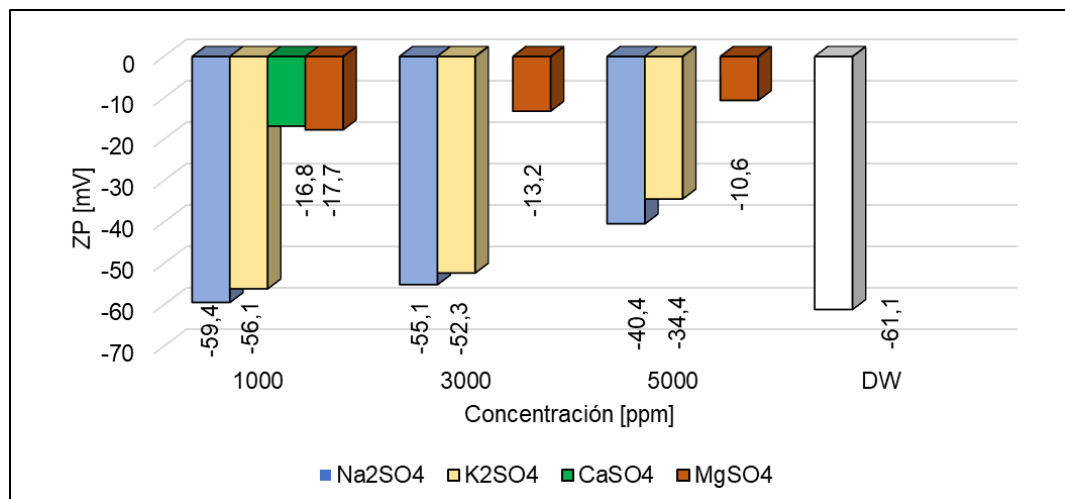


Esto se asoció con la capacidad que tienen los iones divalentes de adsorberse en las partículas de roca con mayor facilidad y estabilidad, debido a que presentaban mayor carga y menor radio iónico. La carga neta entre capas de cationes y cloruros en el plano de corte eléctrico de la roca tiende a ser más positiva que cuando la roca se encontraba con bajo grado de solvatación (blanco DW) y, por ende, el potencial zeta se acercaba a cero. Los iones monovalentes también se comportaron de la misma manera, sin embargo, la contribución eléctrica en los *clusters* roca-electrolito era menor y por ende ZP no aumentó de manera sustancial.

Para el caso de los potenciales medidos en las salmueras de sulfatos (1s-10s), se encontró la misma estadística (ver **Figura 27**). Sin embargo, los intervalos obtenidos eran menores (valores más alejados del cero) que los mostrados previamente para las salmueras de cloruros. Esto estaría relacionado con la presencia de los iones sulfato en el medio. Dichos analitos presentaban mayor carga (valor absoluto) que los iones cloruros, es decir, que la carga residual en los sistemas roca-aglomerados de electrolitos, era aún más negativa en magnitud.

Figura 27.

Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras de sulfatos 1s-10s y DW.



Cuando se correlacionó los potenciales zeta con los ángulos de contacto medidos hasta el momento (ver **Tabla 6**); se encontró que, a pesar de las variaciones significativas de potencial entre iones mono y divalentes, el sistema de yacimiento no respondió a cambios importantes en la humectabilidad. Solo se registró variaciones en el intervalo de 29.2 hasta 52.6° en la región de humectabilidad al agua.

La evaluación de las salmueras mostró que prácticamente todas las formulaciones *FW*, *Ic-12c*, *1s-10s*, *DW* pueden alterar la humectabilidad de la interfase berea-crudo. Esto ocurre independientemente del potencial zeta y aparentemente el mecanismo de la expansión de la doble capa eléctrica no es el predominante en el modelo COBR de estudio. Es posible que de manera paralela otros mecanismos se encuentren involucrados y permitirían sustentar los resultados de CA (ver **Tabla 6**) y el impacto favorable obtenido en la alteración de la humectabilidad de la berea. En este orden de ideas, en la sección siguiente (**4.2 Evaluación de la eficiencia de desplazamiento de crudo**) se realizará seguimiento iónico de flujos en ensayos de desplazamiento coreflooding. Esto se hará con el fin de identificar intercambios e interacciones de determinados analitos con la roca y/o el crudo a medida que ocurre la inyección de las tres formulaciones seleccionadas en este apartado (1000 ppm $MgCl_2$, 1000 ppm de KCl y 2000 ppm $CaCl_2$).

4.2 Evaluación de la eficiencia de desplazamiento de crudo

Para los ensayos *coreflooding* se seleccionaron salmueras de 1000 ppm de $MgCl_2$, 1000 ppm de KCl y 2000 ppm de $CaCl_2$ y se ejecutaron los desplazamientos para evaluar los efectos de la salinidad un orden de magnitud por debajo del agua de formación FW. La concentración de $CaCl_2$ pretendió mantener el concepto de baja salinidad mientras se analizaron los cambios a

estados más humectables al agua a valores de ángulo de contacto similares. Se realizó un primer desplazamiento (ensayo LB), sin considerar las etapas restauración de la humectabilidad del *plug* de berea con el crudo (ver **Figura 19**), el cual permitió construir una línea base para comparar la composición iónica entre un estado de interacción fluido-roca (ensayo LB) y cuando se empleó crudo en el sistema (ensayo DE).

En este primer desplazamiento se determinó vía electroforesis capilar EC la concentración de las especies iónicas presentes en las salmueras sintéticas antes y después (efluentes) de su inyección en el medio poroso. En la **Tabla 7** se presentó las concentraciones de los diferentes iones presentes en las salmueras inyectadas y el volumen poroso (VP) en el cual se realizó la variación en la concentración de la salmuera en cada una de las etapas del ensayo.

Tabla 7.

Concentración de los iones presentes en las salmueras de las etapas DE1, DE2, DE3 y DE4 del ensayo LB antes de la inyección en la roca.

Etapa	VPi	Concentración [ppm]				
		LB_Cl ¹⁻	LB_Na ¹⁺	LB_K ¹⁺	LB_Mg ²⁺	LB_Ca ²⁺
DE1	0.250	6228	3166	0.000	40.40	503.1
DE2	26.50	791.2	0.000	0.000	253.6	0.000
	41.50	6228	3166	0.000	40.40	503.1
DE3	53.75	567.8	0.000	626.3	0.000	0.000
	82.25	6228	3166	0.000	40.40	503.1
DE4	88.50	1309	0.000	0.000	0.000	739.8
	104.5	6228	3166	0.000	40.40	503.1

Los perfiles de aniones y cationes para cada efluente y la salmuera preparada antes de la inyección se determinaron utilizando un sistema *CESI 8000 Plus*. Las determinaciones de la composición iónica de los efluentes mostraron que durante todo el desplazamiento no se observó

un intercambio iónico neto entre las salmueras y la berea empleada, es decir no se observaron diferencias significativas en las concentraciones de entrada y las obtenidas en los efluentes después de su inyección. La determinación aniónica en diferentes etapas del desplazamiento mostró que la concentración de cloruro producido era similar a la concentración inyectada (ver **Figura 28**).

Los perfiles de inyección y producción de cloruro muestran una correlación razonablemente buena a lo largo de toda la secuencia de pruebas de desplazamiento (≈ 110 PV). Los retrasos observados durante el cambio de FW a salmueras de baja salinidad estuvieron relacionados con el tiempo requerido para desplazar la salmuera anterior inyectada y con los volúmenes muertos del sistema de desplazamiento. Esta variación de una salmuera de alta concentración a una más baja llevó a un desequilibrio iónico que se evidenció con un aumento abrupto en la concentración en los iones cloruro, sodio, potasio y magnesio, siendo muy evidente para el catión K^+ alrededor de los 82 VP.

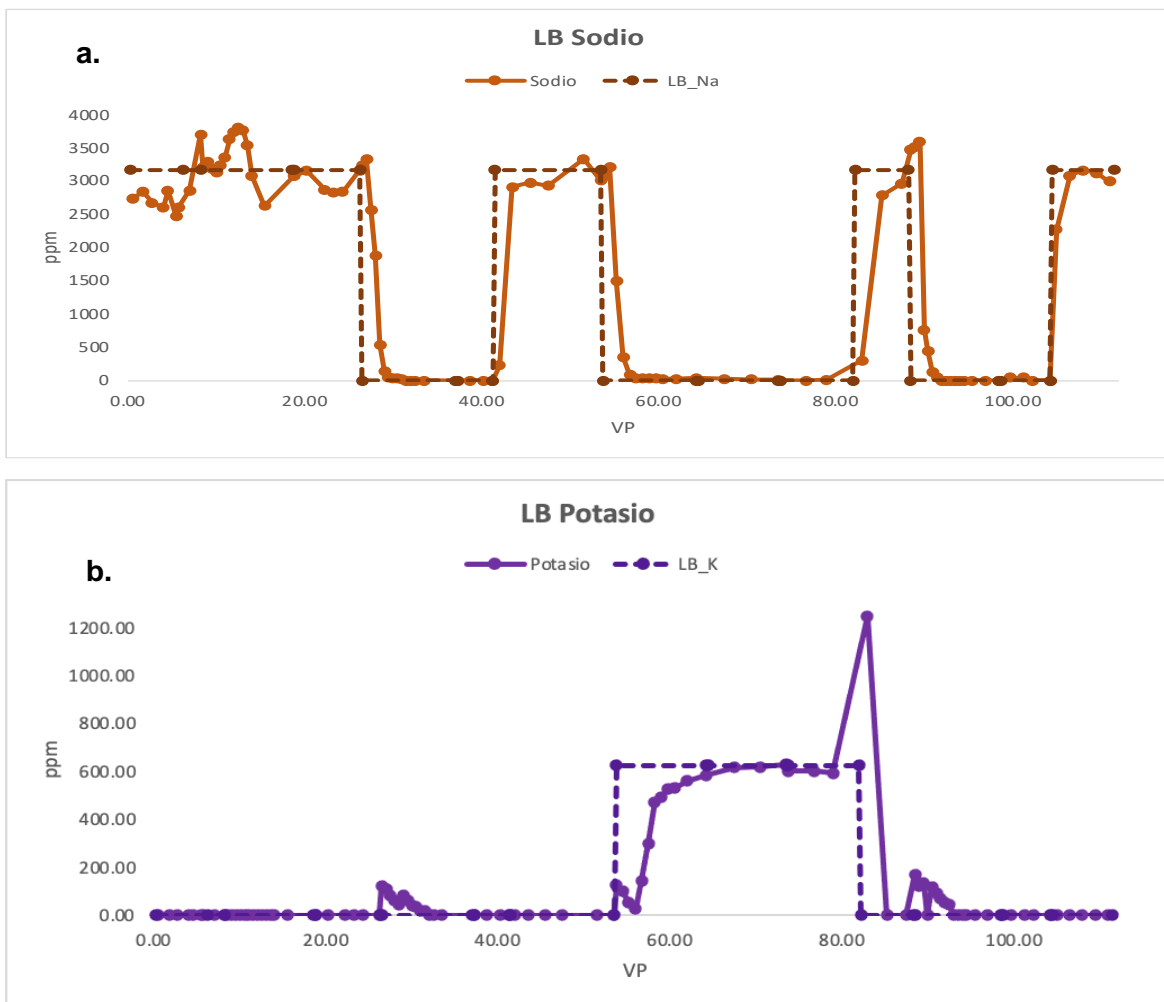
Se pudo observar que los cambios en las concentraciones inyectadas se evidenciaron en los efluentes después de 2.5 y 3.0 VP cuando se detectó el anión cloruro, mientras que, para los cationes, como el caso del potasio, el cambio de la concentración requirió, en muchos casos, de hasta de 6 VP como para el catión magnesio. Aunque este resultado puede sugerir algún nivel de interacción roca-salmuera entre el KCl y los minerales minoritarios (es decir, microclino, plagioclasa, caolinita) presentes en la roca, su capacidad de intercambio catiónico es baja debido a su alto contenido de cuarzo.

