

**EVALUACIÓN DE LA REDUCCIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL ENTRE UN  
CRUDO CONDENSADO Y UNA SALMUERA Y CAMBIO DEL ÁNGULO DE  
CONTACTO POR MEDIO DE LA ADICIÓN DE AGENTES TENSOACTIVOS**

**GISELLE PAOLA BARAJAS ROMERO  
LUZ AMPARO JIMÉNEZ VELANDIA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2016**

**EVALUACIÓN DE LA REDUCCIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL ENTRE UN  
CRUDO CONDENSADO Y UNA SALMUERA Y CAMBIO DEL ÁNGULO DE  
CONTACTO POR MEDIO DE LA ADICIÓN DE AGENTES TENSOACTIVOS**

**GISELLE PAOLA BARAJAS ROMERO  
LUZ AMPARO JIMÉNEZ VELANDIA**

**Trabajo de grado para optar al título de química**

**Director  
LUIS FELIPE CARRILLO MORENO  
MSc. Químico**

**Co-director  
DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO  
PhD. Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2016**

## DEDICATORIA

A Dios por guiarme y darme fortaleza en cada una de las etapas de mi vida.

A mis padres Jaime Barajas y Francisca Romero, por su apoyo incondicional, esfuerzo y dedicación para sacarme siempre adelante y hacer de mí una mejor persona, sin ellos nada de esto sería posible.

A mis hermanos Angélica Barajas, Andrea Barajas y Jaime Barajas por su apoyo y enseñanzas a lo largo de mi carrera.

A mi novio y mejor amigo Cristian Jaimes, por estar presente en mi vida, llenándola de felicidad, enseñarme a verla de otra manera y hacerme crecer en mí misma.

*Giselle Barajas*

## DEDICATORIA

*¡A Dios, soy su consentida, y me demuestra de mil formas que siempre está a mi lado, acompañándome, cuidándome y mostrándome lo que es mejor para mí.*

*¡A mi padre Bernardo Jiménez, por ser el mejor ejemplo de hombre que conozco, por su apoyo infinito, por su dedicación a su familia, principalmente nosotros sus hijos, porque sin él no sería quien soy ahora.*

*¡A mi madre Crianta Velandia, por su compañía, su dedicación, y hasta sus regaños, por enseñarme que las cosas se logran con dedicación y esfuerzo, por darme tanto amor, siendo la mejor madre del mundo.*

*¡A mi hermano Gabriel Jiménez, por su constante apoyo y compañía, impulsándome cada día a sacar lo mejor de mí, aprovechando cada instante, cada cualidad y hasta cada defecto, animándome en esos días que todo se veía gris y mostrando que al final siempre hay algo positivo, te quiero eternamente.*

*Luz Amparo*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la universidad Industrial de Santander y a la Escuela de química por toda la formación brindada, para ser unas profesionales íntegras.

A nuestro director Luis Felipe carrillo por sus enseñanzas, dedicación, acompañamiento e interés en la búsqueda de esta meta, así mismo, a nuestro codirector Daniel Ricardo Molina por su tiempo, paciencia, apoyo y compromiso para guiarnos de la mejor manera.

A todas las personas del Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación, por abrirnos las puertas y permitirnos culminar este trabajo de investigación.

Al profesor Ángel Meléndez, director del laboratorio de Electroquímica, por la confianza brindada y por abrirnos un espacio para desarrollar más que las pruebas necesarias en su laboratorio.

A los laboratorios de Espectroscopia (LE) y Resonancia Magnética Nuclear, donde fueron llevados a cabo los análisis que contribuyeron en gran medida a cumplir los objetivos trazados.

A todas las demás personas que contribuyeron para la realización de este proyecto; A los profesores Jose Antonio Henao y Arnold Romero por su gran disposición y colaboración, demostrándonos que la labor de un docente nunca termina. Al grupo de trabajo del laboratorio de análisis petrofísicos, a Luz Dary por su colaboración, a Gonzalo, Raúl, Atala, Jesús R, y demás que nos brindaron su apoyo e hicieron más amenos los días de trabajo en el laboratorio. A Gabriel Jiménez, Isabel Araque y Jaime Barajas, por aportar su granito de arena en la construcción de este proyecto. A Andresito, por apoyarnos y prestarnos todo el material que necesitábamos aun con el miedo de nuestras manos prodigiosas y Nelson Fabián por su apoyo desinteresado.

Adicionalmente queremos hacer un agradecimiento especial a aquellas personas que hicieron parte de nuestro desarrollo personal y académico durante el camino construido dentro de la universidad. A Andrés Rueda y Lina Sánchez, por su amistad construida en lo impensable, que hizo de estos últimos semestres un verdadero placer.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. OBJETIVOS.....	18
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
2. ESTADO DEL ARTE.....	19
2.1 RECOBRO.....	19
2.2 TENSIÓN INTERFACIAL.....	21
2.2.1 Factores que afectan la tensión interfacial. ....	21
2.2.2.1 Concentración de Sal.....	21
2.2.2.2 Composición del crudo.....	22
2.2.2.3 Temperatura y presión.....	22
2.2.2.4 Concentración y tipo de tensoactivo.....	22
2.2.3 Medida de tensión interfacial: Método de gota giratoria.....	23
2.3 MOJABILIDAD Y ANGULO DE CONTACTO .....	24
2.3.2 Tipos de mojabilidad .....	26
2.3.3 Factores que afectan la mojabilidad .....	26
2.3.3.1 Composición de la salmuera .....	26
2.3.3.2 Tensoactivo .....	26
2.3.3.3 Naturaleza del crudo .....	26
2.3.3.4 Temperatura y presión.....	27
2.3.3.5 Tipo de roca.....	27

2.3.4	Medida de ángulo de contacto .....	28
2.4	PRESIÓN CAPILAR.....	28
2.5	VERIFICACIÓN DE LA MEDICION DE TENSION INTERFACIAL .....	30
2.6	LÍQUIDOS IÓNICOS .....	32
3	METODOLOGÍA .....	33
3.2	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	33
3.3	SÍNTESIS DEL LÍQUIDO IÓNICO Y MEDIDA DE LA TENSIÓN INTERFACIAL ...	34
3.4	DESPLAZAMIENTO .....	34
3.5	VERIFICACIÓN DEL MÉTODO .....	36
4	RESULTADOS Y DISCUSION.....	37
4.2	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	37
4.3	RESULTADOS TENSIÓN INTERFACIAL Y ÁNGULO DE CONTACTO .....	38
4.3.2	Análisis estadístico para tensión interfacial .....	38
4.3.3	Análisis para ángulo de contacto.....	41
4.4	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO .....	42
4.5	DESPLAZAMIENTO .....	47
4.6	VERIFICACIÓN DEL METODO .....	48
5	CONCLUSIONES .....	50
6	RECOMENDACIONES .....	51
	BIBLIOGRAFÍA.....	55
	ANEXOS.....	56

## LISTA DE TABLAS

	pág
<b>Tabla 1.</b> Parámetros diseño experimental. ....	33
<b>Tabla 2.</b> Diseño experimental. ....	37
<b>Tabla 3.</b> Resultados diseño experimental.....	38
<b>Tabla 4.</b> Tabla de análisis de varianza para tensión interfacial (ANOVA).....	40
<b>Tabla 5.</b> Tabla de análisis de varianza para ángulo de contacto. ....	42
<b>Tabla 6.</b> Principales señales de IR .....	43
<b>Tabla 7.</b> Resultados liquido iónico .....	47
<b>Tabla 8.</b> Dimensiones y propiedades de la muestra.....	47

## LISTA DE FIGURAS

pág

<b>Figura 1.</b> Diagrama del rol de la tensión interfacial en inyección de surfactantes .	20
<b>Figura 2.</b> Mecanismo molecular propuesto para el efecto de la concentración de tensoactivo sobre la tensión interfacial .....	23
<b>Figura 3.</b> Método de gota giratoria, en la parte superior la gota se encuentra a baja velocidad y en la parte inferior a una alta velocidad .....	24
<b>Figura 4.</b> Esquema de un sistema de dos líquidos inmiscibles en contacto con una superficie mineral.....	25
<b>Figura 5.</b> Esquema de la función de la mojabilidad y ángulo de contacto sobre el desplazamiento de crudo .....	27
<b>Figura 6.</b> Relaciones de presión en tubos capilares para un sistema agua-crudo	29
<b>Figura 7.</b> Dependencia de la presión capilar sobre la mojabilidad y tamaño de poro.....	30
<b>Figura 8.</b> Montaje Síntesis liquido iónico .....	34
<b>Figura 9.</b> Reacción de síntesis del sulfato de tributilamonio.....	42
<b>Figura 10.</b> Espectro IR de sulfato de tributilamonio.....	43
<b>Figura 11.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN del sulfato de tributilamonio .....	44
<b>Figura 12.</b> Espectro <sup>13</sup> C -RMN del sulfato de tributilamonio.....	45
<b>Figura 13.</b> Espectro COSY del sulfato de tributilamonio. ....	45
<b>Figura 14.</b> Espectro HSQC del sulfato de tributilamonio .....	46

## LISTA DE GRÁFICAS

	pág
<b>Gráfica 1.</b> Pareto para tensión interfacial .....	39
<b>Gráfica 2.</b> Grafica de efectos principales para tensión interfacial.....	39
<b>Gráfica 3.</b> Grafica de interacción para tensión interfacial .....	40
<b>Gráfica 4.</b> Pareto para ángulo de contacto.....	41
<b>Gráfica 5.</b> Efectos principales para ángulo de contacto .....	41
<b>Gráfica 6.</b> Curvas para tensión interfacial .....	49

## LISTA DE ANEXOS

	pág
<b>Anexo A.</b> Datos curva 1 .....	56
<b>Anexo B.</b> Datos curva 2 .....	56
<b>Anexo C.</b> Datos curva 3 .....	57
<b>Anexo D.</b> Resultados montaje de técnica.....	58
<b>Anexo E.</b> Resultados de repetibilidad .....	60

## RESUMEN

### **TÍTULO:**

EVALUACIÓN DE LA REDUCCIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL ENTRE UN CRUDO CONDENSADO Y UNA SALMUERA Y CAMBIO DEL ÁNGULO DE CONTACTO POR MEDIO DE LA ADICIÓN DE AGENTES TENSOACTIVOS\*

### **AUTORES:**

GISELLE PAOLA BARAJAS ROMERO  
LUZ AMPARO JIMÉNEZ VELANDIA\*\*

### **PALABRAS CLAVE:**

Tensión interfacial, mojabilidad, presión capilar, tensoactivos, líquido iónico.

La tensión interfacial es una propiedad del flujo de líquidos en el medio poroso, importante para la recuperación mejorada de crudo por medio de la adición de agentes químicos. En este trabajo inicialmente se seleccionó entre cuatro tensoactivos comerciales y un líquido iónico sintetizado por las autoras, el mejor reductor de la tensión interfacial y para ello se realizó un diseño experimental cuyos datos fueron analizados utilizando el software Statgraphics. Además se estudió el cambio de mojabilidad, mediante la medición del ángulo de contacto entre un mineral y la fase acuosa. Con los resultados obtenidos se realizó una prueba de desplazamiento de fluidos en un medio poroso para evaluar el efecto del agente tensoactivo sobre la saturación de crudo residual en la muestra de roca y determinar su eficiencia en el recobro mejorado del hidrocarburo.

El tensoactivo sintetizado fue un líquido iónico de sulfato de tributilamonio caracterizado por resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC y COSY) y espectroscopia infrarroja.

Se encontró que el tensoactivo escogido produjo un aumento en el factor de recobro de crudo de 7,14%. Finalmente como aporte al Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación se realizó un estudio para evaluar la precisión y el límite superior de las medidas de tensión interfacial en el equipo de gota giratoria y una opción de verificación para pruebas posteriores.

---

\*Trabajo de grado para optar al título de química.

\*\*Escuela de Química. Facultad de ciencias. Universidad Industrial de Santander.

Director: Luis Felipe Carrillo Moreno, Msc. Codirector: Daniel Ricardo Molina Velazco, PhD.

## ABSTRACT

### TITLE:

EVALUATION OF INTERFACIAL TENSION REDUCTION BETWEEN CONDENSED CRUDE AND BRINE AND CHANGE OF CONTACT ANGLE THROUGH THE ADDITION OF SURFACTANTS\*

### AUTHORS:

GISELLE PAOLA BARAJAS ROMERO  
LUZ AMPARO JIMÉNEZ VELANDIA\*\*

### KEYWORDS:

Interfacial tension, wettability, capillary pressure, surfactants, ionic liquid.

Interfacial tension is a property of fluid flow in porous media, it is important for enhanced oil recovery by addition of chemical agents. In this work initially was selected the best reducing interfacial tension surfactant from four commercial surfactants and an ionic liquid synthesized by the authors. An experimental design is performed and its data were analyzed using the software Statgraphics. Additionally wettability change was studied by measuring the contact angle between a mineral and the aqueous phase. With the obtained results a fluid displacement test was performed in a porous médium to evaluate the effect of surfactant on residual oil saturation in the rock sample and to determine its efficiency in hydrocarbon enhanced recovery.

The synthesized surfactant was an tributylammonium sulfate ionic liquid, characterized by Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC y COSY) and infrared spectroscopy.

It was found that with the surfactant chosen, there was an increase in oil recovery factor of 7,14%. Finally, as a contribution to the laboratory of petrophysical analysis and formation damage, a study was conducted to evaluate the accuracy and the upper limit of the interfacial tensión measures in the spinning drop equipment and an option for further testing verification.

---

\*Grade Work Modality Investigation

\*\* School of Chemistry. Faculty of Science. Universidad Industrial de Santander.

Director: Luis Felipe Carrillo Moreno, Msc. Codirector: Daniel Ricardo Molina Velazco, PhD.

## INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles suplen más del 85% de la energía del mundo, generando la necesidad de encontrar cada año nuevas reservas de petróleo para reemplazar las agotadas. Una reserva de petróleo puede ser definida como un medio poroso y permeable que contiene salmuera, crudo y gas que se mueve a través de los pozos de producción por medio de una presión natural o aplicada <sup>1</sup>. Los yacimientos de petróleo tienen diferentes propiedades entre las cuales están la temperatura, tipo de crudo, composición de agua, salinidad, tensión interfacial, entre otros. La tensión interfacial posee gran importancia ya que determina las fuerzas de capilaridad en el medio poroso de la roca <sup>2-4</sup>, la cual afecta la mojabilidad, la distribución de gas, crudo y agua en el yacimiento <sup>5</sup>.

