

Protocolo para Definir el Cálculo de la Tensión Interfacial por Medio del Angulo de
Contacto y la Circunferencia de las Gotas Sésiles y Colgantes

Kevin Santiago Quintana Suárez

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2022

Protocolo para Definir el Cálculo de la Tensión Interfacial por Medio del Angulo de Contacto y
la Circunferencia de las Gotas Sésiles y Colgantes

Kevin Santiago Quintana Suárez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Julio César Pérez Angulo

Msc. Ingeniería de Hidrocarburos

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

BUCARAMANGA

2022

Dedicatoria

A Dios en primer lugar, porque es bueno y justo, cumple promesas y durante el trayecto de mi carrera me ha dado el ánimo y valor de continuar y superar cada adversidad.

Para mi familia, mi Papá Edgar, mi Mamá Filomena, mi hermano Camilo y mi hermana Gabriela, por ser mi motor, fuerza e impulso de vivir, de sonreír a diario, de lograr metas y sobre todo de ser una persona ejemplar y de bendición a cualquier lugar que piso.

A la Cruzada Estudiantil y Profesional de Colombia, quien me acogió en su hogar en cualquier lugar que pisé, donde encontré personas maravillosas que ayudaron en mi formación personal y espiritual.

Para cada persona que influyó positivamente durante toda mi carrera.

A ellos va dedicado este trabajo.

Agradecimientos

Agradecido con mi Alma Mater, la Universidad Industrial de Santander, por formarme durante estos años con la mejor calidad, por darme los recursos que me permitieron generar conocimientos, pensamientos críticos y constructivos para nuestra sociedad. Porque hoy me permito decir que soy orgullosamente egresado de esta universidad.

A mis padres, por su apoyo emocional y económico, porque sin ellos, este sueño hubiera sido imposible.

A mis amigos con quienes compartí una sonrisa siempre, a esos que siempre estuvieron apoyando y respaldando, a ellos que hicieron estos años unos inolvidables.

A mi director, por su apoyo y seguimiento.

Tabla de Contenido

Introducción	16
1. Objetivos.....	18
1.1. Objetivo General.....	18
2. Marco Teórico.....	19
2.1. Fuerzas Capilares	19
2.2. Tensión Interfacial	19
2.2.1. Factores que Afectan la Tensión Interfacial	21
2.2.1.1. Salinidad.	21
2.2.1.2. Características del Crudo	22
2.2.1.3. Temperatura y Presión	22
2.2.1.1. Surfactante	24
2.2.2. Medida de la Tensión Interfacial	26
2.2.2.1. Métodos Basados en las Medidas de Deformación de una Interfase en un Campo Gravitacional.....	26
2.3. Fundamentos de la Mojabilidad.....	29
2.3.1. Mojabilidad de la Roca	29
2.3.2. Tipos de Mojabilidad	29
2.3.2.1. Mojabilidad Homogénea.....	30
2.3.2.2. Mojabilidad Heterogénea.....	30
2.3.3. Factores que Afectan la Mojabilidad	30
2.3.3.1. Surfactante	30
2.3.3.1. Naturaleza del Crudo	31

2.3.3.2.	Temperatura y Presión	31
2.4.	Métodos Para El Cálculo De La Mojabilidad	32
2.4.1.	Cuantitativos	32
2.4.1.1.	Angulo De Contacto.....	32
3.	Marco Metodológico.....	34
3.1.	Técnicas De Medición	34
3.1.1.	Gota Sésil	35
3.1.2.	Gota Colgante	37
3.1.3.	ADSA.....	40
3.1.3.1.	ADSA-P.	41
3.1.4.	Placa de Wilhelmy	44
3.1.4.1.	Proceso.....	47
3.1.5.	Norma API RP 42	49
3.1.5.1.	Método Gota Pendiente.....	49
3.1.5.2.	Método Gota Sésil.....	50
3.1.6.	Otros Conceptos.....	51
3.1.6.1.	Ecuación Young Laplace	51
3.2.	Procedimiento para la Medición de la Tensión Interfacial	53
3.2.1.	Crudo Ligero.....	53
3.2.1.1.	Materiales Experimentales y Procedimiento	55
3.2.2.	Crudo Pesado	57
3.2.2.1.	Materiales Experimentales.....	58
3.2.2.2.	Instrumentos Experimentales.....	58

3.2.2.3.	Procedimiento Experimental.....	58
3.3.	Generalidades TIF Bitumen.....	61
4.	Protocolo de Medición.....	64
4.1.	Normas y estandarización.....	64
4.2.	Protocolo de Medición.....	65
5.	Aplicación Basado en la Literatura.....	68
5.1.	Bitumen Athabasca.....	68
5.2.	Crudo Pesado Campo Duri.....	70
5.3.	Caso Crudo Ligero.....	78
6.	Análisis de Impacto.....	83
6.1.	En Surfactantes.....	84
6.2.	En Nanopartículas.....	86
7.	Análisis Instrumental.....	91
7.1.	Descripción De Equipos Sinterface Company.....	91
7.1.1.	Tensiómetro PAT1 Análisis de Perfil.....	92
7.1.2.	Tensiómetro PAT1M Análisis de Perfil.....	94
7.1.3.	Tensiómetro de plato/anillo STA.....	97
7.2.	Detalles Equipo Lonroy Technology.....	98
7.2.1.	Tensiómetro Análisis de Perfil Lonroy.....	99
7.3.	Descripción Tensiómetro Compañía KRUSS.....	100
7.3.1.	Tensiómetro de Análisis Perfil DSA100E KRUSS.....	100
7.4.	Comparación según especificaciones equipos propuestos.....	102
8.	Conclusiones.....	105

9.	Recomendaciones	107
	Referencias Bibliográficas	108
	Bibliografía	113
	Anexos	118

Lista de Figuras

Figura 2.1 Interfase entre dos Líquidos	104
Figura 2.2 Variación de la TIF en función de la salinidad	21
Figura 2.3 Datos de tensión interfacial aceite-agua (salmuera) para diferentes sistemas.....	23
Figura 2.4 Determinación de la CMC por tensiómetro.	24
Figura 2.5 Mecanismo molecular propuesto para el efecto de la concentración de surfactante sobre la Tensión Interfacial.....	25
Figura 2.6 Gota colocada	28
Figura 2.7 Esquema de la función de la mojabilidad y ángulo de contacto sobre el desplazamiento del crudo.....	31
Figura 2.8 Medición del ángulo de contacto.....	33
Figura 3.1 Clasificación de las técnicas de medición de la tensión interfacial.....	34
Figura 3.2 Ángulo de contacto de una gota de líquido (l) sobre un sólido (s) en aire (g).	36
Figura 3.3 Gota colgante.....	37
Figura 3.4 Imagen típica de la gota adquirida por una cámara digital.....	39
Figura 3.5 Esquema que ilustra el equilibrio de fuerzas que actúan sobre la muestra sólida en un experimento típico de Wilhelmy.....	45
Figura 3.6 Método Placa de Wilhelmy	47
Figura 3.7 Balance de fuerzas. Placa de Wilhelmy	48
Figura 3.8 Configuración Gota Pendiente	54
Figura 3.9 Diagrama de Flujo Experimental para este procedimiento	59
Figura 3.10 Forma Angulo del Bitumen.....	62
Figura 4.1 Interfase inicial y de equilibrio entre el petróleo de Athabasca y el vapor	69