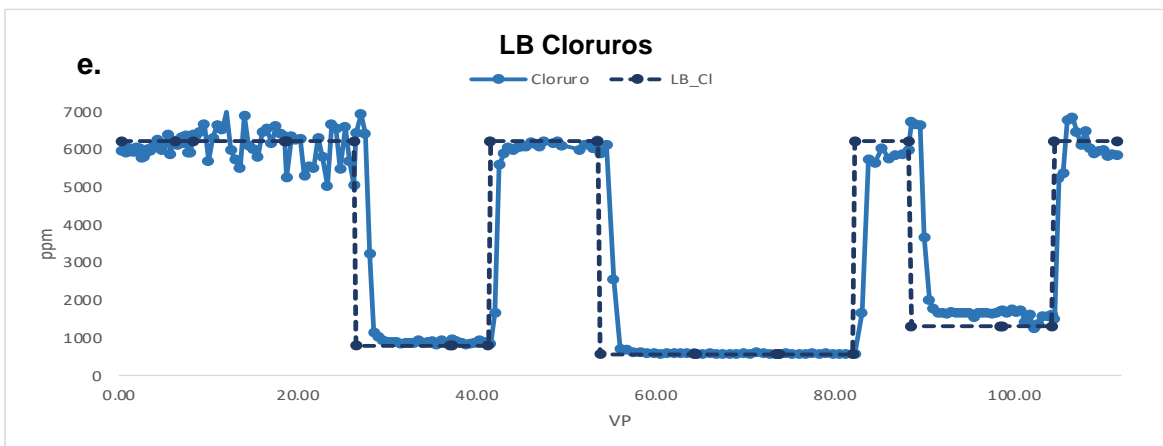
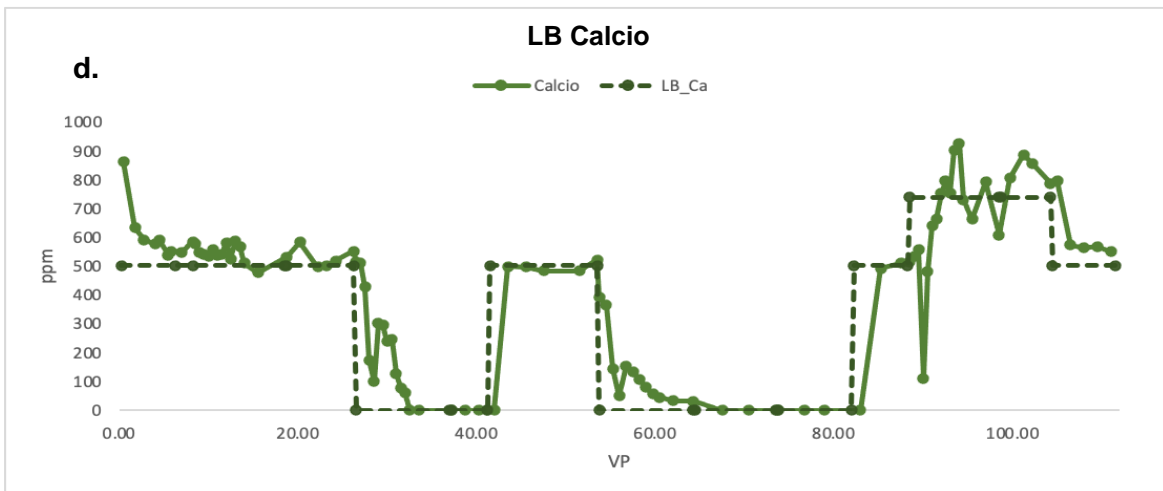
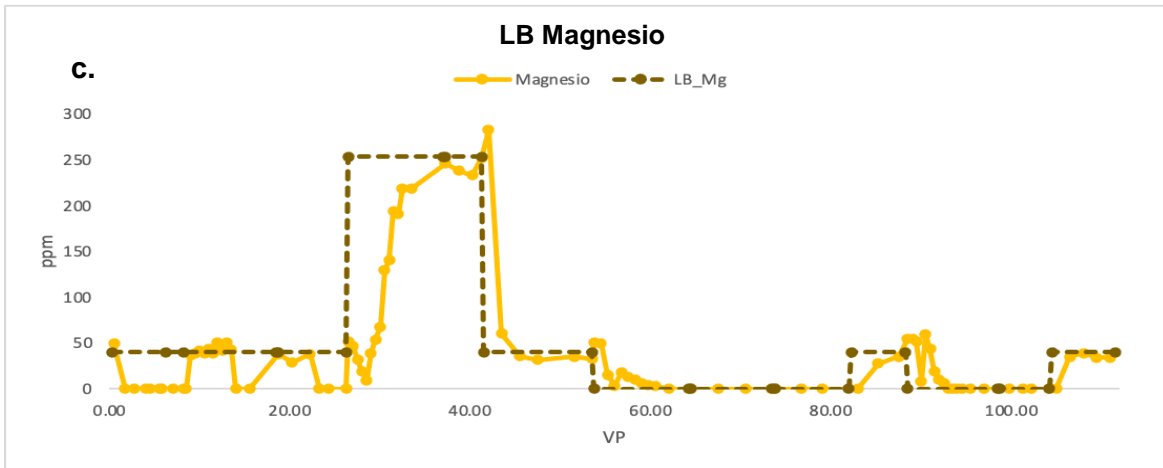
También fue observada la ausencia de sodio en los fluidos producidos, lo que confirmó el reemplazo de FW con el frente de desplazamiento de la salmuera subsiguiente en el núcleo. Esta afirmación se basó en el hecho de que no se inyectó sodio en ninguna de las salmueras de baja

salinidad utilizadas en este estudio (ver **Figura 19**). Los cambios en la concentración de sodio durante el cambio de FW a salmueras de baja salinidad siguen una tendencia similar a la observada para los cloruros.

Figura 28.

Composición iónica de los efluentes obtenidos determinado por EC.





Nota. Las líneas punteadas representan la composición de las salmueras previo a su inyección (**ver Tabla 7**). Las líneas continuas representan la composición de las salmueras luego de haber sido

inyectadas en el medio poroso (efluentes). Parte **a.** línea base iones sodio Na^{1+} (LB sodio), **b.** línea base iones potasio K^{1+} (LB potasio), **c.** línea base iones magnesio Mg^{2+} (LB magnesio), **d.** línea base iones calcio Ca^{2+} (LB calcio) y **e.** línea base cloruros Cl^{1-} (LB cloruros). Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de (Maya et al., 2023).

Con base en la composición y concentración de las salmueras de inyección y los efluentes producidos, el plug de roca no mostró una fuerte evidencia de interacciones importantes entre la salmuera y la roca. La berea estuvo en capacidad de regular el aumento y la disminución de las concentraciones inyectadas, pero no sugirió un fuerte intercambio catiónico con las salmueras inyectadas.

De los experimentos de desplazamiento en ausencia de petróleo crudo, se pudo inferir que la salinidad de la salmuera previa al lavado jugó un papel importante en el acondicionamiento iónico de la roca. Esto último puede explicar los grandes volúmenes de salmuera de baja salinidad requeridos para desplazar completamente los cationes divalentes del FW. Las interacciones salmuera-roca observadas en este desplazamiento fueron las esperadas debido a la mineralogía y las condiciones experimentales de la berea. Estos resultados concuerdan con los informados por Farajzadeh et al. (2017) utilizando muestras de testigos de berea, salmueras similares y temperatura (60 °C). Esta investigación concluyó que el intercambio catiónico salmuera-roca es insignificante bajo las condiciones experimentales evaluadas (Farajzadeh et al., 2017).

Comprendiendo las interacciones básicas salmuera-roca en los desplazamientos, en la siguiente etapa se incluyó el estudio de la importancia de la fase de crudo en el sistema (ensayo DE), considerando el mismo protocolo experimental de inyección y la verificación de la composición iónica de los efluentes usando CE (ver **Figura 19**). Los resultados de las diferentes

eficiencias de desplazamiento, en cada una de las etapas de inyección, se resumieron en la **Tabla 8**.

Tabla 8.

Eficiencias de desplazamiento y demás parámetros del ensayo coreflooding en todas las etapas de inyección.

Parámetro	DE1 FW 10764 ppm	DE2 MgCl ₂ 1000 ppm	DE3 KCl 1000 ppm	DE4 CaCl ₂ 2000 ppm
Kabs	460 mD			
Keo	255 mD	251mD	242 mD	266 mD
Swi	26.36%	19.85%	10.26%	14.42%
Soi	73.64%	80.15%	89.74%	85.58%
%DE	41.52%	32.06%	37.96%	60.20%

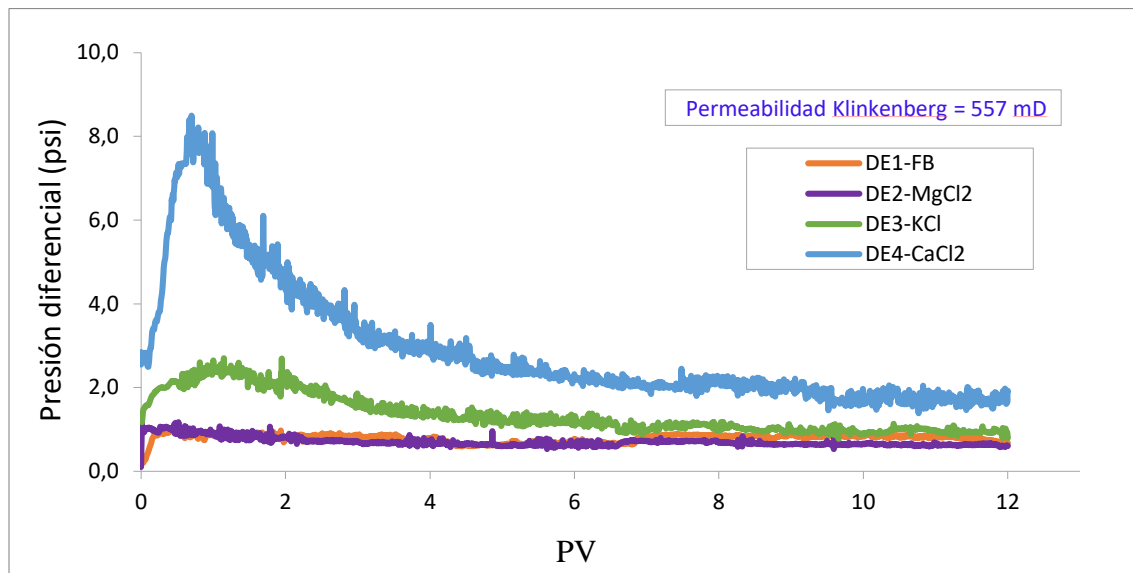
No se observó producción adicional de crudo cuando se inyectó agua de formación sintética después de cada salmuera de baja salinidad. Este resultado indicó que el aumento de la concentración de salmuera después de una inyección de baja salinidad (MgCl₂ y KCl 1000 ppm) no generó una producción de petróleo adicional, es decir que no se produjo una mayor movilidad de crudo como método de recuperación terciaria. Se observó un aumento significativo en la presión del sistema durante los primeros tres volúmenes porosos cuando se inyectaron las salmueras de KCl y CaCl₂. Para la salmuera de CaCl₂ se alcanzó un máximo de 8.0 psi cerca del primer volumen poroso (ver **Figura 29**).