La producción de petróleo inicia con el flujo natural de los fluidos dentro del yacimiento, causado por mecanismos de empuje natural, bien sea empuje por acuífero activo, capa de gas, expansión de roca y fluidos, entre otros; cuando esta energía se disipa con el tiempo, se emplean técnicas de recobro secundarias, una de ellas es la inyección de agua en el yacimiento <sup>6</sup>. Sin embargo, la recuperación de crudo por estos métodos no supera el 50% y dos tercios o más quedan atrapados en el medio poroso de las rocas <sup>7</sup>. Diariamente la industria petrolera invierte grandes cantidades de dinero en la investigación de diferentes metodologías para aumentar la producción de sus reservas probadas de crudo. Para Colombia, que presenta gran cantidad de pozos en su mayoría de crudo pesado, mejorar las condiciones de recobro tiene gran importancia e impacto económico. El factor de recobro promedio es de 18% debido a las diferentes propiedades del yacimiento <sup>8</sup>.

Para aumentar el factor de recobro se han empleado nuevas alternativas conocidas como recuperación mejorada de petróleo (EOR por sus siglas en inglés), que se basan en la adición de energía térmica o presurizando el yacimiento con diferentes tipos de fluidos, y la adición de agentes químicos como los tensoactivos; compuestos que por lo general disminuyen la tensión interfacial, la cual debe ser menor a  $10^{-2}$  dinas/cm, para que el petróleo residual sea movilizado por medio de la inyección de estas soluciones <sup>4,7,9</sup>. Un yacimiento no solo es afectado por la tensión interfacial entre las fases líquidas inmiscibles sino también por las fuerzas que actúan en la interfase entre los líquidos y la superficie de la roca. La combinación de todas estas fuerzas determina la mojabilidad del yacimiento, que es un parámetro que afecta las propiedades petrofísicas de las rocas y el estudio de esta es fundamental para determinar el medio más eficaz de recuperación <sup>10</sup>, pues en una roca mojada por agua las fuerzas tienden a crear burbujas de crudo y en una roca mojada por crudo este tiende a adherirse a ella <sup>6</sup>.

Por otro lado, a condiciones de yacimiento algunos tensoactivos pierden sus propiedades debido a las altas temperaturas y concentraciones de sal; como alternativa se han estudiado los efectos de los líquidos iónicos sobre la tensión interfacial, estos son conocidos por su actividad en la superficie y en la formación de micelas, siendo buenos candidatos para este proceso de reducción, además de no perder sus propiedades a las condiciones de yacimiento y que no son contaminantes con el medio ambiente <sup>4,11,12</sup>

Los estudios a escala de laboratorio tienen gran importancia en las tecnologías EOR, puesto que sirven para probar, verificar y certificar productos y métodos, también el comportamiento de los procesos y fenómenos. Las pruebas de adición de agentes tensoactivos, muestran qué producto ofrece la mayor reducción de tensión interfacial, pero un trabajo de simulación a pequeña escala, permite comprobar que no afecta otro tipo de propiedades del crudo como mojabilidad, viscosidad, etc. Esto se ve reflejado en un gran ahorro de costos económicos para la industria, permitiendo aplicar la tecnología con la mejor calidad de producción <sup>1</sup>.

En este estudio se analizó la reducción de la tensión interfacial producida por cuatro tipos de tensoactivos y un líquido iónico a tres concentraciones diferentes, se seleccionó aquel que produjo la mayor reducción a partir del software Statgraphics con el fin de aumentar el factor de recobro de petróleo en campo. También se estudió que el cambio de ángulo de contacto que define la mojabilidad fuese favorable para el procedimiento final y se realizó un estudio a escala de laboratorio del proceso de producción en campo para corroborar la efectividad del tensoactivo escogido.

Como aporte al Laboratorio de Análisis Petrofísicos se realizó un estudio de la precisión y límites de la técnica de tensión interfacial. También se realizaron curvas de tensión interfacial vs concentración de tensoactivo, con el fin de establecer un procedimiento óptimo para la prueba de tensión interfacial en el laboratorio, además de encontrar un control de verificación para cada prueba.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la reducción de la tensión interfacial entre un crudo condensado y una salmuera, y el cambio en el ángulo de contacto por medio de la adición de agentes tensoactivos.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Seleccionar entre un grupo de tensoactivos disponibles comercialmente, el agente tensoactivo adecuado que produzca el mínimo en la tensión interfacial y cambio en el ángulo de contacto.
- Sintetizar y caracterizar un líquido iónico que actúe como agente tensoactivo.
- Comparar el efecto de la reducción de la tensión interfacial del líquido iónico en un crudo condensado respecto a tensoactivos convencionales.

## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1 RECOBRO

El recobro mejorado (EOR) se refiere a la recuperación de petróleo adicional a partir de la alteración de las propiedades petrofísicas de la roca o las propiedades del fluido en yacimiento. Este incluye una variedad de procesos de inyección (inyección de agua, gas, hidrocarburos y agentes químicos) y/o métodos térmicos. La inyección de agua se ha separado de las formas EOR y se conoce como recuperación secundaria. Los métodos EOR se ponen en marcha luego de que la recuperación primaria (aquella que utiliza la energía natural del yacimiento) y/o secundaria dejan de ser económicamente rentables. Se debe tener en cuenta también que las fuerzas capilares que actúan durante la inyección de agua hacen que parte del crudo quede retenido en las rocas mojadas por agua, el porcentaje puede oscilar entre 15-40% de crudo retenido en el espacio poroso <sup>6</sup>.

Para un eficiente proceso EOR es indispensable reunir toda la información histórica de la producción en campo, incluidos los datos analíticos, estudios geofísicos y los límites económicos de inversión. El dato más relevante para la determinación del costo de inversión del proceso es la saturación de crudo residual, también se tienen en cuenta propiedades tales como profundidad, viscosidad del crudo etc <sup>6</sup>.

Los procesos EOR se pueden clasificar en tres categorías principales: agentes químicos, desplazamientos miscibles y procesos térmicos. Estos mismos se subdividen en siete técnicas: inyección de vapor, combustión in-situ, inyección de dióxido de carbono, inyección de surfactante-polímero, inyección de polímeros, inyección alcalina e inyección de hidrocarburos miscibles <sup>6,13</sup>.

Los métodos químicos EOR inician generalmente con una inyección de agua de baja salinidad para analizar la compatibilidad de los compuestos con la salmuera del pozo. Los aditivos químicos van desde compuestos tipo detergente, polímeros orgánicos hasta soluciones micelares. Luego de la inyección inicial llamada enjuague, se introduce la solución del agente químico, seguida por una solución polimérica que incrementa la viscosidad de los fluidos y evita que los agentes químicos se desplacen a través del yacimiento y así minimicen su concentración. Finalmente la salinidad vuelve a su concentración normal por medio de los fluidos del campo <sup>6</sup>.

Otra técnica EOR utiliza la inyección de gas para mantener la presión y el desplazamiento de crudo. El gas se inyecta de tres formas: inyección de gas por balas, seguido por la inyección de agua; inyección de agua saturada con dióxido de carbono e inyección de gas a alta presión <sup>6</sup>.

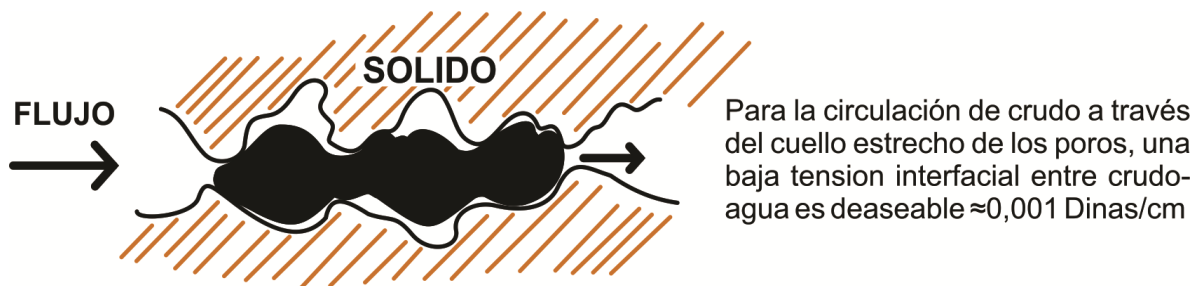
Los métodos térmicos EOR por su parte se han utilizado principalmente en crudos con gravedad API < 20, entre estos están las inyecciones de vapor; este es generado comúnmente en la superficie e inyectado en los pozos, de esta manera se logra una liberación del crudo de la roca, se reduce su viscosidad y se mantiene presión en el pozo. La segunda técnica térmica consiste en una única inyección de vapor, donde se deja transferir el calor al yacimiento hasta que el bombeo de crudo sea continuo, cuando este desciende considerablemente se repite el ciclo. Un tercer método térmico requiere ignición *in-situ* y el mantenimiento del fuego al frente por la inyección de aire u oxígeno <sup>6,13</sup>.

La inyección de hidrocarburos miscibles implica la inyección de hidrocarburos líquidos o gaseosos, acompañada usualmente con elevadas temperaturas y presiones, su desarrollo nace de la necesidad de mantener la presión <sup>6,13</sup>.

El uso de microorganismos y sus productos metabólicos para estimular la producción de crudo, ha tomado interés. La técnica involucra la inyección de microorganismos seleccionados en el yacimiento, seguido por la estimulación y transporte de los productos de cultivo *in-situ*. La presencia de estos microorganismos ayuda a la reducción de crudo residual en el yacimiento luego de la recuperación secundaria <sup>13</sup>.

El uso de agentes tensoactivos permite reducir el trabajo de deformación del crudo atrapado a través de los estrechos cuellos de los poros (Figura 1). El surfactante reduce la tensión interfacial entre el crudo y la salmuera, para que puedan fluir fácilmente a través de los canales de los cuellos. Sin embargo se deben tener en cuenta diferentes factores, como lo son una salinidad óptima, un control de movilidad, la formulación de los surfactantes, y las interacciones entre los surfactantes y polímeros entre otros <sup>14</sup>.

**Figura 1.** Diagrama del rol de la tensión interfacial en inyección de surfactantes



**Fuente.** Sharma, M. K., Shah, D. O., 1989 <sup>14</sup>.

## 2.2 TENSIÓN INTERFACIAL

La tensión interfacial es una medida de la tendencia del área de contacto de dos fluidos a disminuir su tamaño tanto como sea posible. Se puede interpretar termodinámica o mecánicamente. La interpretación termodinámica la define como el incremento en la energía de Helmholtz o Gibbs del sistema, cuando el área de la interfase en consideración es incrementada reversiblemente por una cantidad infinitesimal  $\partial A$ , a temperatura y composición constante, y a volumen o presión constante, respectivamente. Se expresa como:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{V,T,n} \quad \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T,n} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde  $n$  es una abreviación de la cantidad, que define la composición del sistema. Sus dimensiones son [energía/área], por lo cual se expresa como  $\text{mJ/m}^2$ .

La interpretación mecánica la define como la fuerza contráctil por unidad de longitud que actúa en la interface paralela a esta. Las dimensiones son [fuerza/longitud], y se expresan usualmente como  $\text{mN/m}$ . Se mide como la fuerza necesaria para elongar una interface una cantidad infinitesimal.

Se debe tener mucho cuidado con la química del sistema, ya que pequeñas impurezas causan que la tensión decrezca lentamente con el tiempo y no hay reglas establecidas, excepto para los líquidos puros, donde la mayor medida de tensión es la mejor <sup>15</sup>.

**2.2.1 Factores que afectan la tensión interfacial** Entre los parámetros que afectan la tensión interfacial se encuentran: el peso molecular medio, la estructura molecular y la concentración del tensoactivo, el tipo y concentración de electrolitos presentes, el peso molecular promedio y la estructura del crudo, el tiempo y la temperatura. Sin embargo, los factores más estudiados han sido: la concentración de sal, la composición del crudo, la concentración de tensoactivo, la temperatura y presión del sistema <sup>10,14,16</sup>.

**2.2.2.1 Concentración de Sal** La tensión interfacial depende fuertemente de la salinidad de la fase acuosa, a una concentración crítica de sal la tensión interfacial se aproxima a un valor mínimo, pues la solubilidad del tensoactivo en el crudo y el agua varía significativamente. La concentración de tensoactivo en la fase oleosa, aumenta con la concentración de sal en la fase acuosa. A bajas concentraciones de sal, la mayoría de surfactantes permanece en la fase acuosa, y una pequeña parte en la interfase o en la fase oleosa. A concentraciones intermedias de sal la concentración de surfactante es la misma en agua y crudo. A esta concentración se le conoce como la salinidad óptima <sup>14</sup>.

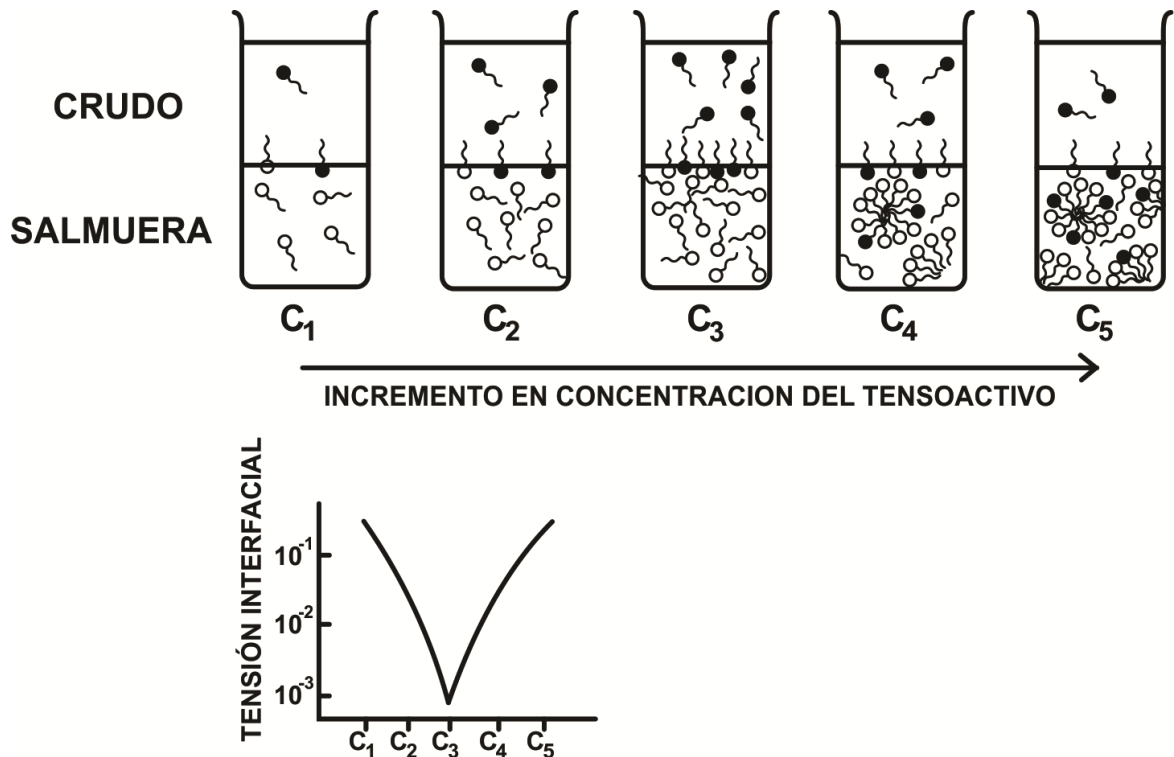
**2.2.2.2 Composición del crudo** La naturaleza del crudo juega un rol importante en la tensión interfacial baja. Las concentraciones de sal y surfactante necesarias para obtener la mínima tensión interfacial, varían con la composición del crudo. Estudios realizados muestran que un alto contenido de hidrogeno aromático producen más bajas tensiones en comparación con crudos con bajo contenido del mismo. También se ha estudiado la longitud de la cadena, concluyendo que la concentración de surfactante en la salmuera aumenta con la longitud de la cadena de hidrocarburos <sup>14</sup>.