Figura 4.2 Diagrama esquemático del montaje experimental de la celda óptica de alta presión y temperatura	72
Figura 4.3 Las mediciones de la tensión interfacial y sus parámetros del sistema de aceite pesado/vapor a 115oC y 25 psia	74
Figura 4.4 Las mediciones de la tensión interfacial y sus parámetros del sistema de aceite pesado/vapor a 181°C y 150 psia.....	75
Figura 4.5 Ejemplo de imagen digital secuencial de gota de aceite colgante en vapor con movimiento ascendente y descendente y alteración de la humectabilidad	76
Figura 4.6 Tensión Interfacial del sistema aceite-agua.....	80
Figura 4.7 Tensión Interfacial del sistema aceite-vapor	80
Figura 4.8 Comparación de Métodos para el sistema n-tetradecano-vapor.....	81
Figura 4.9 Comparación de Métodos para el sistema n-tetradecano-agua	81
Figura 5.1 TIF, Angulo de Contacto y Recuperación de Aceite para 2 Diferentes Surfactantes.	85
Figura 5.2 El Efecto de la Presión en la TIF del Nanofluido de CO2 a Diferentes Cargas de NPs y Temperatura constante (343 K).	87
Figura 5.3 Influencia de la temperatura y la concentración de NPs en el TIF de CO2/agua a presión constante de CO2 (5 MPa).	89
Figura 5.4 TIF del sistema CO2/acuoso en función de la concentración de sal (wt% NaCl) y la concentración de NP (wt% SiO2) a 20 MPa y (343 K).	90
Figura 6.1 Tensiómetro PAT1 de Análisis de Perfil.....	93
Figura 6.2 Diseño de Gota Mediante Software.....	94
Figura 6.3 Tensiómetro PAT1M de Análisis de Perfil	96
Figura 6.4 Tensiómetro de Plato/Anillo STA.....	98

Figura 6.5 Tensiómetro de Análisis de Perfil Lonroy 99

Figura 6.6 Tensiómetro de Análisis de Perfil DSA100E KRUSS 101

Lista de Tablas

Tabla 1 <i>Valores medios de la tensión interfacial inicial y de equilibrio en las series A y B.....</i>	70
Tabla 2 <i>Comparación Especificaciones de los 4 Tensiómetros Expuestos</i>	102
Tabla 3 <i>Costos Aproximados Comercialmente de los Equipos Expuestos</i>	104

Lista de Anexos

Anexo A Data S vs 1/H Gota Pendiente 118

Resumen

Título: Protocolo para Definir el Cálculo de la Tensión Interfacial por Medio del Angulo de Contacto y la Circunferencia de las Gotas Sésiles y Colgantes*

Autor: Kevin Santiago Quintana Suárez**

Palabras Clave: Tensión Interfacial, Angulo de Contacto, Mojabilidad, Medición.

Descripción: A diario la industria petrolera tiene el reto de extraer la mayor cantidad de crudo posible del yacimiento y lograr el mayor provecho del recurso, algo necesario en el contexto mundial actual donde se intensifica el cuidado del ambiente y las prohibiciones a la extracción de los recursos no convencionales se hacen más frecuentes en los diferentes países productores. Dada esta necesidad, se estudia cada vez más los métodos para aprovechar el recurso convencional y lograr disminuir el petróleo residual en los yacimientos. Uno de estos métodos es el estudio de las propiedades de los fluidos en la interacción con la roca en yacimiento. El investigar, estudiar conceptos en este campo genera cada vez un mayor número de posibilidades aplicables para lograr el propósito final. Uno de estos conceptos es el de la tensión interfacial, propiedad que estudia la fuerza que ejerce la interfaz de dos fluidos inmiscibles, con la cual podemos entender mejor la facilidad que tengan los fluidos para desplazarse en yacimiento, esto con ayuda también de la mojabilidad, que nos indica la preferencia que tiene el fluido a mojar la roca. Con este fin, este proyecto busca dar a conocer parte del estudio de la tensión interfacial y cómo por medio de la mojabilidad y el ángulo de contacto entre roca y fluido podemos hallarla, con el fin de conocer mejor la caracterización de los fluidos en yacimiento y tener una mejor idea del método de recuperación que podemos emplear. Este propósito se cumplió estudiando dos métodos de análisis del perfil de la gota como lo es la gota pendiente y gota sésil, se exponen procedimientos, equipos y la interacción de la tensión interfacial con propiedades como la temperatura y presión para crudos pesados y ligeros, viendo aplicabilidad según investigaciones a nivel mundial en conceptos como surfactantes o nanotecnología.

* Trabajo de Grado

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería de petróleos. Director. M Sc. Julio César Pérez Angulo. Ingeniero de Petróleos

Abstract

Title: Protocol to Define the Calculation of Interfacial Tension through Contact Angle and Circumference of Sessile and Pendant Drops*

Author: Kevin Santiago Quintana Suárez**

Keywords: Interfacial Tension, Contact Angle, Wettability, Measurement.

Description: Every day the oil industry has the challenge of extracting as much crude oil as possible from the reservoir and get the most out of the resource, something necessary in the current global context where environmental care is intensifying and bans on the extraction of unconventional resources are becoming more frequent in different producing countries. Given this need, the methods to take advantage of the conventional resource and reduce the residual oil in the reservoirs are being studied more and more. One of these methods is the study of the properties of the fluids in the interaction with the reservoir rock. Researching, studying concepts in this field generates an increasing number of applicable possibilities to achieve the final purpose. One of these concepts is that of interfacial tension, a property that studies the force exerted by the interface of two immiscible fluids, with which we can better understand the ease with which fluids can move in the reservoir, also with the help of wettability, which indicates the preference of the fluid to wet the rock. To this end, this project seeks to present part of the study of interfacial tension and how we can find it through wettability and the contact angle between rock and fluid, in order to better understand the characterization of reservoir fluids and have a better idea of the recovery method that we can use. This purpose was accomplished by studying two methods of droplet profile analysis such as the sloping droplet and sessile droplet, procedures, equipment and the interaction of interfacial tension with properties such as temperature and pressure for heavy and light crudes are exposed, seeing applicability according to worldwide research in concepts such as surfactants or nanotechnology.