Los valores observados en la presión diferencial para cada desplazamiento muestran correspondencia con las eficiencias de desplazamiento obtenidas. Parece que los iones Ca²⁺ y K⁺ generaron efectos fluido-fluido o fluido-roca que causaron un desplazamiento de crudo más significativo con una restricción de presión mayor para CaCl₂ en comparación con KCl. El cambio

drástico en el tipo y la concentración de la salmuera requirió más de 4.0 PV para la estabilización de la presión diferencial.

Figura 29.

Perfiles de diferencial de presión determinado para el ensayo de desplazamiento DE.



Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Maya (Maya et al., 2023).

A partir de los desplazamientos LB y E1, se encontró que la inyección de salmueras de menor salinidad provocó un cambio importante en la humectabilidad en las etapas de inyección. Se encontró una superficie de roca menos humectable por agua debido a la disminución del S_{wi} (diferencias de 6.5, 16.1 y 11.9%) con respecto a la inyección de FW en las etapas DE2, DE3 y DE4. Sin embargo, este aparente cambio en la mojabilidad también puede estar influenciado por la formación de dispersiones *in situ*, lo que explicaría las mayores presiones diferenciales (ΔP). Este efecto es más pronunciado durante la inyección de KCl y $CaCl_2$, donde se registraron los mayores ΔP y menores S_{wi} . Maya (Maya et al., 2020) informó que este crudo es propenso a formar

dispersiones espontáneas (emulsiones de agua en aceite) cuando se expone a salmueras de baja salinidad. Además, también reportó un ΔP alto al diluir la misma salmuera de campo FW con agua desionizada DW usando un núcleo Berea y el mismo crudo considerando un protocolo experimental diferente (Maya et al., 2020). Una observación relevante de estas eficiencias de desplazamiento es que ni FW (DE1) ni la salmuera de baja salinidad de $MgCl_2$ (DE2) sugirieron ninguna interacción fluido-fluido o fluido-roca independientemente del contraste de salinidad (un orden de magnitud) bajo las condiciones evaluadas. Por lo tanto, para explicar potencialmente la importancia de la fase de oleosa en los desplazamientos de baja salinidad, se recolectaron todos los efluentes y se realizó el análisis de composición iónica mediante CE.

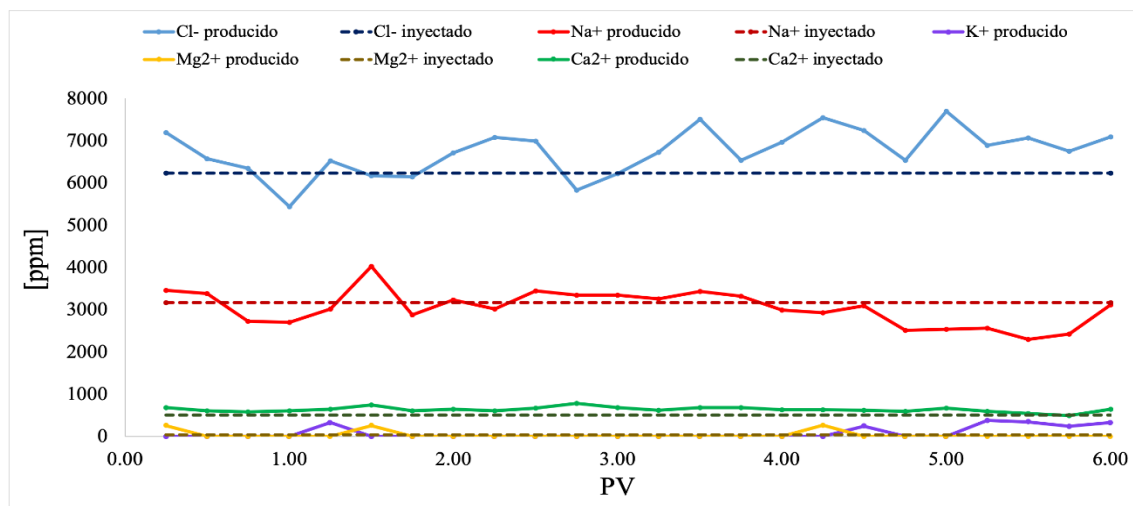
La composición iónica de las salmueras inyectadas se representa con líneas discontinuas para facilitar las interpretaciones del análisis de efluentes de cada etapa de inyección (**Figura 30-Figura 35**). La **Figura 30** muestra los resultados del primer desplazamiento (DE1) realizado con salmuera de formación FW. Para esta prueba, la concentración de los principales iones de la salmuera inyectada y producida presentó algunas desviaciones. El anión cloruro mostró una tendencia decreciente después del primer PV (volumen poroso), seguida de variaciones con valores superiores, entre 300 y 1465 ppm, de la concentración inyectada.

En cuanto a la elución de los cationes inyectados, el sodio también mostró una ligera disminución en las primeras etapas del desplazamiento. Después del primer PV, el Na^+ se mantuvo razonablemente cerca de su concentración inyectada (3166 ppm) hasta los 3.5 PV cuando comenzó a disminuir hasta la última muestra analizada.

El catión calcio se detectó con valores superiores a su concentración inyectada durante la mayor parte del desplazamiento (45-283 ppm). En una cantidad reducida de efluentes, la concentración de K^+ y Mg^{2+} resultó ligeramente superior en comparación con la salmuera de inyección. Sin embargo, la concentración de K^+ se identificó (330-377 ppm) en el PV final del desplazamiento, aunque este elemento no hacia parte de la salmuera inyectada. Las fluctuaciones en las concentraciones de todos los iones se consideraron razonables, y las bajas presiones diferenciales registradas durante este desplazamiento concuerdan con pocas interacciones en el sistema salmuera-roca-crudo.

Figura 30.

Composición iónica de la salmuera FW (líneas punteadas, Cl^- 6228.0, Na^+ 3166.0, Mg^{2+} 40.4, Ca^{2+} 503.1 ppm, Tabla 7) y los efluentes durante DE1.



Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Maya (Maya et al., 2023).

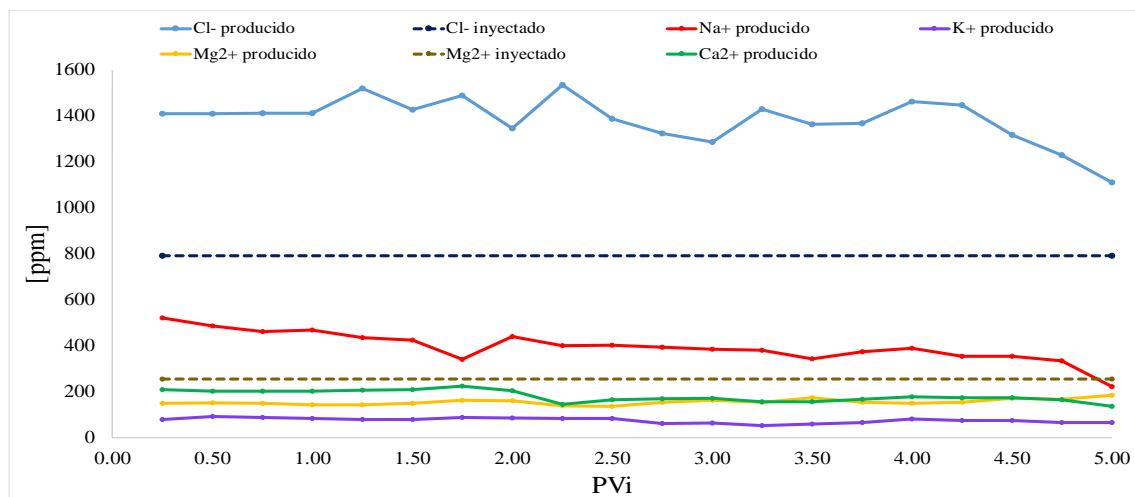
Después de la prueba DE1 con FW, el núcleo se restauró con crudo para continuar con el desplazamiento usando una salmuera de 1000 ppm de $MgCl_2$ (DE2), como se muestra en la **Figura 31**. Después del cambio de salmuera, se observó la reducción abrupta de la concentración de Cl^- y

Na^+ , la disminución al cambiar de FW a la salmuera de MgCl_2 de menor salinidad ocurrió 1.75 PV antes que el experimento en ausencia de crudo (**Figura 28**). Sin embargo, a pesar del contraste de concentración de cloruros (diferencia de 5437 ppm entre DE1 y DE2), los efluentes de esta prueba presentaron concentraciones de Cl^- un 75% más altas a la salmuera inyectada (791 ppm, **Tabla 7**). Este resultado difiere del obtenido durante el desplazamiento con FW y más aún con el desplazamiento LB sin crudo (**Figura 28**).

Por el contrario, la concentración de magnesio estuvo durante todo el análisis por debajo de la concentración inyectada (255 ppm), sugiriendo un posible intercambio catiónico con la fase oleosa, lo que puede explicar la composición de los efluentes. La alta concentración de cationes (Na^+ , K^+ y Ca^{2+}), no incluidos en la salmuera inyectada, representó uno de los hallazgos más relevantes de esta prueba.

Figura 31.

Composición iónica de la salmuera MgCl_2 (líneas punteadas, Cl^- 791.2, Mg^{2+} 253.6 ppm, Tabla 7) y los efluentes durante DE2.



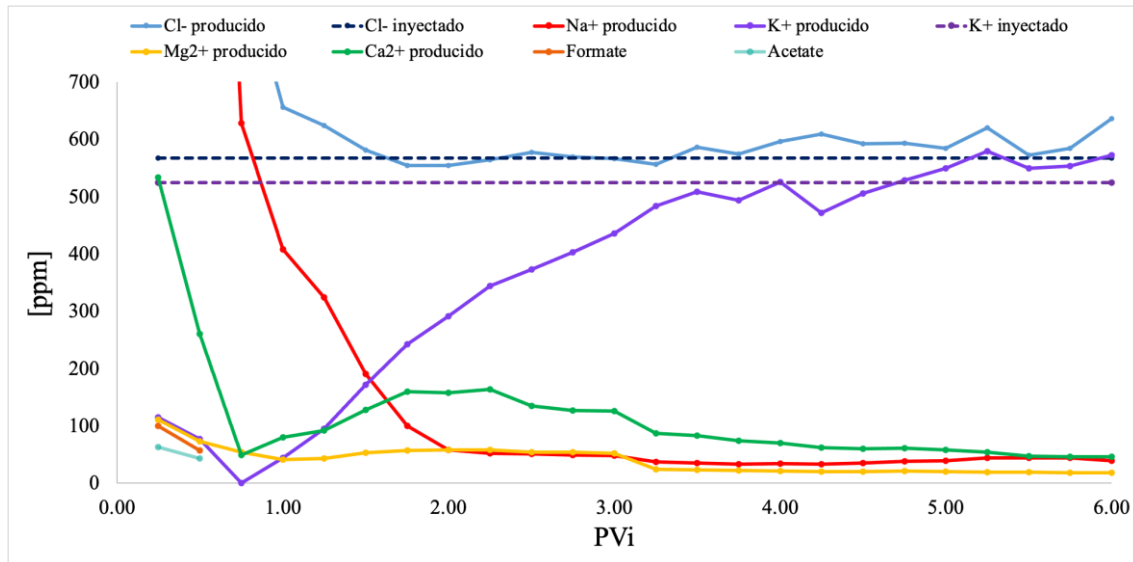
Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Maya (Maya et al., 2023).