**2.2.2.3 Temperatura y presión** Los autores Wang y Gupta<sup>10</sup> reportaron datos de tensión interfacial entre crudo y dos sistemas de salmuera diferentes en un rango de presión y temperatura de 14.7-10,000 psi y 70-200°F, respectivamente. También mostraron resultados para aceite mineral y agua destilada en los mismos rangos. En sus resultados se observó una disminución de la tensión interfacial cuando disminuye la temperatura para el sistema de crudo y salmuera mientras el sistema con aceite mineral mostró un aumento de tensión al aumentar la temperatura. Aunque se definió este comportamiento, había cierto grado de dispersión, lo que se resume en una ausencia de cualquier tendencia particular para el efecto de la temperatura sobre la tensión interfacial de crudo-salmuera. En los resultados de la tensión interfacial frente a la presión para el mismo sistema se observó también un aumento de la tensión interfacial con el aumento de presión, pero la gran dispersión en los datos de nuevo indican la ausencia de una tendencia clara. Todos los estudios indican que estos comportamientos dependen del tipo de sistema estudiado <sup>10</sup>.

**2.2.2.4 Concentración y tipo de tensoactivo** Son las variables más importantes en la reducción de tensión interfacial. En estudios realizados <sup>14</sup> se determinó que al aumentar la concentración de tensoactivo, se disminuye la tensión interfacial, y a una concentración crítica conocida como CMC (concentración micelar crítica) se obtiene un valor mínimo. Sin embargo cuando se tienen tensoactivos mixtos como sulfonatos de petróleo a concentraciones mayores a la CMC, la tensión interfacial se incrementa.

El mecanismo molecular del efecto de la concentración de surfactante en el mínimo de tensión interfacial se muestra en la figura 2. Este fue propuesto por Chan y Shah (1977) utilizando sulfonatos de petróleo. A bajas concentraciones como  $C_1$  y  $C_2$ , el tensoactivo está en forma monomérica, a medida que se aumenta la concentración de tensoactivo, aumenta la cantidad de monómeros en ambas fases. A la concentración micelar crítica  $C_3$ , la formación de micelas empieza a producirse en la fase acuosa, más allá de esta concentración el número de monómeros disminuye, debido a la incorporación de moléculas de tensoactivo solubles en crudo en las micelas formadas por moléculas solubles en agua en la fase acuosa <sup>16</sup>.

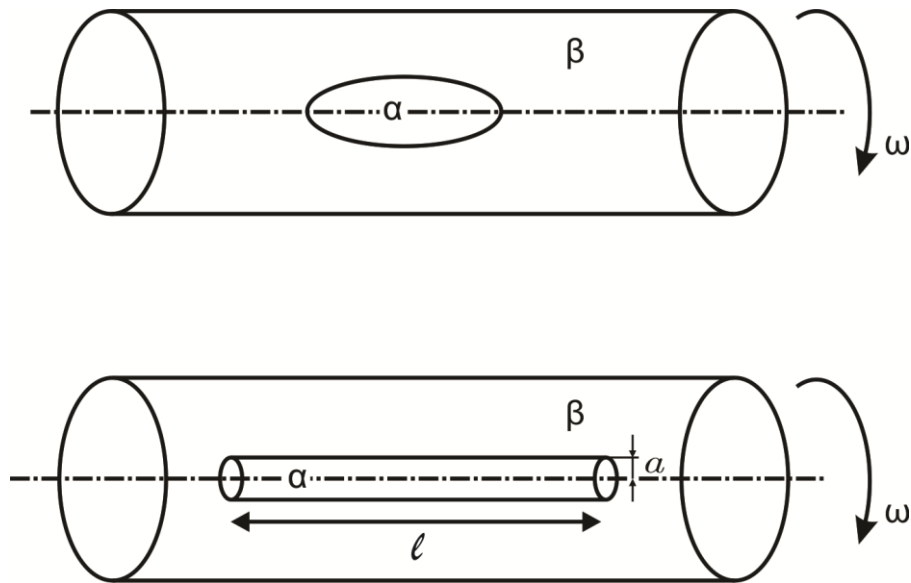
**Figura 2.** Mecanismo molecular propuesto para el efecto de la concentración de tensoactivo sobre la tensión interfacial



**Fuente.** Sharma, M. K., Shah, D. O., 1989 <sup>14</sup>.

**2.2.3 Medida de tensión interfacial: Método de gota giratoria** En este método se tiene en cuenta la fuerza centrífuga, la cual deforma la gota en contra de la fuerza interfacial. Para esto se hace girar un capilar cilíndrico alrededor de su eje con una velocidad angular de revolución  $\omega$ . Este cilindro contiene una gota de un fluido  $\alpha$  en un fluido  $\beta$ , los cuales son inmiscibles. La fase  $\alpha$  debe ser menos densa que la fase  $\beta$ . Como resultado de la rotación la gota se mueve a lo largo del eje, al aumentar la velocidad de rotación la gota se empieza a elongar y se transforma en un esferoide alargado, con suficiente velocidad alcanza una forma similar a un cilindro (Figura 3) <sup>15</sup>.

**Figura 3.** Método de gota giratoria, en la parte superior la gota se encuentra a baja velocidad y en la parte inferior a una alta velocidad



**Fuente.** J, Lyklema, 2000 <sup>15</sup>.

La tensión interfacial se calcula mediante la ecuación <sup>15</sup>:

$$\gamma = \omega^2 \Delta \rho a^3 / 4 \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Esta ecuación se conoce generalmente como la ecuación de Vonnegut.

Dónde:

$\omega$ = Velocidad angular

$\Delta p$ = Diferencia de densidades

$a$ = Radio de la gota

### 2.3 MOJABILIDAD Y ANGULO DE CONTACTO

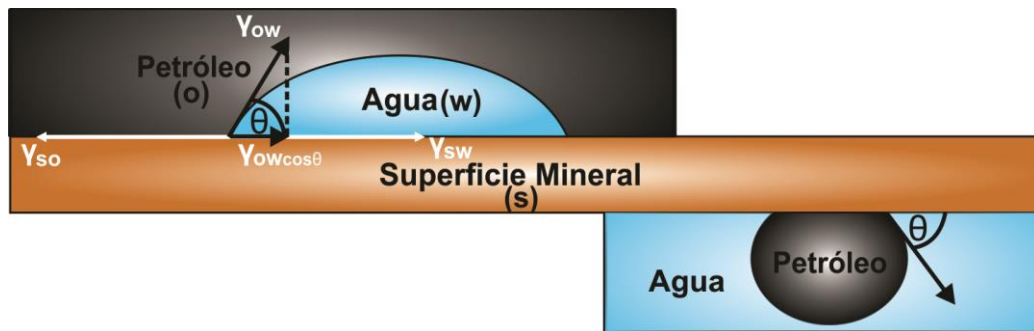
La mojabilidad se define como la tendencia de un fluido a adherirse a una superficie sólida en la presencia de otro fluido inmiscible de manera espontánea. <sup>17</sup> Esta tendencia se conoce como tensión de adhesión ( $A_T$ ) que es una función de la tensión interfacial y determina las tendencias de mojabilidad de un sistema fluido-roca.

La siguiente expresión define la tensión de adhesión para un sistema de dos líquidos inmiscibles, (fase acuosa-fase oleosa):

$$A_T = \gamma_{SO} - \gamma_{SW} = \gamma_{OW} \cos \theta_{OW} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde  $\gamma_{SO}$  es la tensión interfacial entre el sólido y la fase de fluido menos densa (crudo),  $\gamma_{SW}$  es la tensión interfacial entre el sólido y la fase de fluido más densa (agua),  $\gamma_{OW}$  es la tensión interfacial entre las dos fases inmiscibles y  $\theta$  es el ángulo de contacto <sup>10</sup>. La figura 4 muestra el balance de fuerzas determinantes de  $\theta$  ( $\theta$  es ángulo que existe entre dos fluidos inmiscibles en contacto con un sólido y se mide a través de la fase más densa, explica el grado de mojabilidad y difusión de un fluido en un sólido), en condiciones de equilibrio, se observan las tres fases (Dos fases líquidas y una sólida) y las fuerzas que actúan en el punto de unión <sup>18</sup>.

**Figura 4.** Esquema de un sistema de dos líquidos inmiscibles en contacto con una superficie mineral



**Fuente.** Dandekar, Abhijit Y <sup>10</sup>.

Según la ecuación 3 una tensión de adhesión positiva indica que la fase más densa moja preferiblemente la superficie sólida, mientras que un valor negativo indica que la fase menos densa moja preferiblemente la superficie. Las preferencias mojables indicadas por la tensión de adhesión también se pueden expresar en términos de ángulo de contacto. Un ángulo de contacto cero indica mojabilidad completa por la fase más densa, un ángulo de  $180^\circ$  indica mojabilidad por la fase menos densa y un ángulo de  $90^\circ$  significa que no hay mojabilidad preferencial por ningún líquido <sup>10</sup>.

Con sistemas gas-petróleo, el petróleo es la fase más densa y siempre será la fase mojante, pero con sistemas agua-petróleo el agua es la fase más densa pero no siempre será la fase mojante <sup>18</sup>.

**2.3.2 Tipos de mojabilidad** Existen diferentes tipos de mojabilidad en los yacimientos y estos dependen de las características del fluido y de la roca. La mojabilidad en medios porosos se clasifica como homogénea y heterogénea. La primera se presenta cuando toda la superficie de la roca tiene una tendencia de mojabilidad uniforme, entre estas se encuentran los sistemas mojados por agua, petróleo e intermedios, mientras que la segunda se presenta cuando las diferentes regiones de la superficie de la roca tienen tendencias de mojabilidad diferentes como lo son los sistemas fraccionados y mixtos <sup>10</sup>.

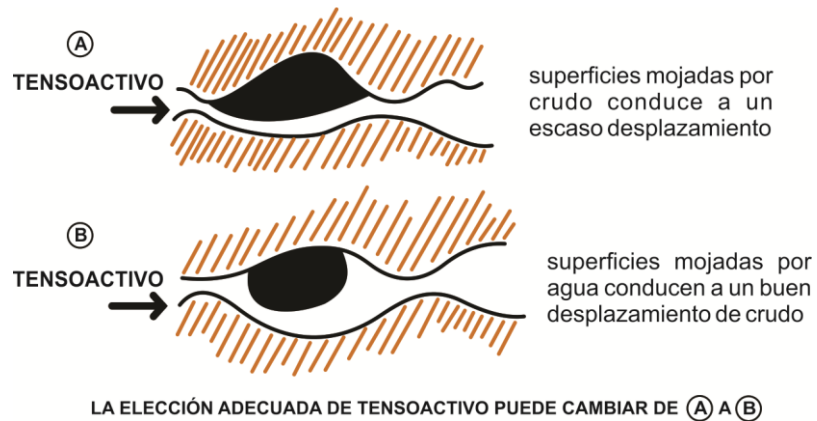
**2.3.3 Factores que afectan la mojabilidad** La mojabilidad del yacimiento depende en gran parte de las características de los fluidos involucrados y de la litología de la roca. Los factores que juegan un papel importante en la mojabilidad son la composición del crudo, salmuera del yacimiento, adición de tensoactivos, cambios de presión y temperatura.

**2.3.3.1 Composición de la salmuera** Se ha demostrado que la composición de la salmuera influye en la mojabilidad en los sistemas de agua-crudo-roca. En un estudio se evaluaron los efectos de la salmuera sobre la mojabilidad y se encontró que la naturaleza inicial del sistema mojado por crudo cambio a mojabilidad intermedia simplemente por la disolución de la salmuera con agua <sup>10</sup>.

**2.3.3.2 Tensoactivo** Las superficies mojadas por crudo conducen a un mal desplazamiento del mismo, mientras que las superficies mojadas por agua conducen a un desplazamiento eficiente del crudo, tal como se observa en la figura 5, que ilustra el papel de la mojabilidad de la roca sobre el crudo. Para cambiar la mojabilidad de la roca los tensoactivos juegan un papel muy importante debido a que la elección correcta del mismo puede cambiar selectivamente la mojabilidad de la roca y puede crear condiciones favorables para el desplazamiento eficiente de crudo <sup>14</sup>.

**2.3.3.3 Naturaleza del crudo** La naturaleza del crudo es el factor de mayor importancia sobre la mojabilidad, aunque no se tiene conocimiento de cuáles son los compuestos que tienen un mayor efecto se ha encontrado que los asfáltenos pueden provocar una modificación significativa de las características mojables de la roca, estos pueden cambiarla de mojada por agua a mojada por crudo. También se ha encontrado que la eliminación de compuestos ligeros aumenta la mojabilidad de la roca por agua, mientras que la adición de alcanos puede aumentar la mojabilidad por crudo <sup>10</sup>.

**Figura 5.** Esquema de la función de la mojabilidad y ángulo de contacto sobre el desplazamiento de crudo



**Fuente.** Sharma, M. K., Shah, D. O., 1989 <sup>14</sup>.

**2.3.3.4 Temperatura y presión** Los efectos de la temperatura y presión del yacimiento sobre la mojabilidad de la roca pueden ser percibidos de varias maneras, puesto que la mayoría de estos efectos se reflejan en los cambios que se producen en las características del fluido (agua o crudo) con diferentes condiciones de presión y temperatura. Las presiones y temperaturas del yacimiento pueden causar cambios en la composición del crudo provocando la precipitación de asfáltenos que alteran la mojabilidad de la roca. También la mojabilidad puede cambiar como una función de presión y temperatura a través de cambios producidos en los valores de tensión interfacial del sistema crudo-agua. Además cuando la medición del ángulo de contacto se considera como una medida de la mojabilidad, la influencia de la presión y de la temperatura sobre esta puede ser evaluada sobre la base de mediciones de ángulo de contacto a diferentes presiones y temperaturas. Sin embargo en estudios realizados por Wang y Gupta, las mediciones de ángulo de contacto para superficies de calcita y cuarzo no mostraban una correlación con la presión o la temperatura <sup>10</sup>.