* Undergraduate Thesis

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería de petróleos. Director. M Sc. Julio César Pérez Angulo. Ingeniero de Petróleos

Introducción

La tensión interfacial (TIF) es una medida de la fuerza existente entre las interfases de dos fluidos inmiscibles y está directamente relacionado con la presión que ejercen las fuerzas moleculares. Las fuerzas de adhesión y cohesión son las responsables de generar una interfase entre dos fluidos, cuando las fuerzas de cohesión, que son las que mantienen unidas las partículas de una sustancia, son mayores a las fuerzas de adhesión, que se definen como la fuerza que actúa en el contacto de dos fluidos y los mantiene unidos gracias a las fuerzas intermoleculares, va a producir un valor considerable de TIF y viceversa, cuando las fuerzas de adhesión son mayores a las de cohesión no habrá un valor considerable de TIF por lo que se dice que el fluido moja a la superficie sólida. Al decir que un fluido moja una superficie, se está refiriendo a la mojabilidad, definida como la preferencia que tiene el sólido a ser mojada por un fluido. La mojabilidad no solo depende de la roca sino también de la interacción que exista entre el fluido y por ende las propiedades del fluido. La mojabilidad incide en cómo se distribuyen los fluidos en el medio poroso. Todo lo que respecta en el movimiento de fluidos a nivel de poro, puede tener una gran influencia en el movimiento de fluidos a gran escala. De acá la necesidad de realizar una buena medición de la mojabilidad y para esto hay dos tipos: cualitativa y cuantitativa, la cualitativa por medio de curvas de presión capilar y permeabilidad relativa la cual permite determinar la mojabilidad cuando es fuertemente preferente por un fluido. Para valores más específicos de mojabilidad, cuando no se nota la fuerte preferencia hacia un fluido, los métodos de medición cuantitativos nos permiten realizar pruebas experimentales para el cálculo de la mojabilidad como el método AMOTT, ángulo de contacto o el USBM.

Según el ángulo de contacto formado entre una gota de un fluido y la superficie se podrá identificar el ángulo de contacto en un medio poroso. Experimentalmente se han obtenido datos aproximados de la fase mojante según el ángulo de contacto. Cuando el ángulo de contacto es menor a 90° el fluido moja al sólido y se llama fluido mojante. Cuando el ángulo de contacto es mayor a 90° el fluido se denomina no mojante. Así que el ángulo de contacto es otra forma de determinar la mojabilidad en el medio poroso.

Al tener en cuenta dos fluidos que son inmiscibles entre sí, lo que se trata de medir es la interacción que hay entre uno de los fluidos y la roca y la interacción entre fluidos. El ángulo de contacto formado entre el fluido y la roca estaría incidiendo en como sería la presión ejercida en la membrana que separa los fluidos inmiscibles entre sí. Por tanto, el ángulo de contacto nos indica esa fuerza medida en la interfase de dos fluidos con el fin de conocer hasta donde se debe llevar esa fuerza para que un fluido pueda desplazar la otra. Con un ángulo de contacto de 45° siendo el agua la fase mojante, la TIF será muy alta ya que la TIF es una medida de la presión que existe en la membrana que separa las dos fases. En este caso, el agua no podrá desplazar bien el fluido. Aumentando este ángulo de contacto, teniendo proporciones similares, disminuyendo así la TIF, el agua podrá desplazar mucho mejor al crudo. Concluyendo que el aumento del ángulo de contacto entre las 2 fases inmiscibles genera una reducción en la fuerza ejercida en la membrana interfacial (TIF).

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Definir el protocolo para la determinación de la tensión interfacial basados en el ángulo de contacto de dos fluidos inmiscibles

2. Marco Teórico

2.1. Fuerzas Capilares

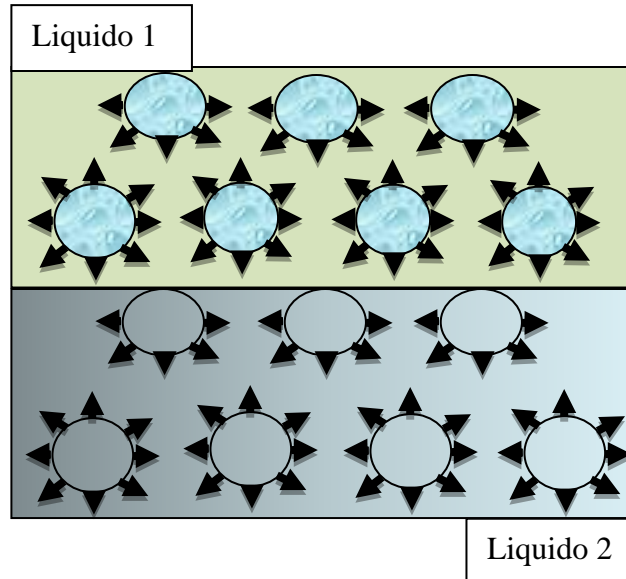
La Tensión Interfacial/Superficial, la mojabilidad y la Presión Capilar son mecanismos muy importantes para saber cómo se distribuyen los fluidos en el medio poroso. A estos mecanismos se le denomina Fuerzas capilares, porque actúan a nivel capilar o a nivel de poro. El conocimiento de estas fuerzas permite identificar cómo se comporta el fluido cuando va pasando por una zona de cierta mojabilidad y cuál sería la fuerza necesaria para poder desplazar un fluido por otro.

A continuación, se realiza un estudio de estas fuerzas.

2.2. Tensión Interfacial

La tensión interfacial es una propiedad de la interfase de dos líquidos inmiscibles. Definiendo interfase como aquella superficie que separa dos fases ya sea liquido-liquido o liquido- solido¹. Así, la tensión interfacial es aquella fuerza que se genera en la separación de las fases inmiscibles originadas por la interacción de las fuerzas moleculares que actúan en la interfase, las cuales serán diferentes a la que actúa en el seno de cada líquido². Es un fenómeno macroscópico con orígenes microscópicos. En la interfase de dos líquidos inmiscibles se generan fuerzas de cohesión gracias a la interacción altamente repulsiva de las moléculas de los líquidos las cuales tienden a moverse hacia el seno de su propia fase. En moléculas internas (fuera de la interfase) estas fuerzas de cohesión son nulas debido a que la interacción de las moléculas del propio fluido se contrarresta en todas las direcciones³. Esta interfaz particular es extremadamente pequeña en grosor y es típicamente del orden de aproximadamente 10 \AA ($1 \text{ \AA} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$).

La Tensión interfacial tiene dimensiones de [Fuerza/Longitud] expresadas comúnmente como [mN/m] y [dyn/cm]. Valores comunes de TIF están alrededor de 30 [dyn/cm] y 60 [dyn/cm]⁴.