Se pudo prever una alta concentración de estos cationes en las primeras etapas del desplazamiento debido al cambio de las salmueras de FW por $MgCl_2$ (efectos de dilución). Sin embargo, la concentración elevada de iones en el agua producida se mantuvo después de inyectar aproximadamente 4 PV cuando Cl^- , Na^+ y Ca^{2+} comenzaron a mostrar una tendencia decreciente. La comparación de los resultados de DE2 con las concentraciones iónicas y composición de los efluentes del experimento en ausencia de crudo (**Figura 28**), sugirió que la identificación de iones no presentes en la salmuera de inyección se produjo por su transferencia a partir del crudo.

En este caso particular, la salmuera de Mg^{2+} de baja salinidad promueve la liberación de iones Na^+ , K^+ y Ca^{2+} del sistema, lo que no sucedió en los desplazamientos LB y DE1. El intercambio catiónico crudo:salmuera evidenciado no sugirió la posible formación de dispersiones *in situ* con base en la eficiencia de desplazamiento (ver **Tabla 8**) y presiones diferenciales (ver **Figura 29**) obtenidas en este experimento. Después de alcanzar las condiciones de crudo irreducible con $MgCl_2$, en el siguiente paso de la prueba se resaturó el plug de berea con FW y restauró con crudo hasta alcanzar las condiciones de S_{wi} . En esta etapa se obtuvo una reducción de aproximadamente 61% en el S_{wi} en comparación con la primera prueba con FW (ver **Tabla 8**), lo que sugiere un cambio importante en la mojabilidad generado durante la secuencia de desplazamientos. En esta etapa se inició el desplazamiento con salmuera de 1000 ppm de KCl (DE3). La composición iónica de esta prueba se muestra en la **Figura 32**.

Figura 32.

Composición iónica de la salmuera KCl (líneas punteadas, Cl^- 567.8, K^+ 626.3 ppm, Tabla 7) y los efluentes durante DE3.



Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Maya (Maya et al., 2023).

Para el desplazamiento con KCl (DE3), también se evidenció la rápida reducción de la salinidad como consecuencia de la inyección de una salmuera de menor salinidad en comparación con la FW. Este comportamiento fue similar pero más lento al observado durante la inyección de 1000 ppm de MgCl_2 (DE2). Sin embargo, los perfiles de composición iónica representados en la **Figura 32** muestran claramente una respuesta diferente a la inyección de MgCl_2 . Se observaron efectos de dilución de cloruro y sodio. Sin embargo, la concentración de Cl^- en los efluentes alcanzó la concentración inyectada después de 1.5 PV mostrando un ligero aumento durante la segunda mitad del desplazamiento DE3 (hasta 53 ppm por encima de la concentración inyectada).

Este comportamiento es similar al observado durante el experimento en ausencia de crudo (**Figura 28**). La concentración de potasio mostró una tendencia similar a la observada durante la prueba el desplazamiento LB. Sin embargo, la concentración inyectada se alcanzó más rápido ($\approx 3,5$ PV) cuando se incluyó al crudo como componente del sistema. Por otro lado, la concentración de cationes (Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}), no incluidos en la salmuera inyectada, se produjo durante los 6 PV inyectados y el catión sodio mostró su dilución estabilizándose hasta el final del desplazamiento (40-60 ppm). La elución de Mg^{2+} evidenció su dilución hasta 58 ppm, disminuyendo gradualmente hasta llegar a 18 ppm luego de la inyección de 6 PV. Sin embargo, la concentración de calcio mostró un comportamiento completamente diferente.

Ca^{2+} inicialmente disminuyó debido a los efectos de dilución de FW con el frente de inyección de la salmuera de KCl alcanzando un mínimo de 48 ppm (≈ 0.75 PV). En este punto, su concentración comenzó a aumentar y se mantuvo por encima de 126 ppm para 2 PV, y después de 3 PV, el catión Ca^{2+} comenzó a disminuir, pero se mantuvo por encima de 45 ppm durante toda la prueba de desplazamiento. Finalmente, los efluentes mostraron la presencia de aniones orgánicos de bajo peso molecular como formiato (99-57 ppm) y acetato (63-43 ppm) en las primeras etapas de producción (0,5 PV), sin embargo, estos aniones orgánicos no se identificaron en etapas posteriores.

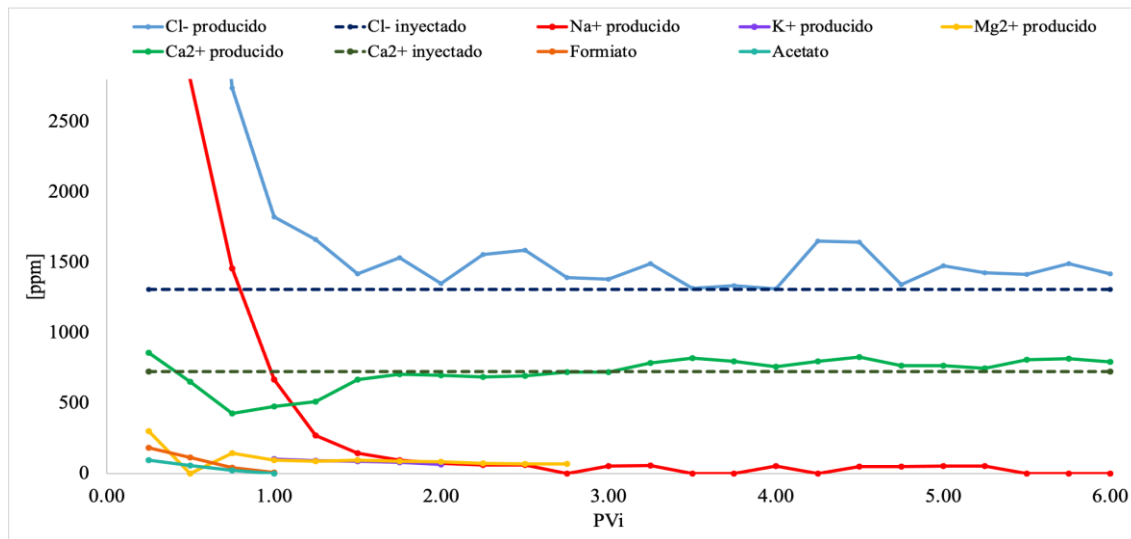
Los resultados de la prueba DE3 demostraron el diferente comportamiento al inyectar KCl vs. MgCl_2 (DE2) en un mismo sistema crudo:roca:salmuera. El aumento de cationes no incluidos en la salmuera de inyección respaldó los reportes de Maya *et al.* Frente a los procesos de desalinización y presencia aniones orgánicos hidrosolubles de alto peso molecular (no detectados por EC). La reducción del S_{wi} combinada con la desalinización del crudo en el medio poroso y la

identificación de carboxilatos de bajo peso molecular pueden explicar el aumento en el diferencial de presión ΔP observado en esta prueba en comparación con la inyección de FW o $MgCl_2$ (**Figura 29**).

Siguiendo el protocolo experimental descrito en la figura 3-4, se realizó el desplazamiento final (DE4) inyectando $CaCl_2$ a 2000 ppm (**Figura 33**). Durante el acondicionamiento con FWA y crudo, el S_{wi} aumentó $\approx 40\%$ con respecto a la eficiencia de desplazamiento anterior (DE3). Sin embargo, este S_{wi} sigue siendo un 45 % más bajo que el obtenido durante el desplazamiento inicial utilizando salmuera de campo o DE1. Los perfiles de composición iónica se muestran en la **Figura 33** y mostraron claramente una respuesta diferente a la inyección de salmueras anteriores de baja salinidad ($MgCl_2$, **Figura 31** y KCl , **Figura 32**).

Figura 33.

Composición iónica de la salmuera $CaCl_2$ (líneas punteadas, Cl^- 1308.7, Ca^{2+} 739.8 ppm, Tabla 7) y los efluentes durante DE4.



Nota. Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Maya (Maya et al., 2023).

Las principales observaciones de este desplazamiento evidenciaron la rápida reducción de la salinidad durante la inyección de CaCl_2 (DE4), especialmente para los iones cloruro y sodio, dadas las grandes diferencias entre el FW y la salmuera inyectada. Se observó un fuerte efecto de dilución de cloruro (diferencia de 4919 ppm), alcanzando en los efluentes la concentración inyectada después de 1.5 PV manteniéndose cercano a este valor por el límite superior (máximo de 344 ppm) de la concentración inyectada de 1309 ppm durante todo el desplazamiento. Este comportamiento también se observó en el desplazamiento LB durante al menos 10 PV hasta que se registró una disminución en la concentración de Cl^- (**Figura 28**).

La concentración de calcio inyectada en la salmuera de CaCl_2 fue 219 ppm superior a la incluida en la salmuera FW. Por lo tanto, el efecto de dilución observado entre 0.5 y 1.5 PV se atribuyó al desplazamiento de la FW por la salmuera de CaCl_2 . Después de 1.5 PV, el Ca^{2+} se mantuvo notablemente estable y cercano a la concentración inyectada (722 ppm). Esto sugirió que el calcio presente en el crudo, intercambiado con otras salmueras de baja salinidad, de alguna manera se equilibró con el Ca^{2+} en la salmuera inyectada disminuyendo su capacidad de intercambio. El sodio no estuvo presente en la salmuera de CaCl_2 inyectada, pero ayudó a demostrar el efecto de dilución de este catión durante la prueba. El catión Na^+ alcanzó una concentración mínima de 61 ppm a 2.5 PV. Más allá de este punto, se detectó sodio en algunos efluentes con concentraciones que oscilaron entre 3 y 55 ppm.

Otros cationes (K^+ y Mg^{2+}), no incluidos en la salmuera inyectada, mostraron una tendencia similar. El catión Mg^{2+} también mostró un efecto de dilución, y su concentración se mantuvo estable y superior (26 a 260 ppm) a la concentración inyectada (40 ppm) hasta 2.75 PV. Aun así, no se volvió a detectar durante la segunda mitad del desplazamiento DE4. El potasio solo se detectó

después de 1 PV para un volumen de poro (60 a 100 ppm). Los efluentes de este experimento también mostraron la presencia de aniones orgánicos de bajo peso molecular como formiato (180-7 ppm) y acetato (93-21 ppm) antes del primer PV.

Vale la pena mencionar que la concentración de estos carboxilatos fue mayor a la que se identificó durante la inyección de KCl de DE3. A partir de estos desplazamientos se pudo concluir que la presencia de crudo produjo la elución de una composición iónica completamente diferente en comparación con las observadas durante el desplazamiento LB. La producción de cationes que no estaban presentes en las salmueras de baja salinidad inyectadas y que no fueron detectados durante los experimentos en ausencia de crudo apoyaron esta conclusión. Además, la detección de carboxilatos de bajo peso molecular durante la inyección de KCl y CaCl₂ también confirmó la influencia de las interacciones crudo:salmuera durante los desplazamientos de baja salinidad.