**2.3.3.5 Tipo de roca** Las rocas de los yacimientos son estructuras complejas, que a menudo comprenden una diversidad de minerales, donde cada uno puede tener una mojabilidad diferente, lo que hace que el carácter de la mojabilidad de la roca sea difícil de describir. Por lo general las estructuras primarias del yacimiento son cuarzo, carbonatos y dolomitas, que son mojadas por agua antes de la migración del petróleo. Así se da una complejidad adicional, pues la saturación incide de tal modo, que las superficies de poros que habían sido contactadas previamente por petróleo pueden ser mojadas por petróleo, pero las que no habían sido contactadas por petróleo pueden ser mojadas por agua <sup>19</sup>.

**2.3.4 Medida de ángulo de contacto** Existen varios métodos que han sido utilizados para medir ángulos de contacto, entre los que se encuentran: el método de la placa inclinada, gota sesil o burbuja, método de la varilla vertical, método tensiométrico, método de cilindro y el método capilar. De estos el más utilizado en la industria del petróleo es el método de la gota sesil. La medición del ángulo de contacto por este método consiste en depositar una gota de agua sobre una superficie mineral, por lo general se utiliza un cristal pulido para simular el tipo de mineral que se encuentra en la superficie de la roca del yacimiento (en general, las areniscas están formadas predominantemente por cuarzo y los carbonatos por calcita). Esta gota se deposita en presencia de crudo y el ángulo formado a través de la fase de agua es medido tal como se puede ver en la figura 4. Si la gota de agua se extiende sobre la superficie del mineral es mojada por agua y el ángulo de contacto es bajo, pero si la gota de agua no se extiende el ángulo de contacto es alto y la superficie mineral es mojada por crudo. Seguido de esto una fotografía del sistema se toma para la medición exacta del ángulo de contacto <sup>10</sup>.

## 2.4 PRESIÓN CAPILAR

La presión capilar se define como la diferencia de presión que existe a través de la interface que separa dos fluidos inmiscibles en condiciones de equilibrio. La presión en el fluido no mojante es mayor que la presión en el fluido mojante, por lo tanto la interface es curva <sup>20</sup>. Teniendo en cuenta la definición anterior la presión capilar en un medio poroso se expresa como <sup>10,20</sup>:

$$P_C = P_{nm} - P_m \quad \text{(Ecuación 4)}$$

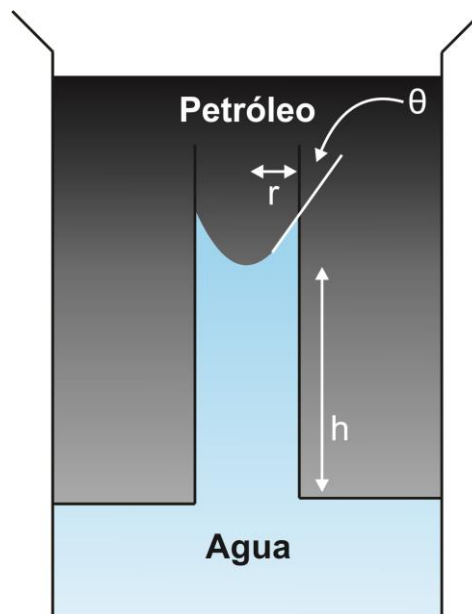
Donde  $P_C$ ,  $P_{nm}$ ,  $P_m$ , representan presión capilar, presión en la fase no mojante y presión en la fase mojante, respectivamente.

Cuando las fases son agua y crudo, cualquiera de estas podría mojar preferiblemente la roca. La presión capilar es un efecto combinado de la tensión interfacial, tamaño de poro y mojabilidad en un sistema dado, por lo tanto se muestra la expresión matemática (Ecuación 4) que fue desarrollada con base en el ascenso de líquidos en capilares (Figura 6) y que relaciona la presión capilar con estas propiedades <sup>10</sup>.

$$P_c = 2\gamma\cos\theta/r \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Donde  $r$  es el radio del tubo capilar,  $\theta$  es el ángulo de contacto y  $\gamma$  es la tensión interfacial.

**Figura 6.** Relaciones de presión en tubos capilares para un sistema agua-crudo

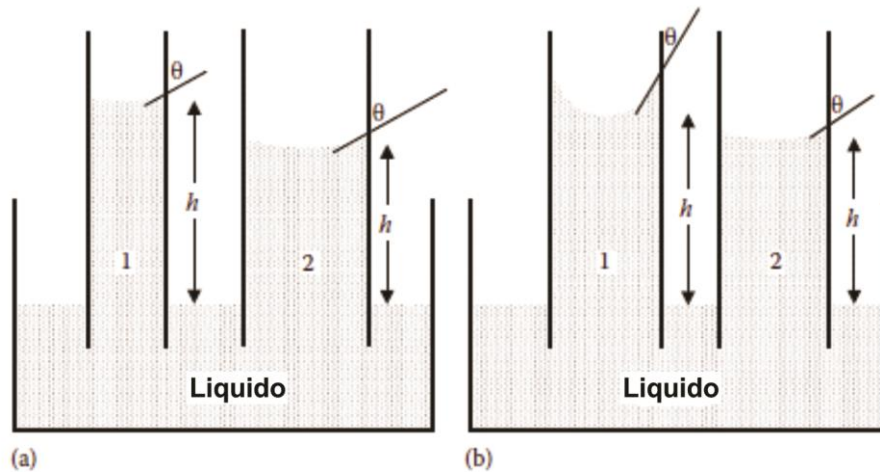


**Fuente.** Dandekar, Abhijit Y <sup>10</sup>.

Para un líquido que moja la pared de un tubo capilar, la atracción entre el fluido y la pared de este hace que el fluido ascienda por el tubo. El grado de ascenso en el capilar es proporcional a la tensión interfacial entre los fluidos y el coseno del ángulo de contacto y es inversamente proporcional al radio del tubo. Una situación similar puede ocurrir durante el flujo de dos fases en un medio poroso. Si las fuerzas capilares dominan en una roca mojada por agua, la diferencia de presión existente hace que el flujo del líquido mojante se produzca a través de los capilares más pequeños, pero si las fuerzas viscosas dominan, el flujo ocurrirá a través de los capilares más grandes <sup>18</sup>.

El efecto de la variación del tamaño de poro (radio capilar) y la tensión de adhesión sobre la presión capilar se puede observar en la figura 7. En la parte izquierda de la figura se puede observar que la mojabilidad y la tensión interfacial son las mismas, pero el radio del tubo capilar es diferente. En este caso, la presión capilar es inversamente proporcional al radio del tubo capilar y la tensión de adhesión permanece constante. Cuando se mira en términos del peso del líquido de la columna, dominan las fuerzas de gravedad en el radio del tubo capilar más grande, porque el peso del líquido de la columna aumenta y por lo tanto la presión capilar disminuye <sup>10</sup>.

**Figura 7.** Dependencia de la presión capilar sobre la mojabilidad y tamaño de poro. (a)  $\theta_1 = \theta_2$  y  $r_1 \neq r_2$ . (b)  $\theta_1 \neq \theta_2$  y  $r_1 = r_2$



**Fuente.** Dandekar, Abhijit Y <sup>10</sup>.

Cuando los radios de los tubos capilares son los mismos pero con diferente mojabilidad (parte derecha de la figura), el denominador de la ecuación 5 de la presión capilar será una constante y el valor de la presión capilar será directamente proporcional a la tensión de adhesión. Se puede observar que a medida que el ángulo de contacto es menor, mayor es la altura de ascenso del líquido y más fuerte la tensión de adhesión, que conduce a un aumento de la presión capilar. Lo contrario se observa en el tubo que tiene un ángulo de contacto mayor, que al tener una tensión de adhesión más débil tiene una presión capilar menor <sup>10</sup>.

## 2.5 VERIFICACIÓN DE LA MEDICIÓN DE TENSION INTERFACIAL

Según la norma API RP42 la medición de valores bajos y ultrabajos de tensión interfacial, se debe hacer con tensiómetros que utilicen los métodos de gota giratoria, gota pendiente o gota sésil. El numeral 52, describe el método de medición para la tensión interfacial, que es el mismo mencionado en la sección 5.2 <sup>21</sup>.

Según la norma Eurachem hay seis principios para la buena práctica de laboratorio en las mediciones analíticas, estos son:

- Las mediciones deben satisfacer un requisito acordado.
- Las mediciones deben realizarse utilizando métodos y equipos que aseguren que son adecuados para su propósito.

- El personal que realiza las mediciones debe ser calificado y competente.
- Debe existir una evaluación periódica del desempeño del técnico en el laboratorio.
- Las mediciones hechas deben ser consistentes con aquellas realizadas en otro laboratorio.
- La organización que realice las mediciones debe tener procedimientos bien definidos de control y de aseguramientos de calidad <sup>22</sup>.

Para cumplir con los enunciados anteriores y hacer la verificación del método se requieren los siguientes parámetros:

**PRECISIÓN:** Es el grado de dispersión entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas, depende de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o específico. Se evalúa mediante análisis de réplicas, análisis repetidos de un estándar estable o análisis de adiciones conocidas sobre la muestra. La precisión indica la variabilidad de un método de ensayo y expresa en que rango es aceptable la variación de una misma muestra a condiciones reales. Se deben considerar tres niveles: precisión intermedia, repetibilidad y reproducibilidad <sup>22-24</sup>.

**Precisión intermedia:** expresa la variación de las medidas dentro de un laboratorio en diferentes días, diferentes analistas, diferente equipo, etc <sup>22-24</sup>.

**Repetibilidad:** es la estimación de la precisión obtenida cuando los resultados de medición se producen en una misma instalación y las pruebas se realizan en muestras idénticas y durante un corto intervalo de tiempo por el mismo operario, utilizando el mismo equipo en condiciones que sean lo más constante posible. Se puede expresar como la desviación estándar ( $S$ ), la varianza ( $S^2$ ), la función de distribución de probabilidad, etc., para un número adecuado de las mediciones realizadas en condiciones de repetibilidad <sup>22-24</sup>.

**Reproducibilidad:** La variabilidad cuando la muestra es analizada por varios laboratorios con fines comparativos, es la medida de precisión más significativa, a pesar de que formalmente se excluye la variación con respecto al tiempo <sup>22-24</sup>.

Las ecuaciones 6 y 7 muestran la forma de determinar precisión con los conceptos de desviación estándar y coeficiente de variación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

$$CV = \frac{S}{\mu} \times 100 \quad \text{(Ecuación 7)}$$

Donde  $S$  es la desviación estándar,  $x_i$  es el valor de cada medición,  $\mu$  es el promedio y  $CV$  es el coeficiente de variación.

## 2.6 LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos son sales orgánicas que están constituidas por un catión, una molécula orgánica normalmente asimétrica, de gran tamaño y que en su mayoría son de naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, heterociclos nitrogenados y un anión que puede ser orgánico o inorgánico <sup>25</sup>. El catión y el anión están unidos por fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales <sup>26</sup>.

Entre sus principales propiedades físicas y químicas están su amplio rango líquido con puntos de fusión cercanos a temperatura ambiente, buenas propiedades catalíticas, buena estabilidad en el aire y en la humedad, alta solubilidad en materiales orgánicos, inorgánicos y poliméricos, y presión de vapor despreciable a temperaturas moderadas <sup>12,27</sup>. La acidez o basicidad de un líquido iónico puede depender de la fuerza del catión, el anión o la combinación de ambos <sup>27</sup>. No hay límite para el número de posibles líquidos iónicos, ya que hay un gran número de cationes y aniones que se pueden combinar, logrando adaptarse casi que a cualquier aplicación deseada.

En la industria del petróleo se han utilizado en refinación, en el proceso de desulfuración de diésel y en la desulfuración extractiva. El uso de líquidos iónicos es favorable sobre los disolventes orgánicos por el impacto ambiental de los mismos <sup>28</sup>.

La reducción de la tensión interfacial del sistema agua/crudo y la alteración de la mojabilidad debido a la adsorción, son los principales mecanismos de recuperación por medio de la inyección de tensoactivos orgánicos. Los líquidos iónicos son conocidos por su actividad en la superficie y en la formación de micelas por lo que pueden ser importantes para este proceso. Estos pueden reemplazar a los tensoactivos orgánicos para romper emulsiones de agua/crudo en procesos de refinación <sup>11</sup>. En estudios realizados para disminuir la tensión interfacial utilizando estos compuestos, se ha encontrado que logran tolerar altas condiciones de salinidad y temperatura sin perder su funcionalidad <sup>4</sup>. También se comparó el uso de tensoactivos convencionales con líquidos iónicos, que al medir la reducción de la tensión interfacial utilizando tensoactivos, no eran tan eficaces como los líquidos iónicos en condiciones de alta temperatura y salinidad <sup>12</sup>. Diferentes resultados indican la eficacia de los líquidos iónicos como productos químicos prometedores para la recuperación mejorada de petróleo <sup>11</sup>.

### 3 METODOLOGÍA

#### 3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

En el diseño experimental se tuvieron en cuenta los parámetros mostrados en la tabla 1. El diseño cuenta con un arreglo factorial 3x4 con 12 experimentos, a los que se les realizó una réplica. El resultado del diseño experimental se muestra en la tabla 2. Los datos se analizaron con el software Statgraphics.

**Tabla 1.** Parámetros diseño experimental

<b>Variables respuesta</b>	<b>Factores</b>	<b>Tipo de factor</b>	<b>Niveles</b>
Tensión Interfacial y ángulo de contacto	Tipo de tensoactivo	Categórico	1,2,3,4
	Concentración de Tensoactivo	Continuo	400, 1700 y 3000 ppm

A nivel de laboratorio se seleccionaron cuatro agentes tensoactivos comerciales de diferentes proveedores.

Para definir las concentraciones se midió la tensión interfacial entre el crudo y diferentes soluciones de tensoactivo en salmuera en un rango de 200-5000 ppm, buscando los valores mínimos medibles por el equipo. Teniendo en cuenta estas condiciones se escogieron 3 concentraciones equidistantes.

**Medida de la tensión interfacial:** La medición de la tensión interfacial se realizó con el tensiómetro de gota giratoria M6500 marca GRACE (véase sección 4.2.2) y utilizando el Software Motic Image plus 2.0, siguiendo el orden definido por el diseño experimental a una temperatura de 40°C, en el Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación, del edificio de investigaciones del Parque Tecnológico Guatiguará.