Figura 2.1*Interfase entre dos Líquidos*

Adaptada de: Antón De Salager, R. E. (2005). *Tensión Interfacial*. Universidad De Los Andes FIRP.

Al tratarse de una medida en fluidos inmiscibles, la tensión interfacial cuantifica indirectamente la solubilidad. Cuando la tensión interfacial disminuye, las dos fases se aproximan a la miscibilidad. El valor de tensión interfacial entre el crudo y el agua oscila entre 10 y 30 dinas/cm (10 a 30 mN/m) [5].

Al reducir la tensión interfacial entre el crudo y la fase acuosa del yacimiento, se logra aumentar el número capilar y reducir la saturación residual del aceite, lo que conlleva a un aumento en la recuperación del petróleo⁶. Una manera de reducir la tensión interfacial para tales fines es emplear un surfactante adecuado que gracias a su acción de detergencia quita el aceite adherido a los poros y por ende puede ser recuperado. Con el aumento del ángulo de contacto de la fase mojante también se logra una disminución de la tensión interfacial. Conceptos como Numero Capilar, Surfactante y Angulo de contacto serán caso de estudio posterior en este trabajo investigativo.

2.2.1. Factores que Afectan la Tensión Interfacial

La TIF en un yacimiento puede verse afectada por diversos factores como: Salinidad, características del crudo, temperatura y presión, surfactante.

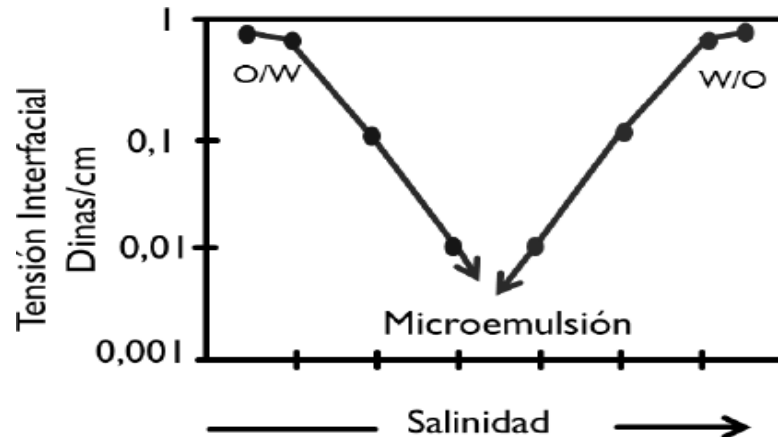
A continuación, se describen los efectos que estos factores ocasionan en la TIF.

2.2.1.1. Salinidad.

La salinidad de la fase acuosa afecta en gran medida los valores de la TIF, cuando la concentración de sal es crítica la tensión interfacial disminuye notablemente aproximándose a un valor mínimo dado que la solubilidad del surfactante en los fluidos del yacimiento se ve alterada.

Figura 2.2

Variación de la TIF en función de la salinidad



Adaptada de: Rivas, H. Gutiérrez, X. "Los Surfactantes: Comportamiento y Algunas Aplicaciones en la Industria Petrolera". 1999

En la figura 2.2 se aprecia que cuando se alcanzan valores críticos de salinidad la TIF se aproxima a un valor mínimo. Esto se da debido a que altas concentraciones de sal generan una solubilidad del surfactante al crudo y a una baja concentración de sal el surfactante se disuelve con mayor facilidad en la fase acuosa. Una concentración intermedia de sal produce que el

surfactante se disuelva por igual en el agua y el crudo, a esta concentración se le conoce como salinidad optima⁷

2.2.1.2. Características del Crudo

Otro factor importante en el cambio de la tensión interfacial es la naturaleza del crudo, en especial las cadenas largas de aromáticos producen un cambio en la concentración de sal y surfactante lo que genera una baja tensión interfacial. En adición, para aceites parafínicos puros, se puede encontrar una longitud de cadena optima, en la cual el valor de la TIF será mínimo⁸.

2.2.1.3. Temperatura y Presión

Es importante comprender la variación que genera la alta presión y temperatura en la que coexisten el gas, el petróleo y el agua en el yacimiento sobre la TIF. Esta variación de la TIF por presión y temperatura influye en gran medida en el transporte de fluidos en el medio poroso y, por lo tanto, es fundamental para comprender el papel de las fuerzas interfaciales en la recuperación de petróleo. Sin embargo, no es tan bien entendido el comportamiento de los valores de TIF entre aceite y agua con los cambios de presión y temperatura.

Wang y Gupta⁹ presentaron para dos sistemas de salmuera y petróleo crudo datos de TIF en un rango de presión de 14.7-10000 psia y 70 ° F – 200 ° F, respectivamente. También reportaron datos, en el mismo rango de presión y temperatura, para sistemas de agua destilada y aceite mineral. Se trazaron datos de TIF versus temperatura (a varias presiones constantes) para el crudo y las salmueras, el primero, cuando se disminuyó la temperatura, se registró un aumento en la TIF. En el segundo, cuando se aumentó la temperatura, se registró un aumento también en la TIF. Aunque se evidenció una tendencia a partir de los ajustes de línea recta, también se evidenció una gran dispersión en los datos cuando se consideran puntos de datos individuales, lo que demuestra la carencia de una tendencia particular para el sistema aceite-agua con efectos en la TIF.

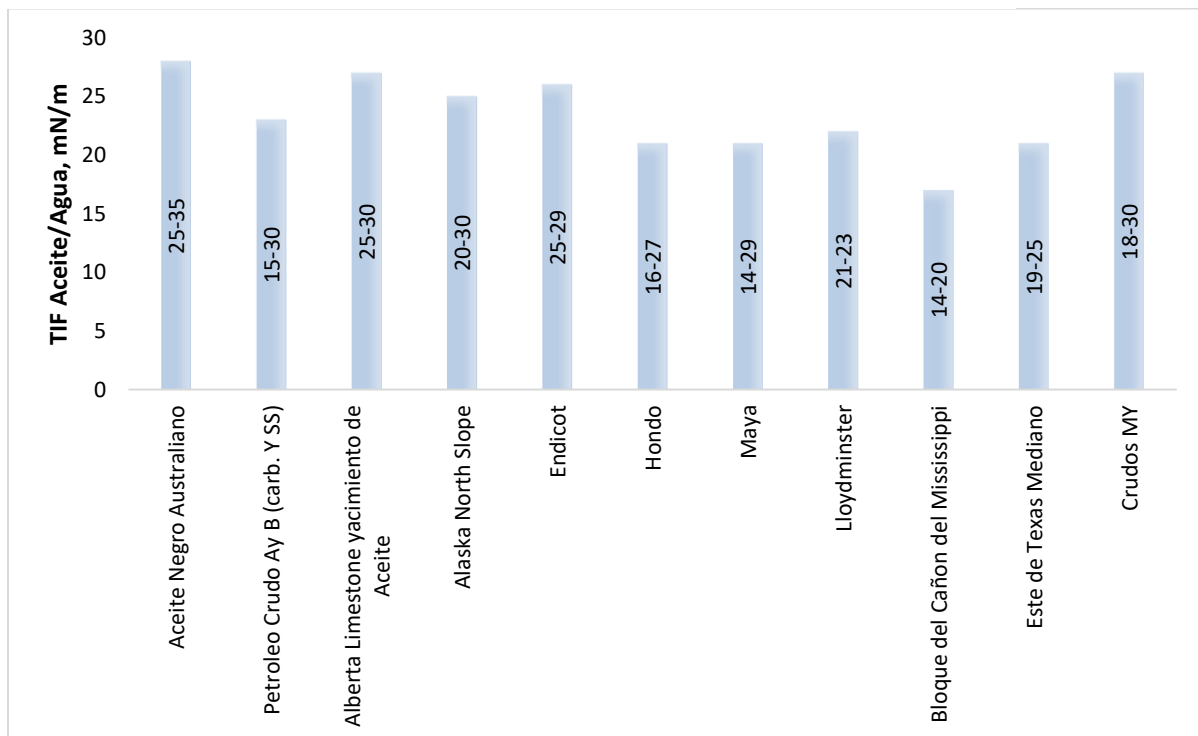
En los resultados de la TIF versus Presión (a varias temperaturas) para el mismo sistema, se observó un aumento de la TIF con el aumento de la presión según los ajustes de línea de