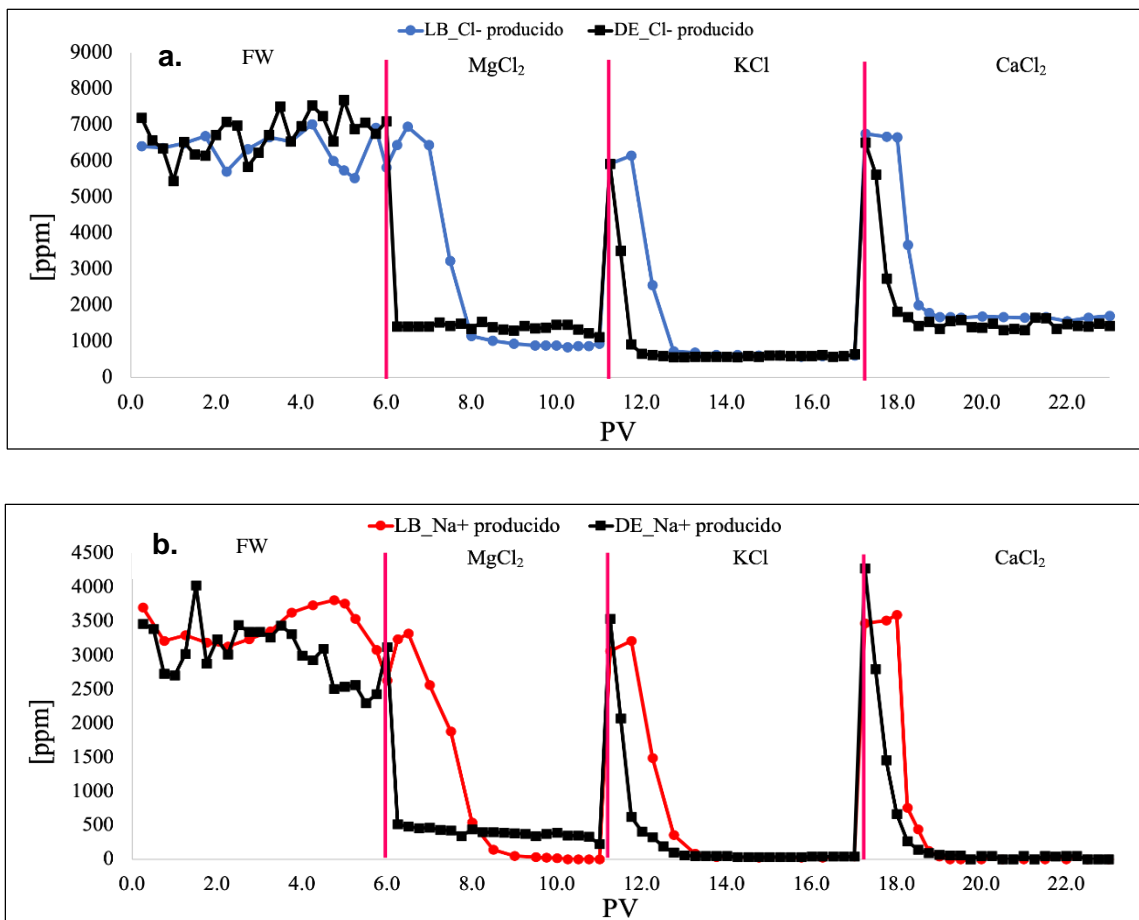
Para verificar la importancia de la fase de petróleo crudo, se comparó el perfil de composición iónica de los efluentes, con y sin crudo. Específicamente, la comparación de cloruro de sodio y cloruro de calcio se usó como ejemplos para mostrar las diferencias en la elución de estos iones durante la inyección de diferentes salmueras durante los desplazamientos (ver **Figura 34**). Es importante mencionar que no se incluyeron las etapas de inyección de salmuera FW entre salmueras de baja salinidad para facilitar la interpretación.

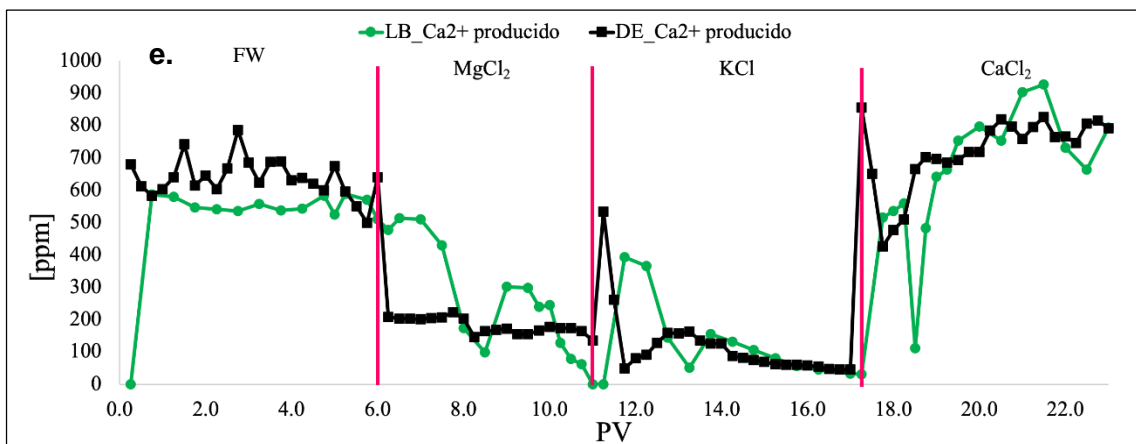
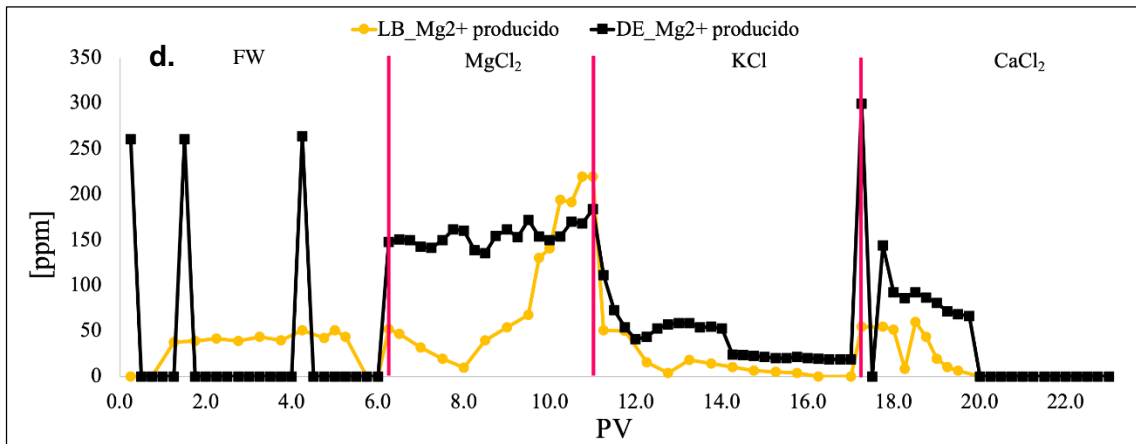
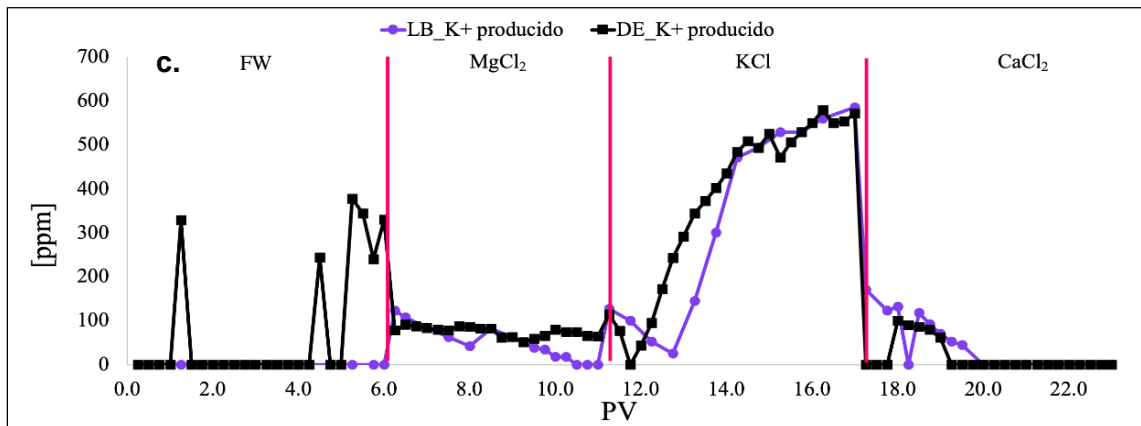
La **Figura 34** resumió la elución de los componentes iónicos identificados en los efluentes con diferentes salmueras en ausencia (LB producido en líneas de color) y presencia de petróleo crudo (DE producido en líneas negras). La elución de Cl⁻ y Na⁺ mostró tendencias similares en comparación con Ca²⁺. La concentración de cloruros presentó un comportamiento diferente durante la inyección de diferentes salmueras de baja salinidad y se observó que la concentración

de Cl^- eluido durante la eficiencia de desplazamiento (con crudo) fue mayor que el experimento LB y no se evidenció un efecto importante debido a la presencia de crudo. La concentración del anión cloruro eluido durante la prueba LB fue menor que el del desplazamiento en presencia de crudo.

Figura 34.

Comparación entre la composición iónica de los ensayos LB y DE.





Nota. Comparación de analitos entre los ensayos de línea base (línea de color) y la eficiencia de desplazamiento (línea negra en todos los casos) para iones: **a.** cloruros Cl^{1-} (azul), **b.** sodio Na^{1+}

(rojo), **c.** potasio K^{1+} (morado), **d.** magnesio Mg^{2+} (amarillo) y **e.** calcio Ca^{2+} (verde). Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Maya (Maya et al., 2023).