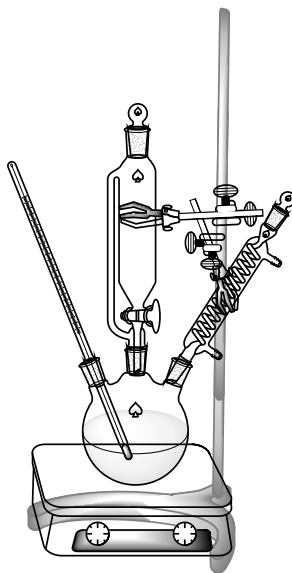
**Medida del ángulo de contacto:** La medición del ángulo de contacto se desarrolló con el sistema de medición de ángulo de contacto basado en vídeo, Dataphysics OCA 15 EC, en el Laboratorio de Electroquímica del edificio de investigaciones del Parque Tecnológico Guatiguará. El equipo cuenta con un software SCA 20 y las pruebas se realizaron siguiendo el orden dado por el diseño experimental a temperatura ambiente, entre un cristal de cuarzo y la fase acuosa.

### 3.3 SÍNTESIS DEL LÍQUIDO IÓNICO Y MEDIDA DE LA TENSIÓN INTERFACIAL

Para la síntesis del sulfato de tributilamonio se utilizaron como precursores la tributilamina y el ácido sulfúrico de marca Merck. La relación estequiométrica utilizada fue 1:1 y se llevó a cabo en un montaje de reflujo tal como lo muestra la figura 8. Inicialmente se adicionó ácido sulfúrico al 98% sobre la tributilamina durante una hora a 60°C, seguido de esto se agitó la mezcla durante una hora a 70°C para asegurar que la reacción se completara. El exceso de agua se eliminó calentando el residuo a 80°C en vacío hasta que el peso del mismo se mantuvo constante <sup>29</sup>.

La caracterización química se realizó por medio de las técnicas espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) e Infrarrojo (IR) y se midió la tensión interfacial y el ángulo de contacto bajo las mismas condiciones que los tensoactivos.

**Figura 8.** Montaje Síntesis líquido iónico



### 3.4 DESPLAZAMIENTO

Para comprobar el efecto del tensoactivo en condiciones de yacimiento se realizó un desplazamiento en estado no estable, que indica la inyección de una salmuera que desplaza el crudo que se encuentra en una muestra de roca. El desplazamiento es una representación a escala del flujo de fluidos en un yacimiento, este procedimiento se describe a continuación.

Inicialmente se seleccionó un *plug*, que es una muestra cilíndrica que representa parte del medio poroso de una formación. A la muestra se le determinaron sus dimensiones (longitud, diámetro y masa) y propiedades petrofísicas (porosidad por el método de Boyle y permeabilidad al aire).

Luego la muestra se saturó con una salmuera sintética, este procedimiento consistió en poner la muestra en un desecador conectado a una bomba de vacío y a un erlenmeyer con la salmuera preparada. Al sistema se le hizo vacío por 40 minutos con el fin de extraerle el aire a la muestra y a la salmuera. Completado este tiempo se transfirió la salmuera a la muestra por medio de una manguera conectada al erlenmeyer y al desecador, cubriéndola totalmente y manteniendo la muestra en vacío durante dos horas adicionales.

Una vez saturada la muestra se pesó para determinar su volumen poroso por saturación. Seguido a esto se realizó el montaje de la muestra en el equipo de desplazamiento y se inició con el procedimiento de inyección a un caudal de 1 cm<sup>3</sup>/min. Primero se inyectó la salmuera hasta la estabilización de 10 volúmenes porosos (Vp) de agua, es decir hasta que hubiese 10 valores de diferencial de presión ( $\Delta P$ ) que no variaran más del 5% de su promedio, (este diferencial de presión, es la diferencia entre la presión de inyección y la presión de salida de la muestra). Completado este procedimiento se determinó la permeabilidad absoluta dada por la siguiente expresión <sup>10</sup>:

$$K = 245 \frac{Q * L * \mu}{A * \Delta P} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde;

$K$ = permeabilidad en mD

$Q$ = caudal en cc/min

$L$ = longitud en cm

$\mu$ = viscosidad en cP

$A$ =área en cm<sup>2</sup>

$\Delta P$ = diferencia de presión en PSI

245= Factor de conversión

Luego se inyectó crudo hasta la estabilización de 10 Vp y se determinó la saturación de agua irreducible ( $S_{wir}$ ). Nuevamente se inyectó salmuera hasta la estabilización de 10 Vp para determinar la saturación residual de crudo ( $S_{or}$ ) en la muestra. Saturación irreducible y residual se refiere a la cantidad de agua o crudo que queda atrapado en los poros de la muestra y no puede ser extraído bajo las condiciones definidas por el desplazamiento.

Una vez determinados los valores  $S_{wir}$  y  $S_{or}$ , se inicia la inyección de 1 Vp de la solución del tensoactivo y la muestra es dejada en remojo durante 6 horas.

Pasado este tiempo se reinicia la inyección de salmuera hasta obtener la mínima saturación de crudo residual.

### 3.5 VERIFICACIÓN DEL MÉTODO

Para el proceso de verificación del método, se utilizaron los siguientes reactivos y material de laboratorio, y se empleó el procedimiento descrito a continuación:

**Reactivos:** tensoactivo Tween 80 (merck), aceite mineral (proporcionado por Arkilab), agua desionizada proporcionada por el laboratorio 402 del edificio de investigaciones del Parque Tecnológico de Guatimar.

**Material y equipo de laboratorio:** Balanza OHAUS, balones aforados de 100 y 25 mL, pipeta de 5 mL, tensiómetro de gota giratoria marca GRACE.

**Procedimiento:** Se realizó una curva de tensión interfacial vs concentración por triplicado. En pruebas preliminares se determinó 50 ppm como la concentración inicial de tensoactivo, ya que fue la concentración más baja a la que se le pudo determinar la tensión interfacial. La concentración mayor fue de 200000 ppm, esta fue la menor concentración que presentó la mayor reducción.

Para las concentraciones de 50 y 100 ppm se preparó una solución de 1000 ppm, para ello se pesó 0,025 g de tween 80 y se aforó a 25 ml con agua desionizada, luego se tomaron alícuotas de 2,5 y 5 mL respectivamente y se diluyeron a 50 mL con agua desionizada. Para las concentraciones de 600, 4000, 10000, 20000, 50000, 90000, 120000 y 200000 ppm se pesaron 0,015; 0,1; 0,25; 0,5; 1,25; 2,25; 3,0 y 5 g respectivamente, diluyendo a 25 mL con agua desionizada.

La curva se realizó 3 veces en diferentes días y se tomaron medidas a los 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min. A cada valor de tiempo se le halló el promedio, desviación estándar y el coeficiente de variación.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Tabla 2. Diseño experimental

Medición	Bloque	Concentración de tensoactivo (ppm)	Tipo de tensoactivo
1	1	3000	2
2	1	400	1
3	1	3000	4
4	1	3000	3
5	1	1700	3
6	1	1700	2
7	1	400	3
8	1	1700	4
9	1	400	4
10	1	1700	1
11	1	3000	1
12	1	400	2
13	2	3000	2
14	2	400	1
15	2	3000	4
16	2	3000	3
17	2	1700	3
18	2	1700	2
19	2	400	3
20	2	1700	4
21	2	400	4
22	2	1700	1
23	2	3000	1
24	2	400	2

### 4.3 RESULTADOS TENSIÓN INTERFACIAL Y ÁNGULO DE CONTACTO

**Tabla 3.** Resultados diseño experimental

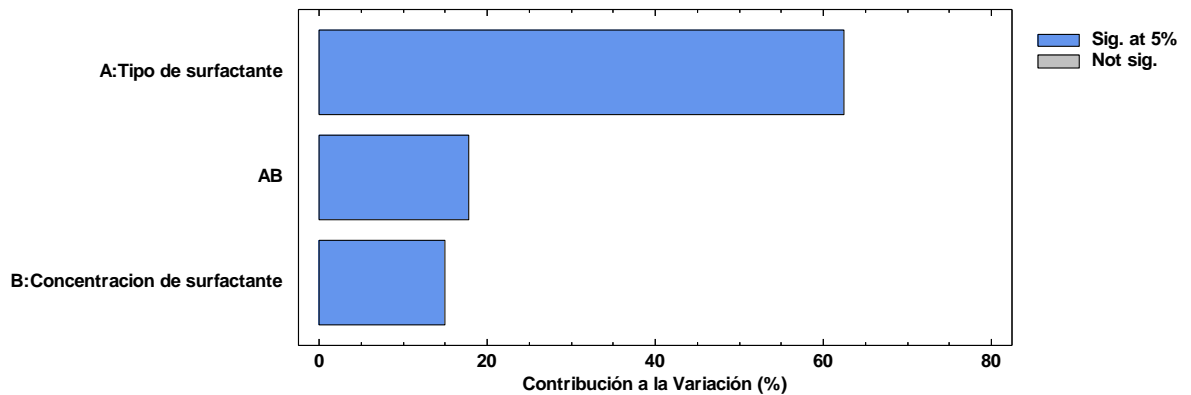
Tensoactivo	Concentración (ppm)	Tensión interfacial		Ángulo de contacto	
		Resultado 1	Resultado 2	Resultado 1	Resultado 2
1	400	1,9227	1,8527	52,3	57,3
1	1700	0,7367	0,8728	35,4	33,8
1	3000	0,4292	0,5792	30	34
2	400	0,3251	0,1509	50,4	56
2	1700	0,0036	0,0042	37,7	42,2
2	3000	0,0404	0,0617	38,2	41,5
3	400	0,4089	0,4014	47,6	42,7
3	1700	0,3152	0,2735	39,8	35
3	3000	0,2877	0,2613	25,6	29,7
4	400	0,2107	0,2479	43,7	47,5
4	1700	0,0186	0,0186	77,1	72,3
4	3000	0,01	0,0132	52,3	53,1
<b>Salmuera</b>	No aplica	Tensión muy alta , No medible		84,7	84,6

**Nota:** La tensión interfacial entre el crudo y salmuera no fue posible de medir por el método utilizado, comprobando que su valor es alto y existe la necesidad de inyectar tensoactivos para mejorar el recobro.

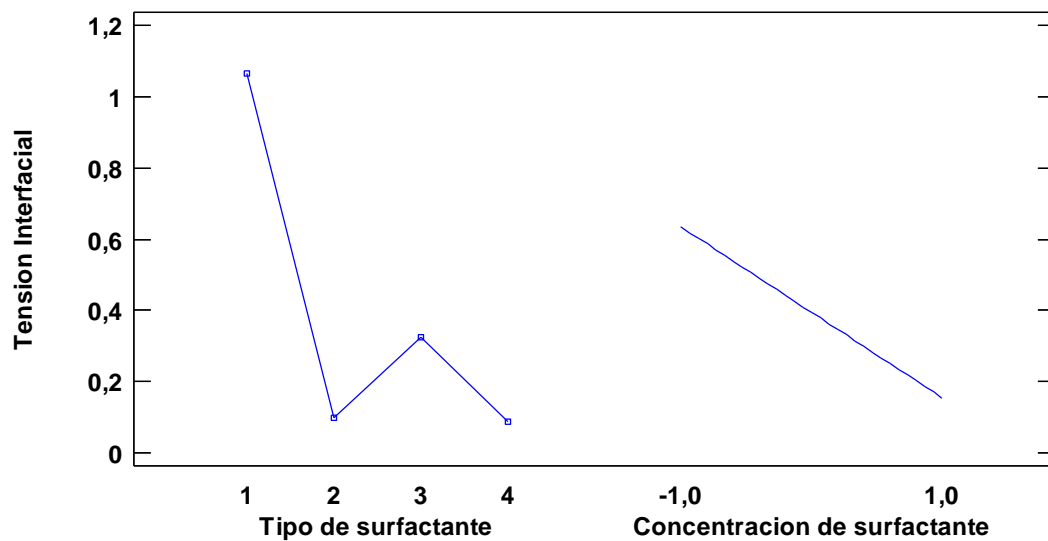
**4.3.2 Análisis estadístico para tensión interfacial** La gráfica 1 corresponde al Pareto para la tensión interfacial, se puede ver que cada uno de los factores y su interacción tienen un efecto significativo, en la variable respuesta, a un porcentaje de significancia mayor al 95%.

La gráfica 2 representa los efectos principales de cada factor individualmente, se observa una tendencia para la concentración de tensoactivo, a medida que esta aumenta el valor de tensión disminuye, por otro lado el tipo de tensoactivo utilizado tiene un efecto diferente sobre la tensión interfacial sin ninguna tendencia marcada.

**Gráfica 1.** Pareto para tensión interfacial

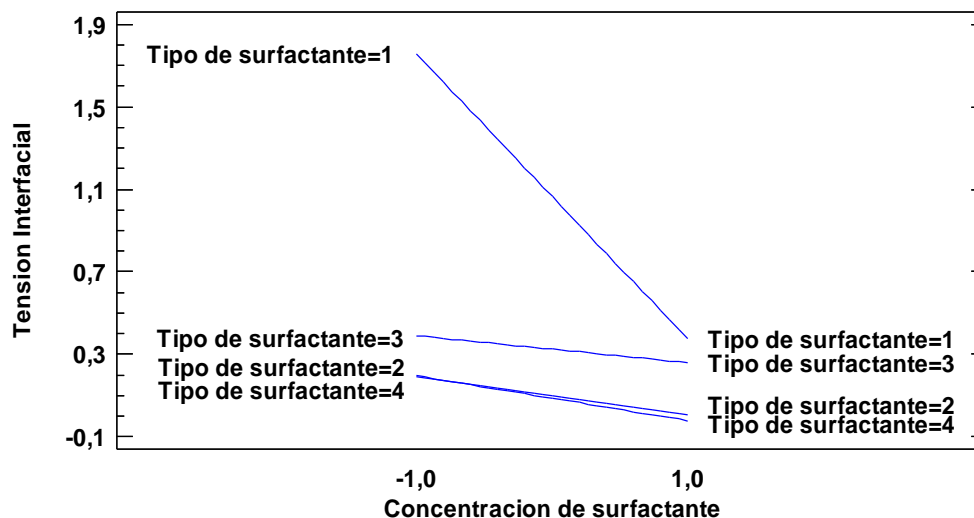


**Gráfica 2.** Gráfica de efectos principales para tensión interfacial



La gráfica de interacción (gráfica 3) muestra el efecto combinado de los dos factores. A modo general se observa que cuando se aumenta la concentración el valor de la tensión interfacial disminuye dependiendo del tipo de surfactante. Sin embargo el efecto de esta disminución varía significativamente para el tensoactivo 1 pero el tensoactivo 4 produce la mayor disminución de tensión interfacial.

**Gráfica 3.** Gráfica de interacción para tensión interfacial



En la tabla ANOVA se puede ver que el valor de significancia observada (valor-p) para el efecto del tipo de tensoactivo, concentración e interacción es menor a la significancia prefijada ( $\alpha=0,05$ ), por lo tanto existe un efecto de cada factor e interacción sobre la variable respuesta corroborando lo que muestra la gráfica Pareto.