tendencia, sin embargo, la gran dispersión en los datos también evidenció la ausencia de una tendencia clara. Estudios similares realizados por otros autores arrojaron resultados también sin una tendencia clara, por lo tanto, estos estudios indican que las tendencias observadas dependerían del tipo de sistemas estudiados.

Considerando los datos de TIF de aceite y salmuera presentados en la literatura,^{9,10,11} se puede hacer una observación importante de los datos de la literatura, un valor promedio de alrededor de 25 mN / m para la TIF de petróleo y agua puede considerarse una suposición razonable si los valores experimentales para las condiciones de presión y temperatura pertinentes no están disponibles, es decir, la mayoría de los datos de TIF parecen tener un valor promedio de aproximadamente 25 mN / m en una amplia variedad de presiones y rangos de temperatura (Figura 2.3). Por lo tanto, considerando las tendencias inconsistentes de los datos de TIF de petróleo y agua con respecto a la presión y la temperatura y la observación.

Figura 2.3

Datos de tensión interfacial aceite-agua (salmuera) para diferentes sistemas



Nota: Los valores trazados en el eje y son valores promedio de IFT. El rango IFT y la referencia bibliográfica se muestran en las barras de datos. Adaptado de: Abhijit Y. Dandekar. (2013). Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties (second edition). Taylor & Francis Group, LLC

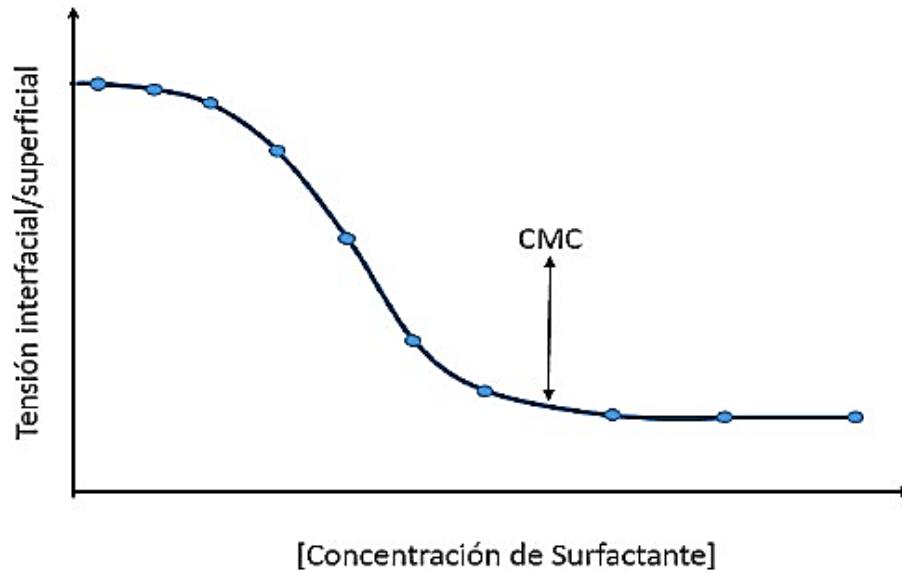
2.2.1.1.Surfactante

Un surfactante está compuesto por monómeros, donde cada monómero es la unidad mínima del surfactante. Compuesto por parte polar (hidrofílica) y la parte no polar (lipofílica). El surfactante al tener una doble afinidad por 2 sustancias inmiscibles entre sí se ubica en la interfase entre agua y aceite intentando realizar una interacción agua-aceite con el fin de disminuir la TIF. A mayor cantidad de monómeros que se ubican en la interfase, la TIF va disminuyendo, pero, llegará un punto en donde la interfase ya no mantiene a los monómeros que intentan posicionarse en la interfase, cuando se llega a este estado de saturación en la interfase, los monómeros de los surfactantes empiezan a interactuar entre ellos, así, se forma la denominada concentración micelar crítica (CMC) (agregación de monómeros de surfactantes).

En este punto donde se alcanza el estado de saturación o agregación en la interfase que separa al crudo del agua, será el punto donde la TIF es la mínima que puede llegar a ser alcanzado debido al surfactante. Luego de este estado los monómeros se irán a concentrar en la fase agua y otro en la fase aceite al no poder hacerlo en la interfase, esto implica que los surfactantes no ayuden disminuyendo la TIF. Un surfactante puede ser más lipofílico que hidrofílico, es decir, afín por la fase aceite que en la fase agua. Dependiendo de la fase a la que sea afín los monómeros, hará que la presión en cada fase cambie y por ende la tensión interfacial esta vez entraría en un cambio que va desde el valor mínimo hasta el valor en el cual estaría ejerciendo la interacción los monómeros y las moléculas de cada fase⁶.

Figura 2.4

Determinación de la CMC por tensiómetro.