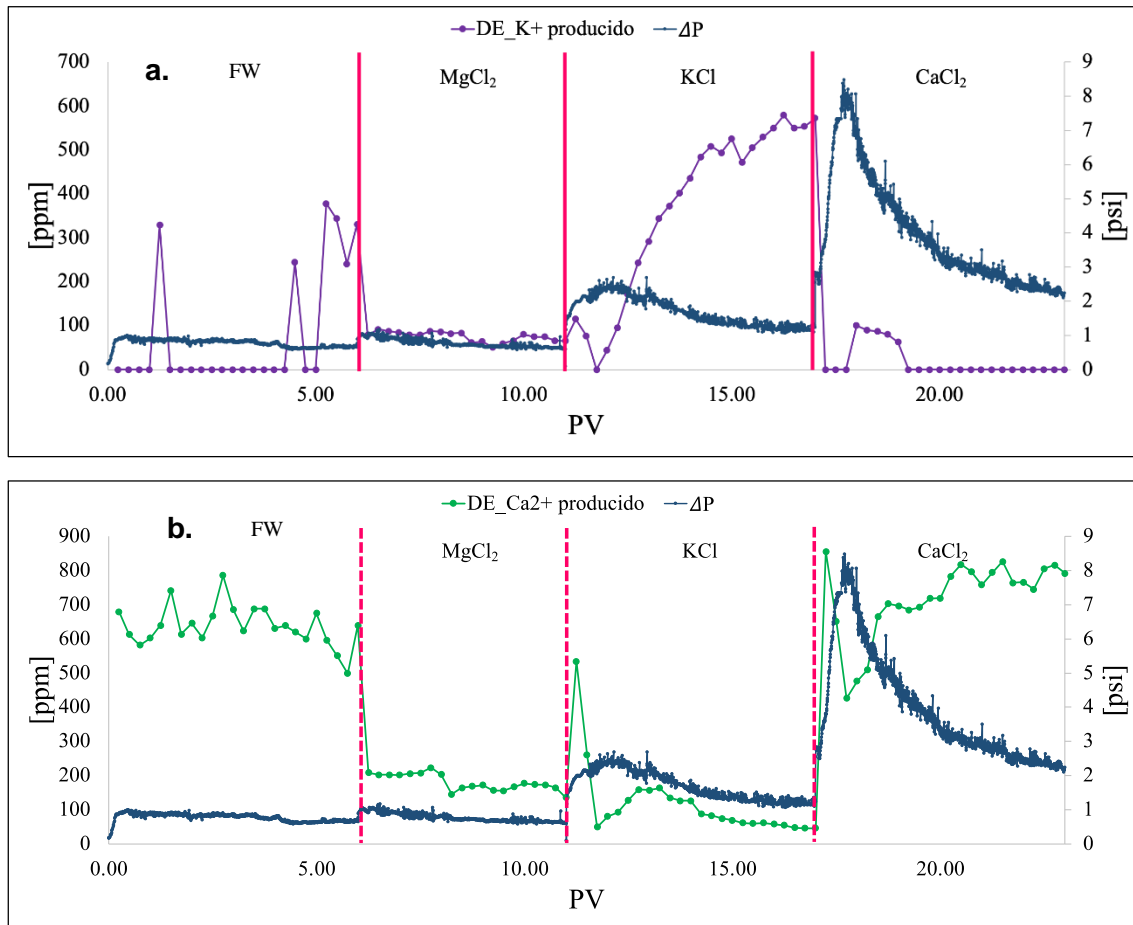
La principal diferencia entre la elución del anión Cl^{-} fue que el catión sodio no se detectó después de 2 a 3 PV en los experimentos LB al cambio de salmuera. Las principales diferencias del catión sodio se observaron durante la eficiencia de desplazamiento con $MgCl_2$. Estos resultados fueron esperados debido a que el catión sodio no formó parte de las salmueras de cloruro de baja salinidad. Para la elución de la concentración de calcio las diferencias fueron evidentes durante la inyección de diferentes salmueras.

Los resultados mostraron que la presencia de crudo pudo regular y estabilizar la concentración de Ca^{2+} más rápido durante la inyección de $MgCl_2$ y KCl en menor medida. Finalmente, en las primeras etapas de la inyección de $CaCl_2$, la elución de Ca^{2+} mostró un comportamiento similar al registrado para KCl . Sin embargo, la dispersión de los valores de Ca^{2+} durante los últimos 2 PV fue mayor para esta salmuera final.

No se observaron cambios importantes en ΔP durante la inyección de FW y $MgCl_2$. Sin embargo, las dos únicas pruebas que reportaron aumentos significativos de ΔP se observaron durante la inyección de KCl y $CaCl_2$ (**Figura 29**). Vale la pena notar que el fuerte aumento de ΔP observado en ambos experimentos ocurrió durante el período de reducción abrupta de la salinidad al cambiar de FW a KCl (1000 ppm) y $CaCl_2$ (2000 ppm), sin embargo, la mayor eficiencia de desplazamiento se obtuvo cuando se evaluó la salmuera de $CaCl_2$ de 2000 ppm (ver **Figura 35**).

Figura 35.

Perfiles de los cationes K^+ y Ca^{2+} y ΔP en los efluentes colectados del ensayo DE.



Nota. Comparación entre el comportamiento iónico obtenido en los efluentes del ensayo DE (línea de color) y el diferencial de presión (línea azul en ambos casos) para iones: **a.** potasio K^{1+} (morado) y **b.** calcio Ca^{2+} (verde). Esta imagen corresponde a una adaptación realizada al esquema de Maya (Maya et al., 2023).

Con base en la composición iónica de los efluentes de los desplazamientos con y sin crudo, fue claro que la presencia de petróleo alteró la composición iónica del agua producida durante la inyección de salmueras de baja salinidad. No hubo evidencia de sólidos producidos durante el

proceso de filtración (0,22 μm) antes del análisis del efluente por electroforesis capilar (EC), por lo que no se presentaron indicios que apoyaran un efecto de migración de finos.

Aunque la expansión de doble capa (DLE) ha sido sugerida como uno de los principales mecanismos de recuperación de petróleo en la inyección de agua de baja salinidad en la literatura, los resultados de este estudio mostraron que el intercambio iónico entre la salmuera y la fase oleosa no ha sido ampliamente considerado (Nasralla et al., 2013)(Shaker Shiran & Skauge, 2013). Un estudio reciente que evalúa el mecanismo DLE respaldado por simulación molecular informó de contradicciones en los efectos de la doble capa en condiciones de baja salinidad (Mehana et al., 2020).

La composición iónica de los efluentes registrados durante la inyección de salmueras de baja salinidad sugirió fuertemente la importancia de las interacciones crudo-salmuera. El intercambio iónico entre el petróleo del yacimiento utilizado en este estudio con salmueras de este tipo fue informado por primera vez por Maya (Maya et al., 2020). Las interacciones crudo-salmuera dieron como resultado un aumento de las concentraciones de Ca^{2+} y Cl^- después de interactuar durante siete días a la temperatura del yacimiento (60 °C).

Este resultado abrió la puerta a mecanismos de tipo fluido-fluido, aumentando el contenido iónico y la materia orgánica soluble en agua. La desalación de petróleo crudo es una operación de limpieza de petróleo bien conocida para eliminar las sales y otros posibles productos químicos de los campos petroleros antes de su refinación (Fahim et al., 2010). Comúnmente, los metales y las sales están presentes en los crudos de yacimiento y, en este caso particular, el crudo utilizado en este estudio (ver **Figura 10**) se produjo a partir de un yacimiento de arenisca de ambiente marino con cemento carbonático (Manrique et al., 2020). Esto explicó la variedad de iones producidos que

no están presentes en las salmueras de inyección utilizadas en las eficiencias de desplazamiento y confirmó que la desalinización del crudo pudo representar un mecanismo importante que llevo a desencadenar múltiples efectos atribuidos a la inyección de agua de baja salinidad.

El intercambio iónico entre las salmueras de baja salinidad y el petróleo del yacimiento pudo promover la formación de dispersiones *in situ* (emulsiones de agua en aceite) que explicarían los diferenciales de presiones y los cambios en los puntos finales registrados en dos de los tres desplazamientos DE (**Figura 30-Figura 33**). La única salmuera de baja salinidad que no mostró cambios relevantes en ΔP fue durante la inyección de $MgCl_2$.

El efecto de desalado observado en toda la composición iónica de los efluentes en este desplazamiento fue notable debido a la detección de valores superiores de cloruro inyectado y la producción de múltiples cationes no presentes en la salmuera de inyección. Esto último sugirió que la composición iónica generada limitó la posibilidad de formar dispersiones *in situ*. Este comportamiento difiere de los reportados por Joonaki et al. (2017), identificando que las microemulsiones de crudo en agua (O/W) más estables se obtuvieron usando Mg^{2+} en comparación con Ca^{2+} y Na^+ , lo que confirmaría que los efectos de baja salinidad serian específicos del yacimiento (Joonaki et al., 2017).

Como se mencionó anteriormente, el aumento máximo de ΔP observado con KCl y $CaCl_2$ ocurrió durante disminución de la salinidad observada durante el primer PV y la identificación de aniones de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (Joonaki et al., 2017). La presencia de compuestos orgánicos hidrosolubles en desplazamientos de baja salinidad ha sido documentada en la literatura (Garcia-Olvera & Alvarado, 2016; Maya et al., 2020; Piñerez Torrijos et al., 2018).

Collins et al. (2018) también informaron los cambios en la composición de los crudos durante la inyección de agua de baja salinidad, lo que confirmó la transferencia de moléculas orgánicas polares del crudo a la fase acuosa, lo que también fue consistente con el intercambio iónico entre el crudo y las salmueras de baja salinidad observado en este estudio (Collins et al., 2018). Además, el aumento de ΔP atribuido a la formación de dispersiones *in situ* fue consistente con las observaciones reportadas por Mahzari y Sohrabi (2015). Este estudio documentó que las microdispersiones juegan un papel crucial en la mejora de la recuperación de petróleo mediante la inyección de agua de baja salinidad (Mahzari & Sohrabi, 2015).

5. Conclusiones

Se caracterizó la humectabilidad del sistema de Crudo-Berea y salmueras FW, 1c-12c, 1s-10s y DW, a escala de laboratorio, a través de la medición del ángulo de contacto, obteniendo valores de 41.3° para el estado inicial de saturación con agua de formación FW y de 84.5° para el estado original de humectabilidad de la roca cuando fue saturada previamente con crudo. Ambos ángulos corresponden, en la escala de mojabilidad a dominios preferentes al agua y neutro respectivamente.

La mejor formulación evaluada en términos de alteración de la humectabilidad del sistema Crudo-Berea y salmueras FW, 1c-12c, 1s-10s y DW, fue para NaCl 5000 y/o 1000 ppm 3c/1c, por presentar WAI igual a 1 y lograr la disminución del ángulo de contacto desde 84.5° (humectabilidad neutra) hasta $29.2/31.6^\circ$, respectivamente (humectabilidad al agua).

Teniendo en cuenta que no hubo variaciones significativas en el intervalo de humectabilidad entre las formulaciones con sales de cloruros y sulfatos (entre 29 y 34° aproximadamente), se seleccionaron las salmueras con cloruros como potenciales analitos de interés en el diseño experimental.

Dentro de las salmueras de cloruros el intervalo de CA fue de $31.6-37.9^\circ$ para las formulaciones de 1000 ppm (a excepción de CaCl_2). El mismo intervalo para las salmueras de 5000 ppm fue entre $29.2-38.4^\circ$. En este orden de ideas, se encontró que no había variaciones

significativas de humectabilidad en ambas concentraciones y por este motivo se decidió usar formulaciones de 1000 ppm. Sin embargo, no fue posible evaluar los cuatro cationes de interés debido a la extensión, complejidad y disponibilidad de los ensayos de *coreflooding*. Se seleccionó un ion monovalente (K^+) y dos divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}). Para el caso de los iones calcio se seleccionó la concentración de 2000 ppm (TDS) con el fin de evaluar un punto medio entre 1000 y 3000 ppm, ya que a 1000 ppm se encontró un CA por encima de la línea base (FW) y se pretendía usar la menor cantidad posible de analitos.

La evaluación de las salmueras mostró que prácticamente todas las formulaciones FW, 1c-12c, 1s-10s y DW pueden alterar la humectabilidad de la interfase roca-crudo. Esto ocurre independientemente del potencial zeta y aparentemente el mecanismo de la expansión de la doble capa eléctrica no podría ajustarse al modelo en estudio.

A partir de los experimentos de eficiencia de desplazamiento se pudo concluir que la presencia de crudo (fase oleosa) mostró la elución de una composición iónica completamente diferente en comparación con las observadas durante las inundaciones de núcleo monofásicas. Esta conclusión se encontró respaldada por la producción de cationes que no estaban presentes en las salmueras de baja salinidad inyectadas y no fueron detectadas durante los experimentos en ausencia de crudo. Además, la detección de carboxilatos de bajo peso molecular durante la inyección de KCl y $CaCl_2$ también confirmó la influencia de las interacciones crudo:salmuera durante la inundación de baja salinidad o SmartWater.