**Tabla 4.** Tabla de análisis de varianza para tensión interfacial (ANOVA)

Fuente de variabilidad	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados Medios	F <sub>0</sub>	Valor-P
Bloques	0,0000340817	1	0,0000340817	0,00177956	0,9669
A	3,82899	3	1,27633	66,6431	0,0000
B	0,920448	1	0,920448	48,0608	0,0000
AB	1,09304	3	0,364346	19,0242	0,0000

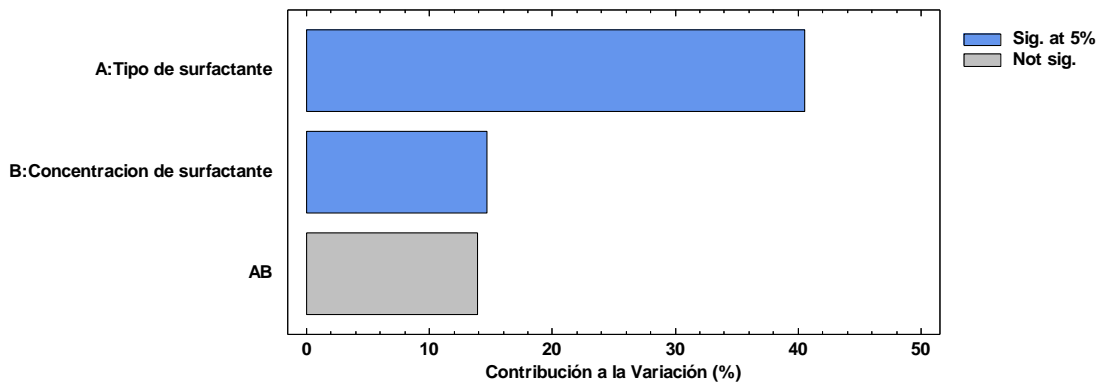
A= Tipo de surfactante, B=Concentración y AB= interacción de los dos factores.

Con base en el análisis anterior se concluye que el tensoactivo óptimo para la disminución de la tensión interfacial es el número cuatro a una concentración de 3000 ppm.

### 4.3.3 Análisis para ángulo de contacto

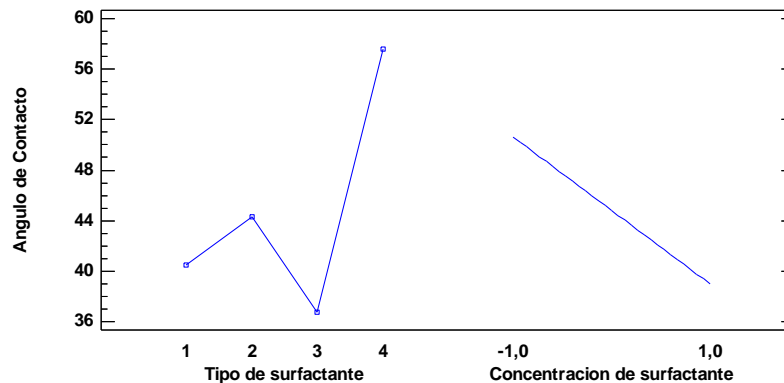
La gráfica 4 corresponde al Pareto para el ángulo de contacto, se puede ver que cada uno de los factores tiene un efecto significativo en la variable respuesta, pero no se observa un efecto de interacción a un porcentaje de significancia mayor al 95%.

**Gráfica 4.** Pareto para ángulo de contacto



La gráfica 5 representa los efectos principales de cada factor individualmente, se observa una tendencia para el efecto de la concentración de tensoactivo; a medida que esta aumenta el valor de ángulo de contacto disminuye, por otro lado el tipo de surfactante utilizado tiene un efecto diferente sobre el ángulo de contacto sin ninguna tendencia marcada.

**Gráfica 5.** Efectos principales para ángulo de contacto



En la tabla ANOVA se puede ver que el valor de significancia observada (valor-p) para el efecto del tipo de tensoactivo y concentración es menor a la significancia prefijada ( $\alpha=0,05$ ), por lo tanto existe un efecto de cada factor sobre la variable respuesta corroborando lo que muestra la gráfica Pareto.

**Tabla 5.** Tabla de análisis de varianza para ángulo de contacto

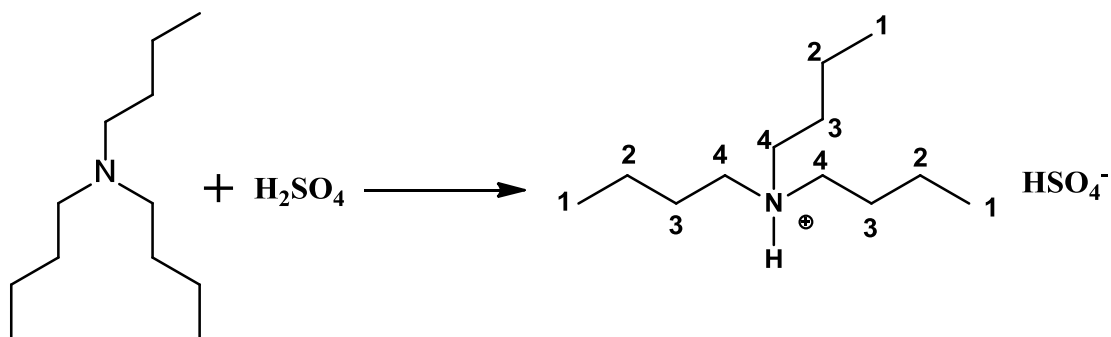
Fuente de variabilidad	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados Medios	F <sub>0</sub>	Valor-P
Bloques	9,46898	1	9,46898	0,125868	0,7277
A	1496,83	3	498,944	6,6323	0,0045
B	541,144	1	541,144	7,19326	0,0171
AB	514,358	3	171,453	2,27907	0,1212

Los resultados obtenidos para el tensoactivo escogido, muestran que aunque cambia el valor de ángulo de contacto, la mojabilidad no cambia, manteniendo la preferencia de la roca por agua.

#### 4.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO

El líquido iónico sintetizado se obtuvo como un sólido de color blanco con un rendimiento del 99,8%, confirmando que la reacción se realizó completamente y los precursores se convirtieron en el producto esperado, la reacción se muestra en la figura 9.

**Figura 9.** Reacción de síntesis del sulfato de tributilamonio



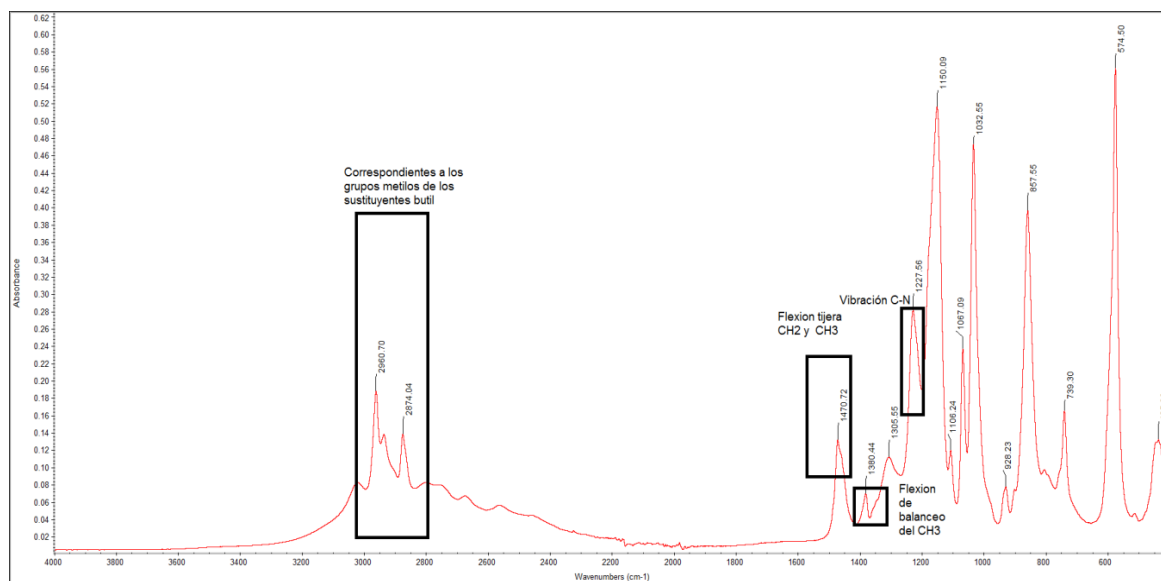
La caracterización del sulfato de tributilamonio se realizó por espectroscopia IR y RMN en los Laboratorios de Espectroscopia LE–UIS y Resonancia Magnética Nuclear, respectivamente. Para los espectros RMN el producto se disolvió, ~ 4% w/v, en cloroformo deuterado, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>1</sub>, Merck, con TMS como referencia para la escala del desplazamiento químico. Los espectros se tomaron en un espectrómetro Bruker Advance III, de 400 MHz.

La figura 10 muestra el espectro IR obtenido, se pueden ver las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo CH<sub>3</sub> en 2960,7-2874,04 cm<sup>-1</sup>, y las bandas de flexión del CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> en 1470,72 y 1380,44 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Se observa también una señal en 1227,56 cm<sup>-1</sup> de la vibración del enlace C-N. La tabla 6 resume lo explicado anteriormente.

**Tabla 6.** Principales señales de IR

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos Funcionales
2960,7-2874,04	CH <sub>3</sub>
1470,72	Flexión tijera CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
1380,44	Flexión CH <sub>3</sub>
1227,56	C-N

**Figura 10.** Espectro IR de sulfato de tributilamonio



Las figuras 11, 12, 13 y 14 muestran los espectros obtenidos por resonancia magnética nuclear (RMN). En  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 11) se observa un triplete en 0,94 ppm correspondiente a los protones de los  $\text{CH}_3$  de la molécula, los multipletes que aparecen a campos altos con señales en 1,39; 1,68 y 3,07 ppm, equivalen a los grupos  $\text{CH}_2$  de las posiciones 2, 3 y 4, respectivamente. Finalmente en 9,15 ppm se puede observar un singulete que pertenece al hidrogeno del ión amonio. Las áreas y la posición de cada una de las señales confirman la estructura del sulfato de tributilamonio que corresponde a lo reportado en literatura.<sup>29</sup>

El espectro de  $^{13}\text{C}$  (Figura 12) confirma las señales de los 4 carbonos de la molécula, en 13,59; 19,91; 25,28 y 52,53 ppm de las posiciones 1, 2, 3, y 4, respectivamente.

El espectro bidimensional COSY (figura13) evidencia los acoplamientos protón-protón. Se puede ver una simetría de reflexión a través de la diagonal y aparecen las señales de los acoplamientos de cada uno de los protones a 2 y 3 enlaces. El hidrógeno del carbono 1 acopla con el protón del carbono 2, este a su vez, también acopla con el proton del carbono 3. Se ven señales de acoplamiento entre el hidrógeno del carbono 3 con los hidrógenos de los carbonos 2 y 4.

**Figura 11.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del sulfato de tributilamonio

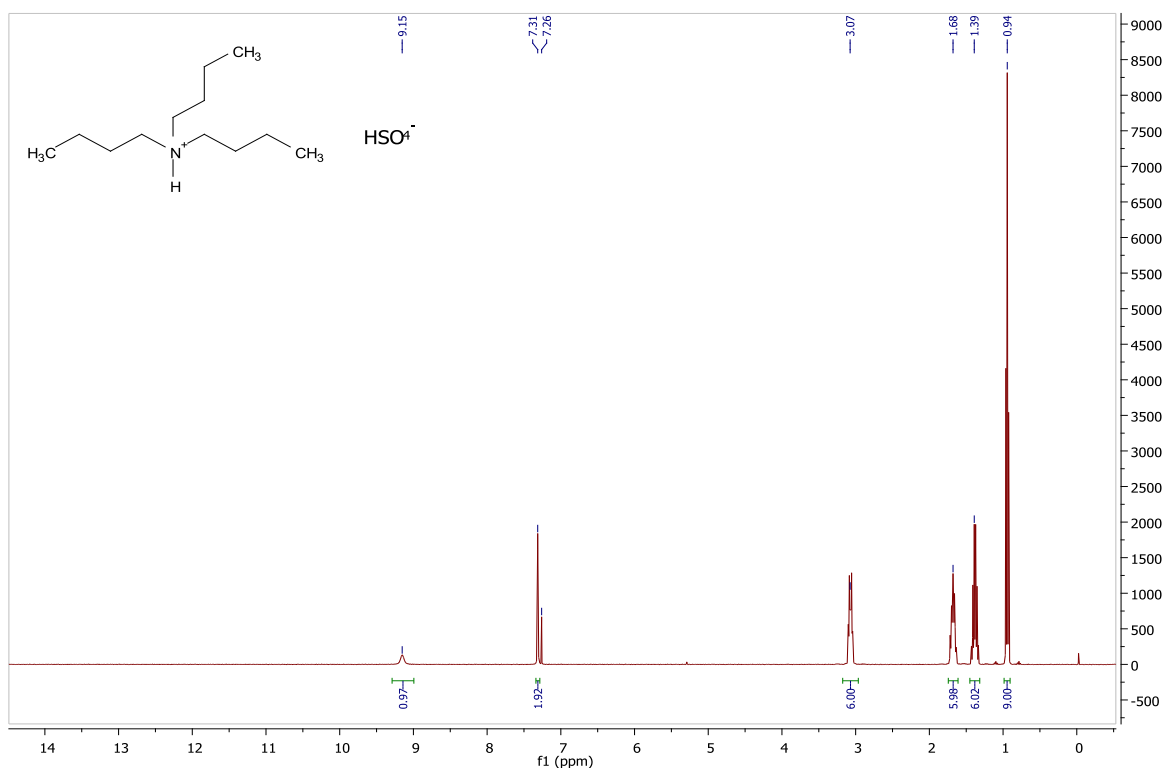


Figura 12. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN del sulfato de tributilamonio