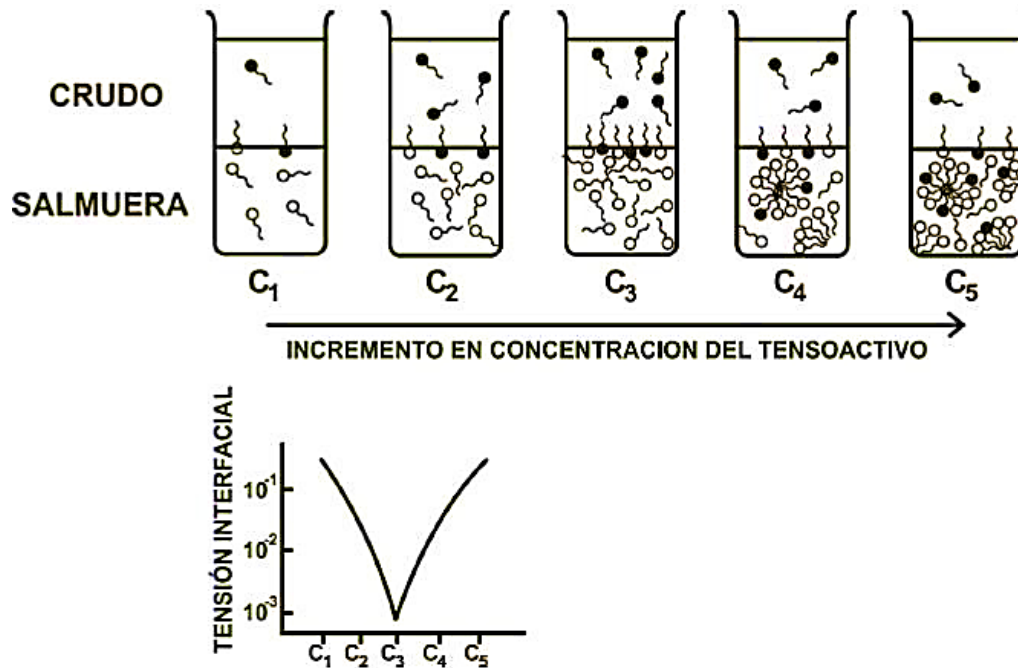
Nota: (CMC) Concentración Micelar Crítica. Adaptado de: Cárdenas Acevedo, Hernández Barajas, N., Dayana Marcela. (2018). *Efecto nanofluidos sobre Mojabilidad y Tensión interfacial*.

A medida que aumenta la concentración de surfactante, la TIF disminuye hasta llegar a un valor mínimo en el punto donde se generan las micelas (CMC), si en este punto se para la concentración de surfactante, la TIF se mantendrá con un valor cercano al mínimo.

En la figura 2.5 se muestra un proceso más detallado del proceso de agregación de monómeros y la variación de la TIF que esto me genera, en este caso la concentración de surfactante luego del CMC sigue aumentando lo que desequilibra el valor mínimo de TIF provocando que llegue a valores según lo ejercido por la interacción de monómeros en cada fase.

Figura 2.5

Mecanismo molecular propuesto para el efecto de la concentración de surfactante



Tomado de: Sharma Mk, Shah Do. Chapter Use of Surfactants in Oil Recovery. Dev Pet Sci. 1989;17(Part B):255- 315.

2.2.2. Medida de la Tensión Interfacial

Existen diferentes métodos para el cálculo de la TIF los cuales se clasifican en 3 tipos: Basados en las medidas Geométricas o de Deformación de una Interfase en un Campo Gravitacional (de gran interés para este trabajo investigativo), Basados en la medida de una fuerza, Basados en la medición de la presión.

2.2.2.1. Métodos Basados en las Medidas de Deformación de una Interfase en un Campo Gravitacional

La utilización de un tensiómetro permite aplicar una técnica para determinar las tensiones superficiales o interfaciales de una interfaz fluida. Muchos métodos se basan en el análisis de forma de gotas líquidas suspendidas en el aire u otro líquido. La técnica tensiométrica más utilizada es el método de gota colgante, que también está estrechamente relacionado con el método de gotas sésiles, ya que ambos métodos se basan en el análisis de forma de una gota deformada por gravedad basada en la ecuación de Young-Laplace¹².

2.2.2.1.1. Método de la Gota Pendiente o Colgante

En la configuración de caída del colgante, la gota generalmente cuelga de la punta de un capilar. Una gota de líquido se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar. Se determina la tensión a partir de la elongación vertical (deformación) que provoca la fuerza de gravedad. Matemáticamente, el balance entre la tensión superficial y las fuerzas externas, tales como la gravedad, está expresado en la conocida ecuación de capilaridad de Young-Laplace, la cual representa el equilibrio mecánico para dos fluidos homogéneos separados por una interfase. Esta ecuación (1) combina la curvatura de la interfase, la tensión interfacial y la diferencia de presión hidrostática para describir la forma de la interfase

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1)$$

Donde:

ΔP : Diferencia de presión hidrostática entre las fases involucradas en el sistema, mN/m^2 .

R_1 y R_2 : Representan los radios o la curvatura en dos direcciones perpendiculares, m.

γ : Tensión interfacial, mN/m .

$$c = \frac{g\Delta\rho}{\gamma} \quad (2.2)$$

Donde:

$\Delta\rho$: Diferencia de densidad entre los fluidos, kg/m^3 .

g : Aceleración de gravedad, m/s^2 .

c : Constante de capilaridad, m^2 .

Las técnicas de forma de gota para medir la tensión interfacial son potentes, versátiles y flexibles. Una cuestión clave es que la forma de la interfase está determinada por una combinación de tensión superficial y efectos de gravedad como establece la ecuación de capilaridad de Young-Laplace. De hecho, hay cinco parámetros que controlan la forma: gravedad, densidad, diámetro del soporte, volumen de caída / burbuja y tensión interfacial, siendo este último el único parámetro desconocido que se determina por comparación entre

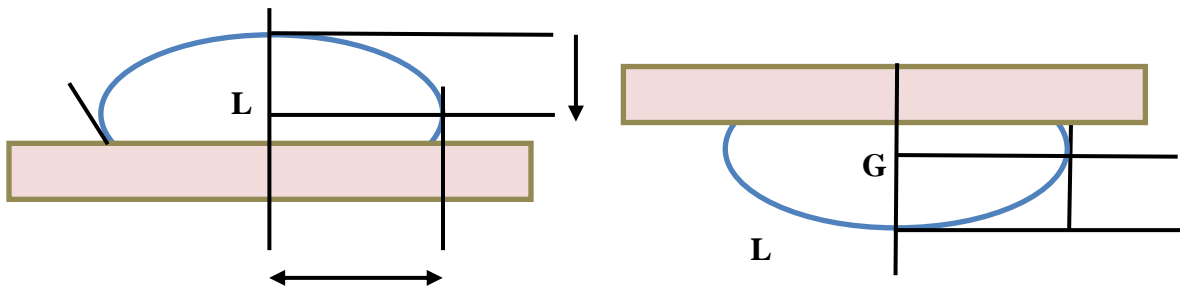
perfiles experimentales y teóricos. Cuanto mayor es la tensión interfacial, más esférica se (2) (1) vuelve la interfaz; Por el contrario, la gravedad tiende tanto a alargar una gota / burbuja colgante como a aplanar una gota sésil¹³

2.2.2.1.2. Método de la Gota Sésil o Colocada

Cuando la tensión es particularmente baja, la deformación gravitacional es fuerte y, por tanto, no se puede usar el método anterior. Consiste en deducir la tensión de la forma geométrica de una gota de fluido colocada sobre una superficie plana de un sólido como lo muestra la figura 2.6 (abajo o arriba según la diferencia de densidad de los fluidos).