Con base en la composición iónica de los efluentes de los desplazamientos con y sin crudo, fue evidente que la presencia de la fase oleosa alteró la composición iónica del agua producida durante la inyección de salmueras de baja salinidad. El aumento de las eficiencias de desplazamiento observado durante la inyección de KCl y CaCl₂ no logró ser explicada debido a los cambios de humectabilidad, reducción de IFT o interacciones salmuera:roca observados en este estudio. No hubo evidencia de sólido producido durante el proceso de filtración (0,22 μm) antes del análisis del efluente por electroforesis capilar (CE) por lo que la posibilidad de que dichas variaciones fueran producto de la migración de finos en las muestras de Berea y el comportamiento del diferencial de presión registrado durante las inundaciones del núcleo no fue tenido en cuenta. Aunque la expansión de doble capa (DLE) ha sido sugerida como uno de los principales mecanismos de recuperación de petróleo en inundaciones de agua de baja salinidad en la literatura (Nasralla et al., 2013, Skauge, 2013), los resultados de este estudio mostraron que el intercambio iónico entre la salmuera y la fase oleosa se ha pasado por alto. Un estudio reciente que evalúa el mecanismo DLE apoyado por simulación molecular reporta una contracción en la doble capa en condiciones de baja salinidad (Mehana et al., 2020). Por lo tanto, estos resultados traen algunas incertidumbres que respaldan el mecanismo DLE que debe investigarse más a fondo.

La composición iónica de los efluentes registrados durante las salmueras de baja salinidad sugirió fuertemente la importancia de las interacciones crudo: salmuera. Las interacciones fluido: fluido (crudo: salmuera) dieron como resultado un aumento de las concentraciones de Ca²⁺ y Cl⁻ después de interactuar durante siete días a la temperatura del yacimiento (60 °C). Este resultado abrió la puerta a mecanismos de tipo fluido-fluido, como el salting in-out, aumentando el contenido

iónico y el material orgánico soluble en agua. La desalación de petróleo crudo es una operación de limpieza de petróleo bien conocida con agua para eliminar las sales y otros posibles productos químicos de los campos petrolíferos antes de refinar el petróleo (Fahim et al., 2009). Comúnmente, los metales y las sales están presentes en los crudos del yacimiento y, en este caso particular, el petróleo crudo utilizado en este estudio se produce a partir de un yacimiento de arenisca con cemento de carbonato (Manrique et al., 2020). Esto explica la gran variedad de iones producidos que no están presentes en las salmueras de inyección utilizadas en las eficiencias de desplazamiento y confirma que la desalación de petróleo crudo puede representar un mecanismo importante que puede desencadenar múltiples efectos atribuidos al desplazamiento de agua de baja salinidad.

El intercambio iónico entre las salmueras de baja salinidad y el crudo del yacimiento pudo promover la formación de dispersiones *in situ* (emulsiones de agua en crudo) que explicarían las presiones diferenciales y los cambios en los puntos finales registrados en dos de las tres eficiencias de desplazamiento. La única salmuera de baja salinidad que no mostró cambios relevantes en sus diferenciales de presión fue durante la inyección de $MgCl_2$. El efecto de desalación observado en toda la composición iónica de los efluentes fue notablemente más alto que el anión Cl^- inyectado y la producción de múltiples cationes no presentes en la salmuera de inyección. Esto último sugirió que la composición iónica generada durante esta inyección central limitó la posibilidad de formar dispersiones *in situ*. Este comportamiento difirió de los resultados reportados por Joonaki et al. (2017), identificando que las microemulsiones de crudo en agua (O/W) más estables se obtuvieron

usando Mg^{2+} en comparación con Ca^{2+} y Na^+ , lo que confirma que los efectos de baja salinidad son específicos del yacimiento.

El aumento máximo de ΔP observado con KCl y $CaCl_2$ ocurrió durante la disminución de la salinidad observada durante el primer PV y la identificación de aniones ácidos orgánicos de bajo peso molecular. La presencia de compuestos orgánicos solubles en agua en baja salinidad y desplazamiento SmartWater ha sido documentada en la literatura (García-Olvera et al., 2016; Maya et al., 2018; Piñerez-Torrijos et al., 2020). Collins y col. (2018) también informaron los cambios de composición de los crudos durante el desplazamiento de agua de baja salinidad, lo que confirma la transferencia de moléculas orgánicas polares de la fase de crudo a la de agua, lo que también es consistente con el intercambio de iones entre el crudo y las salmueras de baja salinidad observado en este estudio. Además, el aumento de ΔP atribuido a la formación de dispersiones *in situ* es consistente con las observaciones reportadas por Mahzari y Sohrabi (2015). Este estudio documentó que las microdispersiones juegan un papel crucial en la mejora de la recuperación de petróleo mediante la inyección de agua de baja salinidad.

6. Recomendaciones

La evaluación de ensayos fluido-fluido, en los cuales se colocarían en contacto las salmueras evaluadas en este trabajo con el crudo a diferentes relaciones aceite/agua (WOR). Los sistemas serían expuestos a temperatura de yacimiento por determinado intervalo de tiempo. Se realizaría la separación de las fases. Se determinaría a las fases acuosas: pH, conductividad, concentración de iones orgánicos e inorgánicos, entre otras variables fisicoquímicas antes y después del periodo de contacto. A las fracciones aceitosas colectadas se les realizarían mediciones de viscosidad y tensión interfacial a las mismas condiciones de ensayo. De esta forma se podrían correlacionar cambios en los parámetros de estudio con las propiedades interfaciales del sistema y observar cambios iónicos por efectos salinos (efectos salt-in y salt-out). En este orden de ideas, se podrían estudiar los mecanismos SW-EOR desde un enfoque fluido-fluido.

También sería necesario continuar realizando los ensayos de interacciones fluido-roca (CA, ZP y *coreflooding*), a diferentes intervalos de salinidad, con otras matrices COBR y evaluando diferentes tipos de iones, para tratar de elucidar otros efectos importantes en la alteración de la humectabilidad del medio poroso por efecto de la baja salinidad.

Referencias Bibliográficas

- Acosta, A. (2017). *El recobro mejorado: la tabla de salvación*. La República.
<https://www.larepublica.co/analisis/amytkar-d-acosta-m-557896/el-recobro-mejorado-la-tabla-de-salvacion-2563661>
- Al-Saedi, H. N., Flori, R. E., & Brady, P. V. (2019). Effect of divalent cations in formation water on wettability alteration during low salinity water flooding in sandstone reservoirs: Oil recovery analyses, surface reactivity tests, contact angle, and spontaneous imbibition experiments. *Journal of Molecular Liquids*, 275, 163–172.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.093>
- Al-Shalabi, E., & Sepehrnoori, K. (2017). Low Salinity and Engineered Water Injection for Sandstone and Carbonate Reservoirs. In *Chapter 1 Introduction to Enhanced Oil Recovery Processes* (1st ed., pp. 1–5). Elsevier.
- Almeida da Costa, A., Trivedi, J., Soares, J., Rocha, P., Costa, G., & Embiruçu, M. (2020). An experimental evaluation of low salinity water mechanisms in a typical Brazilian sandstone and light crude oil with low acid/basic number. *Fuel*, 273(April), 117694.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117694>
- Alvarado, V., Garcia-Olvera, G., & Manrique, E. J. (2015). Considerations of adjusted brine chemistry for waterflooding in offshore environments. *OTC Brasil 2015: The Atlantic: From East to West - An Ocean of Innovation, October*, 1961–1978. <https://doi.org/10.4043/26293-ms>
- Amott, E. (1959). Observations Relating to the Wettability of Porous Rock. *Transactions of the*

AIME, 216(01), 156–162. <https://doi.org/10.2118/1167-g>

Anderson, W. G. (1985). Wettability Literature Survey - Part 1: Rock-Oil-Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability. *Society of Petroleum Engineers of AIME, (Paper) SPE*.

Anderson, W. G. (1986). Wettability Literature Survey - Part 2: Wettability Measurement. *JPT, Journal of Petroleum Technology*, 38(12), 1246–1262. <https://doi.org/10.2118/13933-pa>

Aslan, S., Fathi Najafabadi, N., & Firoozabadi, A. (2016). Non-monotonicity of the Contact Angle from NaCl and MgCl₂ Concentrations in Two Petroleum Fluids on Atomistically Smooth Surfaces. *Energy and Fuels*, 30(4), 2858–2864. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00175>

ASTM D1193. (2006). Standard Specification for Reagent Water (Reapproved 2018). *American Society for Testing and Materials*, 11, 1–6. <https://doi.org/10.1520/D1193-06R18>

ASTM D3230. (2019). Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method). *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1520/D3230-19>

ASTM D4006. (2022). Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–11. <https://doi.org/10.1520/D4006-22>

ASTM D4007. (2022). Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure). *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–13. <https://doi.org/10.1520/D4007-22>

ASTM D4124. (2009). Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions (Reapproved 2018). *American Society for Testing and Materials*, 4, 1–8. <https://doi.org/10.1520/D4124-09R18>

- ASTM D4294. (2021). Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–9. <https://doi.org/10.1520/D4294-21>
- ASTM D4807. (2005). Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration (Reapproved 2020). *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–5. <https://doi.org/10.1520/D4807-05R20>
- ASTM D5002. (2022). Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Oils by Digital Density Analyzer. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1520/D5002-22>
- ASTM D5291. (2021). Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–8. <https://doi.org/10.1520/D5291-21>
- ASTM D5863. (2022). Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–8. <https://doi.org/10.1520/D5863-22>
- ASTM D7691. (2016). Standard Test Method for Multielement Analysis of Crude Oils Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). *American Society for Testing and Materials*, 8, 1–10. <https://doi.org/10.1520/D7691-16>
- ASTM D7945. (2021). Standard Test Method for Determination of Dynamic Viscosity and Derived Kinematic Viscosity of Liquids by Constant Pressure Viscometer. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–6. <https://doi.org/10.1520/D7945-21A>
- ASTM D974. (2021). Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator

Titration. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1520/D0974-21>

Bartels, W. B., Mahani, H., Berg, S., & Hassanizadeh, S. M. (2019). Literature review of low salinity waterflooding from a length and time scale perspective. *Fuel*, 236(February 2018), 338–353. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.018>

Bernard, G. G. (1967). Effect of floodwater salinity on recovery of oil from cores containing clays. *Society of Petroleum Engineers - SPE California Regional Meeting, CRM 1967*.

British Petroleum. (2022). *BP Statistical Review of World Energy 2022 - 71st Edition*. BP. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>

Castro, R., Maya, G., Mercado, D., Trujillo, M., Soto, C., & Pérez, H. (2010). Enhanced Oil Recovery (EOR) status - Colombia. *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference Proceedings*, 2, 1184–1190. <https://doi.org/10.2118/139199-ms>

Chavan, M., Dandekar, A., Patil, S., & Khataniar, S. (2019). Low-salinity-based enhanced oil recovery literature review and associated screening criteria. *Petroleum Science*, 16(6), 1344–1360. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0325-7>

Collins, I. R., Couves, J. W., Hodges, M., McBride, E. K., Pedersen, C. S., Salino, P. A., Webb, K. J., Wicking, C., & Zeng, H. (2018). Effect of low salinity waterflooding on the chemistry of the produced crude oil. *Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery, 2018-April*. <https://doi.org/10.2118/190191-ms>

Cornelis, K., & Cornelius, H. (2018). Manual de mineralogía. In *14. Asociaciones de minerales: Introducción a la petrología y minerales filonianos* (4th ed., pp. 636–637). Reverté.