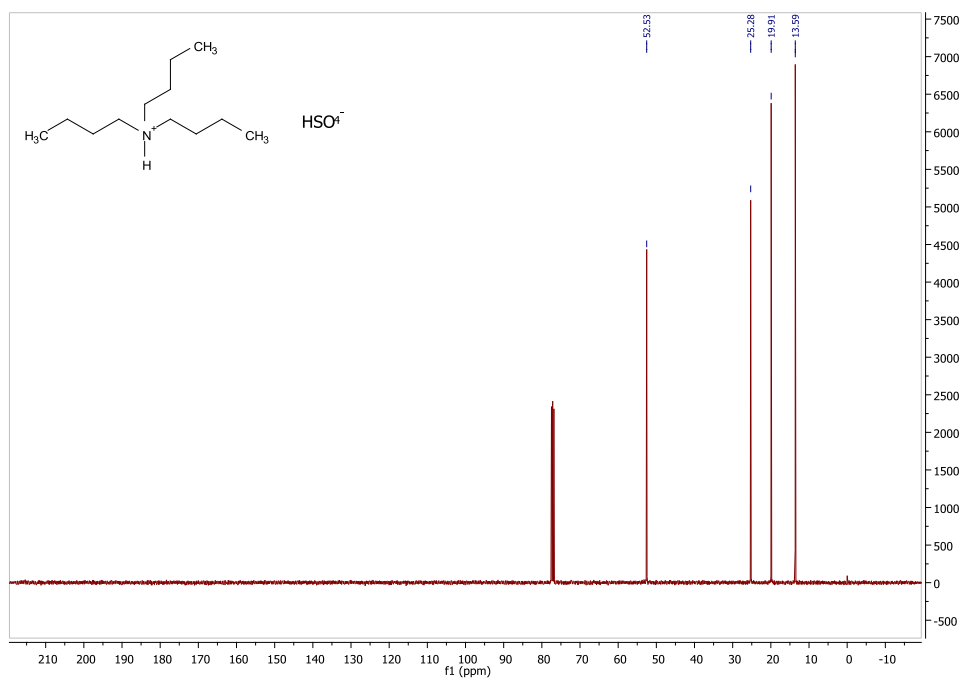
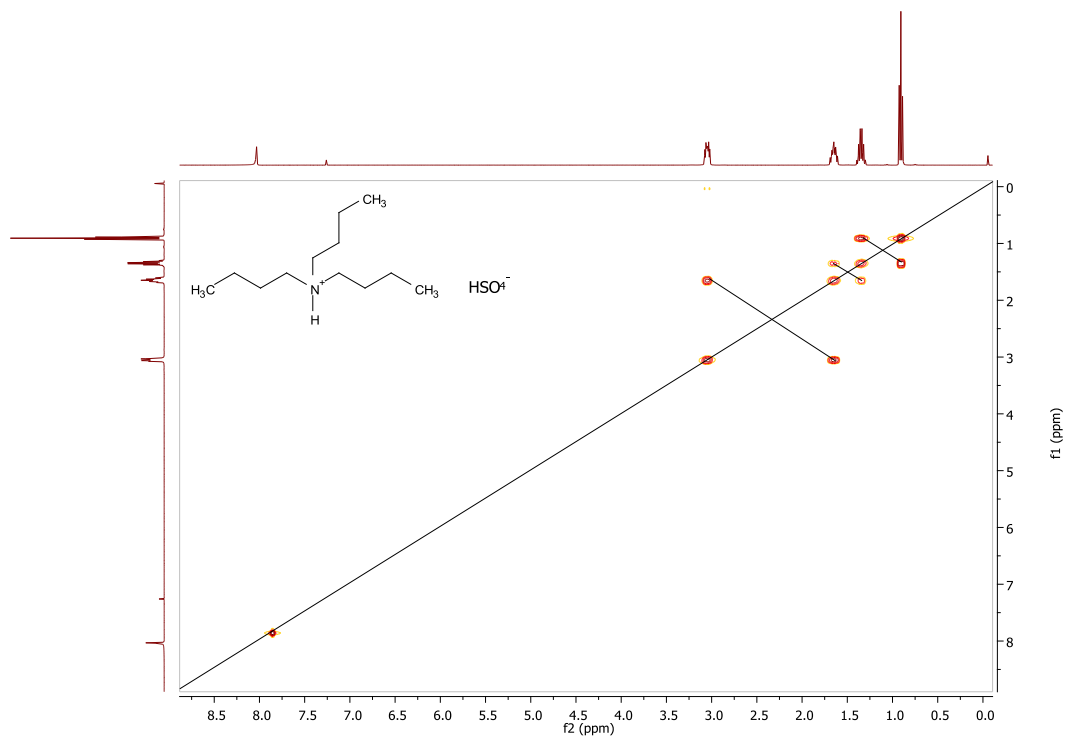


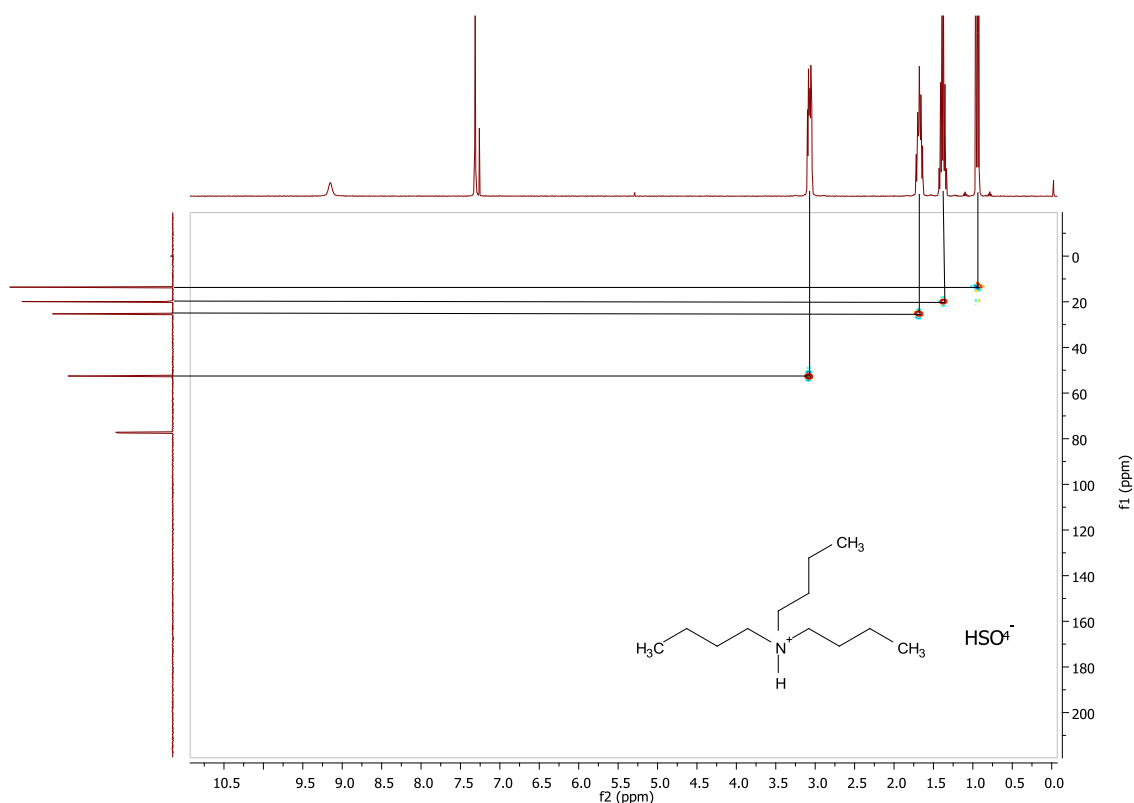
Figura 13. Espectro COSY del sulfato de tributilamonio



El espectro HSQC (Figura14) muestra los acoplamientos, ente H y C a un enlace de distancia. El espectro horizontal, corresponde a las señales de los protones, el espectro vertical corresponde a las señales de los carbonos, al hacer las intersecciones entre las señales, se puede corroborar la unión de cada carbono con su respectivo hidrógeno.

Cabe resaltar que no se hallan señales de acoplamiento para el hidrogeno del ion amonio en ninguno de los espectros, debido al apantallamiento que provoca el átomo de nitrógeno.

**Figura 14.** Espectro HSQC del sulfato de tributilamonio



Se realizaron las mediciones de tensión interfacial y ángulo de contacto para el líquido iónico caracterizado anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 7, la concentración del líquido iónico utilizada para tensión interfacial, es mayor a las concentraciones del diseño experimental, puesto que con estas no fue posible de medir en el equipo.

Cabe resaltar que aunque la literatura muestre un alto porcentaje de reducción interfacial utilizando este líquido iónico <sup>12</sup>, las condiciones de cada yacimiento son diferentes, por lo cual habría de hacer un estudio detallado de qué tipo de líquidos iónicos, funcionarían en los diferentes campos petroleros de Colombia. Por otra parte los resultados de ángulo de contacto muestran que el líquido iónico no cambio la mojabilidad del mineral.

**Tabla 7.** Resultados liquido iónico

<b>Tensión interfacial [Dinas/cm]</b>		<b>Angulo de contacto [°]</b>		
Concentración [ppm]	Resultado	Concentración [ppm]	Resultado 1	Resultado 2
200 000	3,3154	400	38,05	39,3
		1700	40,35	42,6
		3000	42,6	43,95

#### 4.5 DESPLAZAMIENTO

Las dimensiones y propiedades del *plug*, se muestran en la tabla 8, las mediciones de porosidad y permeabilidad se realizaron en los equipos presentes en el laboratorio de análisis petrofísicos del Parque Tecnológico Guatiguará.

Los valores de porosidad y volumen poroso determinados por el método de Boyle son mayores que los determinados por saturación de salmuera, esto se debe a que en el primer método se utiliza un flujo de helio, y al ser el tamaño molecular del helio menor que las moléculas de agua, puede ocupar más espacios porosos de la roca.

**Tabla 8.** Dimensiones y propiedades de la muestra

<b>DIMENSIONES</b>		<b>PROPIEDADES</b>	
Longitud [cm]	7,57	Porosidad método Boyle [%]	17,02
		Volumen poroso [cm <sup>3</sup> ]	14,69
Peso [g]	186,6735	Porosidad por saturación [%]	15,84
		Volumen poroso [cm <sup>3</sup> ]	13,67
Diámetro [cm]	3,81	Permeabilidad al aire [mD]	103,70
		Permeabilidad absoluta [mD]	38,24

La saturación de agua irreducible ( $Sw_{ir}$ ) y crudo residual ( $S_{or}$ ) se determinaron teniendo en cuenta el volumen de agua ( $14 \text{ cm}^3$ ) y crudo producido ( $11 \text{ cm}^3$ ) respectivamente. Para ambos valores se utiliza también el volumen poroso de la muestra por saturación y el volumen muerto ( $5,9 \text{ cm}^3$ ) de las líneas del equipo de desplazamiento. Los valores obtenidos fueron de 40,73% para  $Sw_{ir}$  y 21,95% para  $S_{or}$ .

Multiplicando este último valor por el volumen poroso por saturación de la muestra, se puede calcular la cantidad de crudo residual en la muestra, que dio un valor de  $3 \text{ cm}^3$ .

Al iniciar la inyección del tensoactivo y antes de iniciar el remojo, se recuperó  $1 \text{ cm}^3$  de crudo, es decir se logró extraer 33,33 % del crudo residual de la muestra. También se determinó el factor de recobro del tratamiento inicial con salmuera (0,7857) y luego del tratamiento con agua mejorada (0,8571), observando un aumento del mismo en 7,14%. Luego del remojo se obtuvieron otras gotas de crudo no cuantificables. El alto porcentaje, muestra que para este sistema de crudo-salmuera y roca, el resultado del diseño experimental fue satisfactorio, verificando que el tensoactivo logró disminuir la tensión interfacial entre el crudo y la salmuera, ya que predominan las fuerzas capilares.

#### 4.6 VERIFICACIÓN DEL METODO

Los resultados obtenidos para las curvas se muestran en los anexos A-C y se representaron en la gráfica 6, los valores calculados de promedio, desviación estándar y coeficiente de variación están registrados en los anexos D y E.

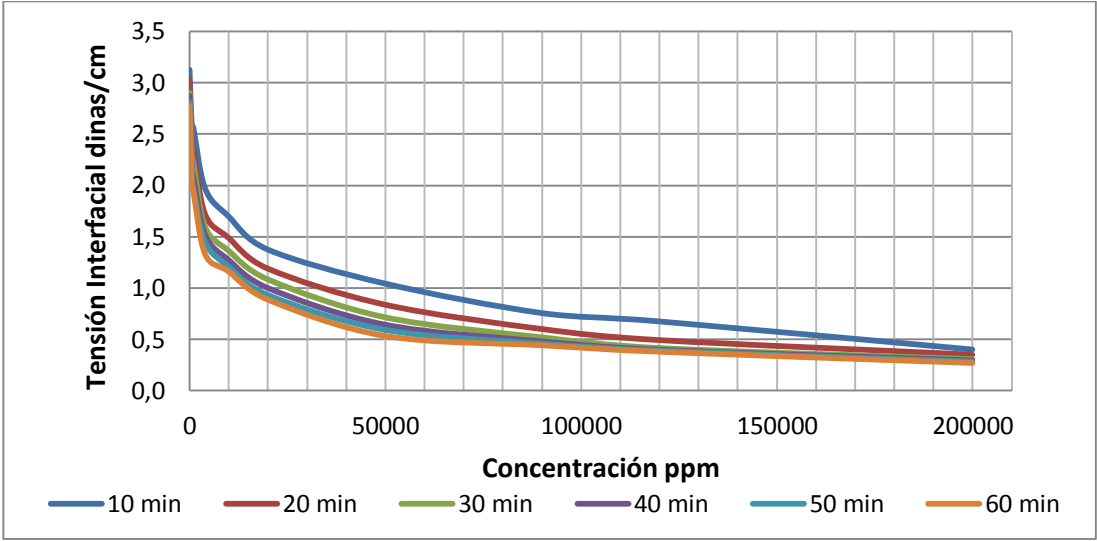
**Precisión:** La precisión se evaluó en términos de precisión intermedia y repetibilidad. Para la precisión intermedia se midió la misma muestra estándar por triplicado durante tres días diferentes. Se calculó para cada concentración, en cada tiempo medido los valores de desviación estándar y coeficiente de variación (Anexo D). Se observa que aunque estos están por el mismo rango, los valores más bajos se observan a los 10 y 20 min, por lo cual se puede establecer que la verificación del equipo se puede realizar a esos tiempos, y utilizando cualquier valor de concentración, dependiendo del valor de tensión interfacial de la prueba.

La gráfica 6 muestra las curvas de concentración vs tensión interfacial para cada tiempo, se puede observar que a medida que aumentan la concentración y el tiempo, disminuyen los valores de la tensión interfacial, por eso a pesar de que la verificación se puede realizar a los 10 minutos para las pruebas experimentales se debe esperar hasta alcanzar el equilibrio.

La precisión en términos de repetibilidad se hizo midiendo la misma muestra estándar seis veces el mismo día por el mismo operario. La concentración

utilizada fue de 20 000 ppm y se tomaron mediciones a los 10, 20 y 30 min. En cada tiempo se calculó la desviación estándar y el coeficiente de variación (Anexo E), obteniendo valores menores a 0,1 y 10% respectivamente, con ello se comprueba, la alta repetibilidad y por tanto precisión de la prueba.

**Gráfica 6.** Curvas para tensión interfacial



## 5 CONCLUSIONES

Se determinó que el tensoactivo 4 produjo una mayor reducción de la tensión interfacial sin cambiar la mojabilidad de la roca, teniendo en cuenta la influencia de cada factor sobre la variable respuesta y con la ayuda del Software Statgraphics.

Se corroboró el efecto del tensoactivo 4 en condiciones de yacimiento por medio de un desplazamiento, obteniendo un porcentaje de recuperación del 33,33 % del crudo residual.