Figura 2.6

Gota colocada



Adaptado de: Salager, J. L., & Antón, R. (2005). *Métodos De Medición De La Tensión Superficial O Interfacial*. Universidad De Los Andes FIRP.

Si la gota es suficientemente aplastada ($r \gg h$), entonces la curvatura en la extremidad superior o inferior ("polo") es esencialmente cero, y la distancia h del "polo" a "ecuador" es independiente del diámetro de la gota. En tal caso se puede deducir la tensión superficial o interfacial por una relación del tipo¹⁴.

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h^2 \tag{2.3}$$

Donde:

$\Delta\rho$: densidad relativa de un fluido respecto al otro

2.3.Fundamentos de la Mojabilidad

El entendimiento de la mojabilidad de la formación es muy importante en especial para la recuperación de petróleo. El conocer cuál es la fase mojante en el yacimiento me permite emplear los métodos correspondientes de recobro mejorado. Suponer una fase mojante errónea o estudiar la mojabilidad del yacimiento sin tener en cuenta una mojabilidad mixta puede ser un error fatal que ocasione daños irreversibles en yacimiento como a nivel económico. En aceite pesado y extrapesado con contenidos altos de asfáltenos, resinas y demás se puede generar que estas moléculas que tienen una interacción muy fuerte con la carga de la roca permitan que se adhiera mucho más fácil a la roca y por ende esta tenga tendencia a ser mojada por el aceite. Múltiples estudios en la industria Petrolera se han enfocado en el estudio de la mojabilidad y el cambio de la fase mojante o preferencia de la roca a un fluido con fines de poder desplazar con mayor facilidad la fase aceite y lograr disminuir la saturación de aceite reducible¹⁵

2.3.1. Mojabilidad de la Roca

La mojabilidad es una propiedad de la roca que indica su preferencia a ser mojada en su superficie por un fluido o por ambos parcialmente. Mojantes con aquellos que tienen más inclinación a adherirse a la roca del yacimiento. La fase mojante se adhiere al medio poroso en forma espontánea. Y por lo tanto es necesario suministrar energía para desplazarla. Esta fase tiende a ocupar los capilares de menor diámetro dentro de la pared polar. Una gota de un fluido preferentemente mojante desplazará a otro fluido; en el extremo, se dispersará por toda la superficie. Si la condición de mojabilidad en yacimiento no es preferente por ninguna fase, el equilibrio de las fuerzas del sistema crudo-agua-sólido dará como resultado un ángulo de contacto entre los fluidos de la superficie sólida, el cual se mide desde el líquido hacia el sólido^{6,15}

2.3.2. Tipos de Mojabilidad

El carácter mojante de la roca depende de la interacción específica del sistema roca-aceite- agua. Teniendo esto en cuenta, el grado de mojabilidad varía de mojado fuertemente por

aguaa mojado fuertemente por aceite. Cuando no se evidencia tal preferencia mojante se dice que la roca tiene una mojabilidad mixta¹⁶.

2.3.2.1. Mojabilidad Homogénea

Indica que la roca idealmente se encuentra mojada por un solo fluido y solo siente preferenciapor este fluido en la totalidad de su superficie¹⁷

2.3.2.2.Mojabilidad Heterogénea

- **Mojabilidad Fraccional**

La mojabilidad fraccional significa que ciertas áreas o regiones de la superficie interna de una roca están cubiertas por agua, mientras que el resto de las regiones están cubiertas por petróleo¹⁸

- **Mojabilidad Mixta**

Este es un tipo especial de mojabilidad heterogénea en la que las superficies mojadas por el aceite forman caminos continuos a través de los poros más grandes. Los poros pequeños permanecen mojados por el agua y no contienen aceite¹⁸

2.3.3. Factores que Afectan la Mojabilidad

2.3.3.1.Surfactante

El caso preferencial que se quiere ver en un yacimiento es que la roca tenga una mojabilidad al agua para que así se desplace el crudo con mayor facilidad. Cuando la fase mojante es el crudo, esto conduce a un mal desplazamiento del aceite (figura 2.7). La elección correcta de un surfactante y su concentración ideal puede cambiar selectivamente la mojabilidad de la roca creando condiciones favorables para el desplazamiento del crudo⁸.

Figura 2.7

Esquema de la función de la mojabilidad y ángulo de contacto sobre el desplazamiento del crudo



Tomado de: Sharma Mk, Shah Do. Chapter Use of Surfactants in Oil Recovery. Dev Pet Sci. 1989;17(Part B):255-315

2.3.3.1. Naturaleza del Crudo

Este es uno de los factores principales que afectan la mojabilidad. Se ha encontrado que los crudos pesados, con contenidos de asfáltenos y resinas pueden generar una modificación significativa en la mojabilidad de la roca. La eliminación de compuestos ligeros aumenta la mojabilidad de la roca por el agua, mientras que la adición de alcanos puede aumentar la mojabilidad por el crudo⁴

2.3.3.2. Temperatura y Presión

Los cambios de presión y temperatura se ven reflejados en la modificación de las características del fluido. Estos factores pueden causar cambios en la composición del crudo provocando la precipitación de asfáltenos que alteran la mojabilidad de la roca. La presión y temperatura también pueden ocasionar cambios en la mojabilidad como función de la TIF⁴.

2.4. Métodos Para El Cálculo De La Mojabilidad

La mojabilidad del yacimiento puede evaluarse mediante dos grupos diferentes de métodos: cualitativos y cuantitativos. En los métodos cualitativos, la mojabilidad se infiere indirectamente de otras mediciones, como las curvas de presión capilar o las curvas de permeabilidad relativa. Sin embargo, los métodos de curva de permeabilidad relativa son adecuados solo para discriminar entre núcleos fuertemente mojados en agua y fuertemente mojados en aceite. Los métodos cuantitativos son métodos de medición directa, donde la mojabilidad se mide en muestras de roca reales utilizando muestras de fluidos de yacimientos y la mojabilidad se informa en términos de un cierto índice de mojabilidad, lo que significa el grado de mojado del agua, aceite o mojado intermedio.

2.4.1. Cuantitativos

Estos métodos cuantitativos directos incluyen la medición del ángulo de contacto, la prueba de Amott y el método USBM (United States Bureau of Mines).