- Craig, F. F. (1971). The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding. In *Chapter 2 Basic Water-Oil Flow Properties of Reservoir Rock* (2nd ed., pp. 12–15).
- Donaldson, E. C., Thomas, R. D., & Lorenz, P. B. (1969). Wettability Determination and Its Effect on Recovery Efficiency. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 9(01), 13–20.
<https://doi.org/10.2118/2338-pa>
- dos Santos, R. G., Mohamed, R. S., Bannwart, A. C., & Loh, W. (2006). Contact angle measurements and wetting behavior of inner surfaces of pipelines exposed to heavy crude oil and water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 51(1–2), 9–16.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.11.005>
- Farajzadeh, R., Guo, H., Van Winden, J., & Bruining, J. (2017). Cation Exchange in the Presence of Oil in Porous Media. *ACS Earth and Space Chemistry*, 1(2), 101–112.
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.6b00015>
- Gandomkar, A., & Rahimpour, M. R. (2017). The impact of monovalent and divalent ions on wettability alteration in oil/low salinity brine/limestone systems. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 1003–1013. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.095>
- Garcia-Olvera, G., & Alvarado, V. (2016). The Potential of Sulfate as Optimizer of Crude Oil-Water Interfacial Rheology to Increase Oil Recovery During Smart Water Injection in Carbonates. SPE IOR Conference, 9–12. <https://doi.org/10.2118/179544-MS>
- Glover, P. W., & Jackson, M. D. (2010). Borehole electrokinetics. *Lead Edge*, 29, 724–728.
<https://doi.org/10.1190/1.3447786>
- Hua, Z., Li, M., Ni, X., Wang, H., Yang, Z., & Lin, M. (2016). Effect of injection brine composition on wettability and oil recovery in sandstone reservoirs. *Fuel*, 182, 687–695.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.009>

International Energy Agency. (2022). *Energy Statistics Data Browser*. IEA.
<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy supply&indicator=TESbySource>

Jackson, M. D., Vinogradov, J., Hamon, G., & Chamerois, M. (2016). Evidence, mechanisms and improved understanding of controlled salinity waterflooding part 1: Sandstones. *Fuel*, 185, 772–793. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.075>

Jadhunandan, P. P., & Morrow, N. R. (1995). Effect of wettability on waterflood recovery for crude-oil/brine/rock systems. *SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers)*, 10(1), 40–46. <https://doi.org/10.2118/22597-PA>

Joonaki, E., Hassanpouryouzband, A., Burgass, R., & Tohidi, B. (2017). Effect of Water Chemistry on Asphaltene Stabilised Water in Oil Emulsions - A New Search for Low Salinity Water Injection Mechanism. July. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201701297>

Kakati, A., & Sangwai, J. S. (2018). Wettability Alteration of Mineral Surface during Low-Salinity Water Flooding: Role of Salt Type, Pure Alkanes, and Model Oils Containing Polar Components. *Energy and Fuels*, 32(3), 3127–3137. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03727>

Katende, A., & Sagala, F. (2019). A critical review of low salinity water flooding: Mechanism, laboratory and field application. *Journal of Molecular Liquids*, 278, 627–649. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.037>

Lager, A., Webb, K. J., Black, C. J. J., Singleton, M., & Sorbie, K. S. (2008). Low salinity oil recovery - An experimental investigation. *Petrophysics*, 49(1), 28–35.

- Ligthelm, D., Gronsveld, J., Hofman, J., Brussee, N., Marcelis, F., & Van Der Linde, H. (2009). Novel waterflooding strategy by manipulation of injection brine composition (SPE-119835). *71st European Association of Geoscientists and Engineers Conference and Exhibition 2009: Balancing Global Resources. Incorporating SPE EUROPEC 2009*, 2(Figure 1), 1313–1335.
- Liu, F., & Wang, M. (2020). Review of low salinity waterflooding mechanisms: Wettability alteration and its impact on oil recovery. *Fuel*, 267(December 2019), 117112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117112>
- Liu, Z., Liang, Y., Wang, Q., Guo, Y., Gao, M., Wang, Z., & Liu, W. (2020). Status and progress of worldwide EOR field applications. In *Journal of Petroleum Science and Engineering* (Vol. 193, Issue December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107449>
- Lluch, J. (2011). Tecnología y margen del refino del petróleo. In *1.1 Generalidades y caracterización básicas* (1st ed., pp. 6–7). Diaz de Santos.
- Mahzari, P., & Sohrabi, M. (2015). Impact of Micro-Dispersion Formation on Effectiveness of Low Salinity Waterflooding. April. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201412103>
- Manrique, E., Delgadillo, C., Maya, G., & Gelvis, J. (2020). EOR screening methods assisted by digital rock analysis: A step forward. *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference Proceedings, 2020-July*. <https://doi.org/10.2118/199107-ms>
- Maya, G. (2023). *Evaluación de la Interacción Fluido-Fluido y Fluido-Roca en Procesos de Inyección de Agua de Salinidad Modificada (IASM) y su impacto en la recuperación de aceite en sistemas de areniscas*.
- Maya, G., Cardona, L., Rueda, M., & Cortés, F. (2020). Effect of ionic strength in low salinity water injection processes. *CTyF - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 10(2), 17–26.

<https://doi.org/https://doi.org/10.29047/01225383.269>

- Maya, G., Carreño, A. L., Monares, F. L., Romero, A. R., Cortez, F. B., Franco, C. A., & Manrique, E. (2023). Rock-Oil-Brine Dominant Mechanisms in Smart Water Flooding. *Energies*, *16*, 2043. <https://doi.org/doi.org/10.3390/en16042043>
- McCraffery, F. G. (1972). Measurement of Interfacial Tensions and Contact Angles At High Temperature and Pressure. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, *11*(3), 26–32. <https://doi.org/10.2118/72-03-03>
- McGuire, P. L., Chatham, J. R., Paskvan, F. K., Sommer, D. M., Carini, F. H., & Exploration, B. P. (2005). Low Salinity Oil Recovery: An Exciting New EOR Opportunity for Alaska's North Slope. *SPE*, *93903*, 1–15.
- Mehana, M., Fahes, M., Kang, Q., & Viswanathan, H. (2020). Molecular simulation of double layer expansion mechanism during low-salinity water flooding. *Journal of Molecular Liquids*, *318*, 114079. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114079>
- Mohamed, M. I., & Alvarado, V. (2017). Smart water flooding in Berea sandstone at low temperature: Is wettability alteration the sole mechanism at play? *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/187311-ms>
- Moosavi, S. R., Rayhani, M., Malayeri, M. R., & Riazi, M. (2019). Impact of monovalent and divalent cationic and anionic ions on wettability alteration of dolomite rocks. *Journal of Molecular Liquids*, *281*, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.078>
- Morrow, N. R. (1990). Wettability and its effect on oil recovery. *JPT, Journal of Petroleum Technology*, *42*(12), 1476–1484. <https://doi.org/10.2118/21621-PA>
- Nasralla, R. A., Alotaibi, M. B., & Nasr-El-Din, H. A. (2011). Efficiency of oil recovery by low

- salinity water flooding in sandstone reservoirs. *Society of Petroleum Engineers Western North American Regional Meeting 2011, 1967*, 578–593. <https://doi.org/10.2118/144602-ms>
- Nasralla, R. A., Bataweel, M. A., & Nasr-El-Din, H. A. (2013). Investigation of wettability alteration and oil-recovery improvement by low-salinity water in sandstone rock. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 52(2), 144–154. <https://doi.org/10.2118/146322-PA>
- Nasralla, R. A., & Nasr-El-Din, H. A. (2014). Impact of cation type and concentration in injected brine on oil recovery in sandstone reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 122, 384–395. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.07.038>
- Pollen, E. N., & Berg, C. F. (2019). Experimental investigation of osmosis as a mechanism for low-salinity EOR. *Society of Petroleum Engineers - Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2018, ADIPEC 2018*. <https://doi.org/10.2118/192753-ms>
- Rashid, S., Mousapour, M. S., Ayatollahi, S., Vossoughi, M., & Beigy, A. H. (2015). Wettability alteration in carbonates during “Smart Waterflood”: Underling mechanisms and the effect of individual ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 487, 142–153. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.067>
- Rayhani, M., Simjoo, M., & Chahardowli, M. (2020). Insights into effects of water chemistry on the sandstone wetting characteristics. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195(August), 107929. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107929>
- Romero, M. I., Gamage, P., Jiang, H., Chopping, C., & Thyne, G. (2013). Journal of Petroleum Science and Engineering Study of low-salinity water flooding for single- and two-phase experiments in Berea sandstone cores. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 110, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.08.050>

- Shaker Shiran, B., & Skauge, A. (2013). Enhanced oil recovery (EOR) by combined low salinity water/polymer flooding. *Energy and Fuels*, 27(3), 1223–1235. <https://doi.org/10.1021/ef301538e>
- Shehata, A. M., & Nasr-El-din, H. A. (2017). The role of sandstone mineralogy and rock quality in the performance of low-salinity waterflooding. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 20(1), 87–106. <https://doi.org/10.2118/181754-pa>
- Sheng, J. J. (2014). Critical review of low-salinity waterflooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 120, 216–224.
- Smart Servier Medical Art. (2020). *Laboratory Equipment Archives*. SERVIER. <https://smart.servier.com/category/general-items/equipment/laboratory-equipment/>
- SMWW 1080-C. (2017). Reagent Water Quality. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 2–3. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.010>
- SMWW 2320-B. (2017). Alkalinity-Titration Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 1–3. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.023>
- SMWW 2510-B. (2017). Conductivity-Laboratory Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 3–4. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.027>
- SMWW 3111-B. (2017). Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry-Direct Air/Acetylene Flame Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 5–6. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.043>
- SMWW 4500[(SO₄)₂]-E. (2017). Sulfate-Turbidimetric Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 3–4. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.098>
- SMWW 4500[Cl⁻]-B. (2017). Chloride-Argentometric Method. *Standard Methods for the*

- Examination of Water and Wastewater*, 23, 1–2. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.079>
- SMWW 4500[H+]-B. (2017). pH Value-Electrometric Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 1–5. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.082>
- Speight, J. (2016). Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands. In *Chapter 1 Heavy Oil and Tar Sand Bitumen* (2nd ed., pp. 15–21). Elsevier.
- Strand, S., Puntervold, T., & Austad, T. (2016). Water based EOR from clastic oil reservoirs by wettability alteration: A review of chemical aspects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146, 1079–1091. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.08.012>
- Tang, G. Q., & Morrow, N. R. (1999). Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 24(2–4), 99–111. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(99\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(99)00034-0)
- Yang, J., Dong, Z., Dong, M., Yang, Z., Lin, M., Zhang, J., & Chen, C. (2016). Wettability Alteration during Low-Salinity Waterflooding and the Relevance of Divalent Ions in This Process. *Energy and Fuels*, 30(1), 72–79. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01847>
- Yildiz, H. O., & Morrow, N. R. (1996). Effect of brine composition on recovery of Moutray crude oil by waterflooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14(3–4), 159–168. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00041-0](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00041-0)
- Young, T. (1805). An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Biological Sciences*, 95(65), 171–172. <https://doi.org/doi.org/10.1098/rspl.1800.0095>
- Yuan, Y., & Lee, R. (2013). Surface Science Techniques. In *Chapter 1 Contact Angles and Wetting Properties* (1st ed., pp. 3–5). https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1