Se obtuvo el líquido iónico sintetizado con un rendimiento del 99,8% y su estructura se confirmó por espectroscopia infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN).

No se presentó una reducción de la tensión interfacial utilizando el líquido iónico a las mismas condiciones manejadas en los tensoactivos por lo cual no es una buena opción para reemplazar los tensoactivos comúnmente utilizados en el mercado para este sistema específico.

Se estableció un procedimiento para la verificación del método de tensión interfacial en el equipo de gota giratoria en el laboratorio de análisis petrofísicos y daño a la formación.

## 6 RECOMENDACIONES

Se requiere un estudio más detallado de uso de los de líquidos iónicos como agentes tensoactivos y su efecto en recobro mejorado, variando las condiciones como temperatura, concentración y tipo, determinando su efecto en los yacimientos colombianos.

Estudiar otro tipo de agentes tensoactivos simples comerciales, para realizar la verificación de la tensión interfacial en valores ultrabajos y posteriormente, realizar todo el proceso de validación para la técnica, por medio del equipo de gota giratoria.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHENG J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery (*Teory and Practice*). PROFESSIONALPUBLISHING, GULF; 2010.
2. ZHANG L, Liu ZY, Li ZQ, et al. Dynamic interfacial tensions of binary nonionic-anionic and nonionic surfactant mixtures at water-alkane interfaces. *Fuel*. 2014;135:91-98.
3. ZHANG L, Luo L, Zhao S, Xu Z cheng, An J yi, Yu J yong. Effect of different acidic fractions in crude oil on dynamic interfacial tensions in surfactant/alkali/model oil systems. *J Pet Sci Eng*. 2004;41(1-3):189-198.
4. ZEINOLABEDINI, HEZAVE A, DOROSTKAR S, AYATOLLAHI S, Nabipour M, Hemmateenejad B. Effect of different families (imidazolium and pyridinium) of ionic liquids-based surfactants on interfacial tension of water/crude oil system. *Fluid Phase Equilib*. 2013;360:139-145.
5. CUMICHEO C, CARTES M, SEGURA H, MÜLLER EA, MEJÍA A. High-pressure densities and interfacial tensions of binary systems containing carbon dioxide+n-alkanes: (n-Dodecane, n-tridecane, n-tetradecane). *Fluid Phase Equilib*. 2014;380:82-92.
6. DONALDSON E, CHILINGARIAN G, YEN teh fu. *Enhanced Oil Recovery, I: Fundamentals and Analyses*. Elsevier; 1985. <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=LZI9KMXIRkkC&pgis=1>.
7. PARK S, Lee ES, SULAIMAN WRW. Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery. *J Ind Eng Chem*. 2015;21:1239-1245.
8. S.A U de comunicaciones corporativas de ecopetrol. Recobro mejorado. [online] Revista e. Disponible en: <<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/revistae-4/48.html>>.
9. ROSEN MJ, WANG H, Shen P, Zhu Y. Ultralow interfacial tension for enhanced oil recovery at very low surfactant concentrations. *Langmuir*. 2005;21(9):3749-3756.
10. DANDEKAR AY. *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties*. 2nd ed. (Press C, ed.); 2013.
11. BIN Dahbag M, ALQURAIISHI A, BENZAGOUTA M. Efficiency of ionic liquids for chemical enhanced oil recovery. *J Pet Explor Prod Technol*.

2015;5(4):353-361.

12. SAKTHIVEL S, VELUSAMY S, GARDAS RL, SANGWAI JS. Adsorption of aliphatic ionic liquids at low waxy crude oil–water interfaces and the effect of brine. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2015;468:62-75. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.12.010.
13. DONALDSON EC, CHILINGARIAN G V, Teh. *Enhanced Oil Recovery, II Processes and Operations.* El servier; 1989.
14. SHARMA MK, Shah DO. Chapter 10 Use of Surfactants in Oil Recovery. *Dev Pet Sci.* 1989;17(PART B):255-315.
15. LYKLEMA, J. *Fundamentals of Interface and Colloid.* Vol 53. Academic press; 2000.
16. CHAN KS, SHAH DO. The Molecular Mechanism for Achieving Ultra Low Interfacial Tension Minimum in a Petroleum Sulfonate/ Oil/ Brine System. *J Dispers Sci Technol.* 1980;1(1):55-95.
17. GARCIA, Luis Alejandro. Modificadores de permeabilidades relativas en estimulaciones ácidas. *Fac Ing.*
18. LYONS WC, J GP. *Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering.* Vol 53. Gulf Professional Publishing; 1996.
19. BUCKLEY JS, Edwards J, Fordham E, et al. Los fundamentos de la mojabilidad. *Semin Schlumberger sobre mojabilidad Oilf Rev.* 2007;19:48-67.
20. HERNANDEZ JCD. Medición de la presión capilar en muestras de diametro completo con doble porosidad. 2010. <http://python-compiler-unam2011-2.googlecode.com/svn-history/r4/trunk/proyecto1/Readme.pdf>.
21. INSTITUTE AP. Recommended Practices for Laboratory Evaluation of SurfaceActive Agents for well Stimulation. 1990:18.
22. PÉREZ JAG, Trejo FEM. *MÉTODOS ANALÍTICOS ADECUADOS A SU PROPÓSITO.;* 2005. [http://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/119370/mod\\_resource/content/1/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed.pdf](http://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/119370/mod_resource/content/1/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed.pdf).
23. NATA"s. Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods. 2013;(October):1-32.

24. ARAUJO P. Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation. *J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci.* 2009;877(23):2224-2234.
25. SALVADOR AR. Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente: Un Nuevo Medio para las Reacciones Químicas. *Rev Real Acad Ciencias Exactas, Físicas y Nat.* 2008;102(1):79-90.
26. GARCIA BERNAL E, De Los Rios A. P, Hernandez F. J, et al. Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. *Jornadas Introd a la invetigacion la UPCT.* 2011;4:66-68. <http://repositorio.bib.upct.es/dspace/bitstream/10317/1745/1/ali.pdf>  
<http://repositorio.bib.upct.es/dspace/handle/10317/1745>.
27. HAJIPOUR AR, Rafiee F. Basic Ionic Liquids . A Short Review. *Rev Lit Arts Am.* 2009;6(4):647-678.
28. MARTÍNEZ, Mariana S. Desarrollo de una metodología ecológica para la síntesis de biodiesel empleando líquidos iónicos como catalizadores. 2008.
29. WANG C, GUO L, Li H, WANG Y, WENG J, Wu L. Preparation of simple ammonium ionic liquids and their application in the cracking of dialkoxypropanes. *Green Chem.* 2006;8:603.

## BIBIOGRAFÍA

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Recommended Practices for Laboratory Evaluation of SurfaceActive Agents for well Stimulation. API RP-42. Washington. 1990:18.

DANDEKAR, Abhijit. Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties. New York. CRC Press, 2013.

DONALDSON, Erle; CHILINGARIAN, George; YEN, teh fu. Enhanced Oil Recovery, I: Fundamentals and Analyses. New York. EISERVIER; 1985.

DONALDSON, Erle; CHILINGARIAN, George; YEN, teh fu. Enhanced Oil Recovery,II Processes and Operations. New York. EISERVIER; 1989.

LYKLEMA, J. Fundamentals of Interface and Colloid. New York. Academic press Vol. 53, 2000.

SAKTHIVEL, Sivabalan; VELUSAMY, Sugirtha; GARDAS, Ramesh; SANGWAI, Jitendra. Adsorption of aliphatic ionic liquids at low waxy crude oil–water interfaces and the effect of brine. En: Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. 2015;vol. 468, p. 62-75.

SHARMA, Mk; SHAH, Do. Chapter 10 Use of Surfactants in Oil Recovery. En: Enhanced Oil Recovery,II Processes and Operations. New York. EISERVIER; 1989. p 255-315.

WANG, Congmin; GUO, Liping; LI, Haoran, et al. Preparation of simple ammonium ionic liquids and their application in the cracking of dialkoxypropanes. En: Green Chem. Mayo, 2006, vol. 8,. p 603.

## ANEXOS

### Anexo A. Datos curva 1

<b>Concentración</b>	<b>10 MIN</b>	<b>20 MIN</b>	<b>30 MIN</b>	<b>40 MIN</b>	<b>50 MIN</b>	<b>60 MIN</b>
50	3,062	2,946	2,832	2,791	2,709	2,667
100	3,068	2,966	2,875	2,794	2,754	2,719
200	2,391	2,283	2,176	2,137	2,098	2,003
600	2,339	2,130	2,220	2,146	2,072	2,023
1000	2,675	2,384	2,262	2,160	2,096	2,018
4000	2,035	1,818	1,710	1,612	1,573	1,288
10000	1,705	1,547	1,476	1,367	1,335	1,288
20000	1,427	1,265	1,151	1,068	0,992	0,939
50000	1,035	0,848	0,744	0,675	0,643	0,567
90000	0,740	0,596	0,515	0,467	0,442	0,417
120000	0,704	0,508	0,423	0,386	0,365	0,361
170000	0,430	0,370	0,313	0,293	0,280	0,273
200000	0,389	0,355	0,297	0,275	0,270	0,252

### Anexo B. Datos curva 2

<b>Concentración</b>	<b>10 MIN</b>	<b>20 MIN</b>	<b>30 MIN</b>	<b>40 MIN</b>	<b>50 MIN</b>	<b>60 MIN</b>
50	3,058	2,933	2,849	2,819	2,773	2,730
100	3,079	2,955	2,965	2,867	2,823	2,738
200	2,805	2,686	2,578	2,490	2,419	2,362
600	2,709	2,469	2,317	2,191	2,086	2,031
1000	2,578	2,248	2,084	1,914	1,820	1,806
4000	1,836	1,590	1,477	1,420	1,332	1,299
10000	1,650	1,409	1,261	1,188	1,076	1,037
20000	1,351	1,157	1,022	0,937	0,874	0,828
50000	1,041	0,803	0,684	0,609	0,547	0,491
90000	0,758	0,594	0,509	0,487	0,472	0,451
120000	0,729	0,477	0,407	0,400	0,394	0,379
170000	0,438	0,367	0,353	0,348	0,332	0,316
200000	0,417	0,352	0,327	0,321	0,305	0,287

**Anexo C. Datos curva 3**

<b>Concentración</b>	<b>10 MIN</b>	<b>20 MIN</b>	<b>30 MIN</b>	<b>40 MIN</b>	<b>50 MIN</b>	<b>60 MIN</b>
50	3,259	3,177	3,025	3,011	2,962	2,915
100	3,018	2,940	2,819	2,773	2,681	2,631
200	2,957	2,868	2,778	2,773	2,576	2,553
600	2,692	2,479	2,356	2,204	2,103	2,050
1000	2,442	2,370	2,332	2,183	2,017	2,028
4000	2,038	1,743	1,612	1,526	1,440	1,404
10000	1,739	1,509	1,361	1,271	1,213	1,157
20000	1,347	1,143	1,089	1,003	0,930	0,892
50000	1,054	0,857	0,725	0,649	0,587	0,536
90000	0,770	0,608	0,544	0,492	0,459	0,452
120000	0,591	0,488	0,426	0,414	0,408	0,391
170000	0,475	0,430	0,416	0,372	0,336	0,323
200000	0,395	0,341	0,307	0,292	0,272	0,266

**Anexo D. Resultados montaje de técnica**

Tiempo Concentración	10 MIN			20 MIN			30 MIN		
	<i>Promedio</i>	<i>Desviación</i>	<i>Coef variación</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación</i>	<i>Coef variación</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación</i>	<i>Coef variación</i>
<b>50</b>	3,126	0,115	3,677	3,019	0,137	4,543	2,902	0,107	3,680
<b>100</b>	3,055	0,033	1,075	2,954	0,013	0,444	2,886	0,073	2,544
<b>600</b>	2,580	0,208	8,080	2,359	0,198	8,410	2,298	0,070	3,039
<b>1000</b>	2,565	0,117	4,554	2,334	0,075	3,199	2,226	0,128	5,750
<b>4000</b>	1,970	0,116	5,870	1,717	0,116	6,778	1,600	0,117	7,304
<b>10000</b>	1,698	0,045	2,663	1,488	0,071	4,791	1,366	0,108	7,886
<b>20000</b>	1,375	0,045	3,248	1,188	0,066	5,580	1,087	0,064	5,921
<b>50000</b>	1,043	0,010	0,936	0,836	0,029	3,452	0,717	0,031	4,281
<b>90000</b>	0,756	0,015	1,998	0,599	0,008	1,300	0,523	0,019	3,608
<b>120000</b>	0,675	0,073	10,867	0,491	0,016	3,159	0,418	0,010	2,375
<b>200000</b>	0,400	0,014	3,588	0,350	0,007	2,073	0,311	0,015	4,972

Continuación Anexo D

Tiempo Concentración	40 MIN			50 MIN			60 MIN		
	<i>Promedio</i>	<i>Desviación</i>	<i>Coef variación</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación</i>	<i>Coef variación</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación</i>	<i>Coef variación</i>
<b>50</b>	2,874	0,120	4,174	2,815	0,131	4,662	2,771	0,129	4,641
<b>100</b>	2,811	0,050	1,764	2,753	0,071	2,584	2,696	0,057	2,125
<b>600</b>	2,180	0,031	1,408	2,087	0,015	0,727	2,035	0,014	0,686
<b>1000</b>	2,086	0,149	7,149	1,978	0,142	7,174	1,951	0,126	6,438
<b>4000</b>	1,519	0,096	6,345	1,448	0,121	8,327	1,330	0,064	4,810
<b>10000</b>	1,275	0,089	7,011	1,208	0,130	10,719	1,161	0,125	10,784
<b>20000</b>	1,003	0,065	6,506	0,932	0,059	6,318	0,886	0,056	6,321
<b>50000</b>	0,644	0,034	5,211	0,592	0,048	8,168	0,531	0,038	7,163
<b>90000</b>	0,482	0,014	2,814	0,457	0,015	3,295	0,440	0,020	4,563
<b>120000</b>	0,400	0,014	3,462	0,389	0,022	5,664	0,377	0,015	3,964
<b>200000</b>	0,296	0,023	7,794	0,282	0,020	6,915	0,268	0,018	6,639

**Anexo E.** Resultados de repetibilidad

<b>Tiempo [min] Resultados</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>1</b>	1,3085	1,0648	0,9244
<b>2</b>	1,3360	1,0955	0,9650
<b>3</b>	1,4271	1,0176	0,9619
<b>4</b>	1,5246	1,1353	0,9899
<b>5</b>	1,3840	1,1089	0,9246
<b>6</b>	1,4921	1,1552	0,9338
<b>Desviación estándar</b>	0,0856	0,0497	0,0266
<b>Coficiente de variación</b>	6,0601	4,5309	2,7960