2.4.1.1. Angulo De Contacto

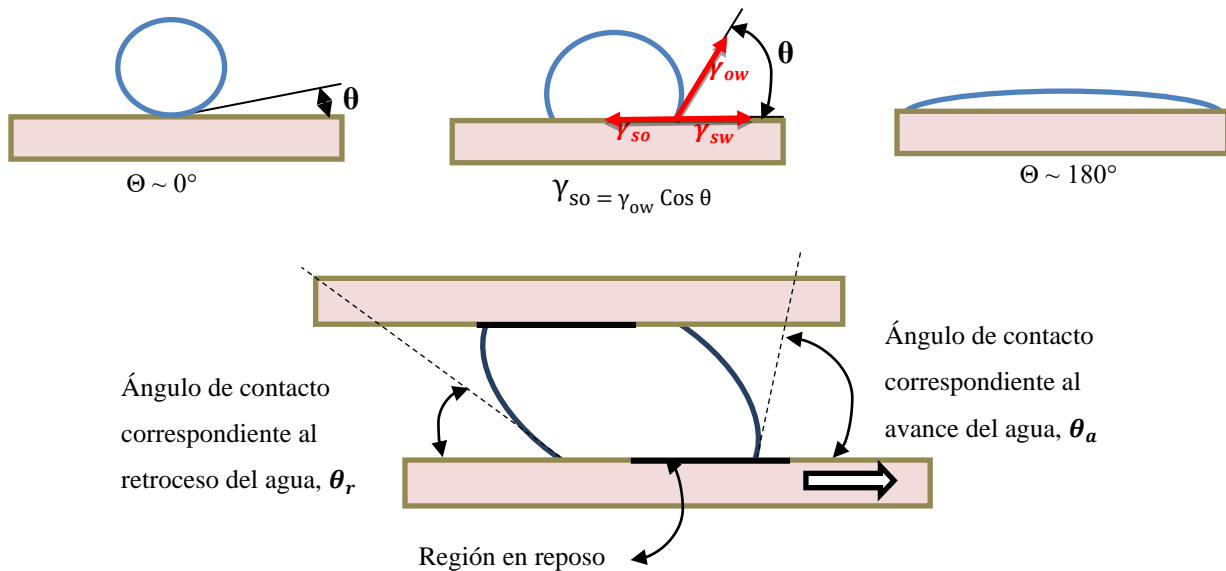
El método del ángulo de contacto es el método más directo porque mide el ángulo de contacto en superficies de roca de yacimiento representativas utilizando fluidos de yacimiento., a partir del cual se puede calcular la tensión de adhesión si también se conocen los valores de TIF entre el aceite y el agua. Su efectividad aumenta a medida que la pureza de los fluidos empleados aumenta. Este ángulo hallado denominado Angulo de Mojabilidad se refiere al ángulo que forma la superficie líquida al entrar en contacto con un sólido.

Se han utilizado muchos métodos de medición del ángulo de contacto, incluido el método de la placa basculante, las gotas o burbujas sésiles, el método de varilla vertical, el método tensiométrico, el método de cilindro y el método de elevación capilar. Sin embargo, el método que a menudo se usa en la industria petrolera para hacer mediciones directas del ángulo de contacto para determinar las características de mojabilidad preferenciales de un sistema dado de aceite agua-roca se llama método de gota sésil. La determinación de la mojabilidad del

yacimiento a partir de las mediciones del ángulo de contacto mediante el método de gota sésil es simple en concepto. Se coloca una gota de agua sobre una superficie mineral en presencia de un aceite de yacimiento, y se mide el ángulo a través de la fase de agua (ver Figura 2.8). Si la gota de agua se extiende sobre la superficie mineral, la superficie está húmeda y el ángulo de contacto es bajo; Si la gota de agua gotea, el ángulo de contacto es alto y la superficie está mojada con aceite. Esta situación también se puede revertir, es decir, una gota de aceite colocada en una superficie mineral en presencia de agua de formación. Posteriormente se toma una fotografía del sistema para una medición precisa del ángulo de contacto⁴

Figura 2.8

Medición del ángulo de contacto



Adaptado de: Abdallah, W., & Buckley, J. S. (2007). Los fundamentos de la mojabilidad. *Oilfield Review*, 20.

Como se muestra en la figura 2.8, cuando el ángulo de contacto es menor que 90° , se dice que la superficie es preferencialmente mojada por agua, y cuando es mayor a 90° , se dice que la superficie es preferencialmente mojada por aceite. Si es exactamente 90° , ningún fluido moja preferencialmente el sólido (mojabilidad neutra).

3. Marco Metodológico

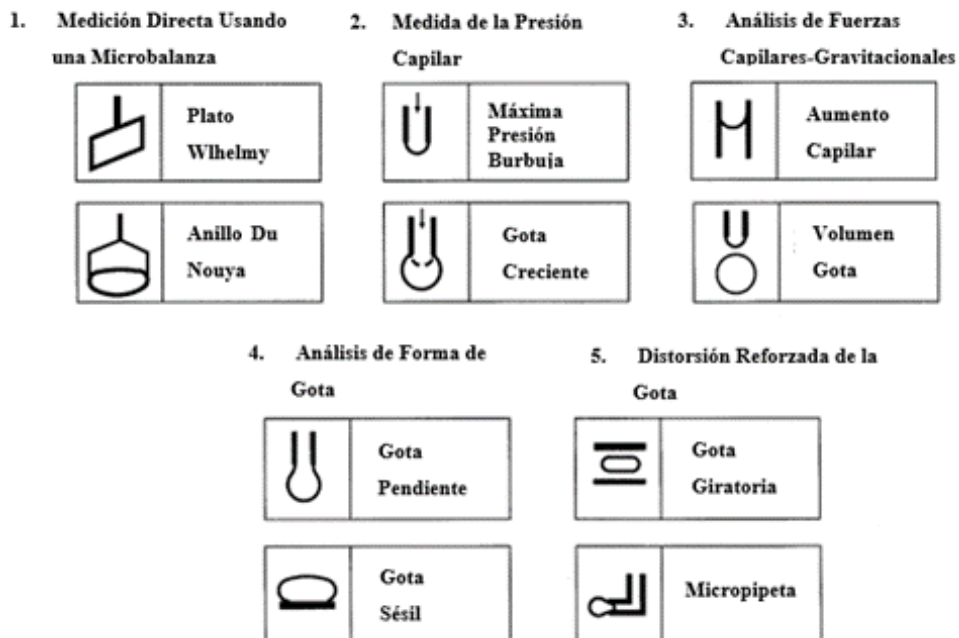
3.1. Técnicas De Medición

La medición de la tensión interfacial ha sido un tema de mucho estudio desde el siglo XIX en adelante dada su importancia en diferentes industrias como la textil, la farmacéutica, medicinal y de hidrocarburos entre otros. Por lo tanto, a lo largo de este tiempo se han llevado a cabo múltiples técnicas para su medición.

La Fig. 3.1 muestra una clasificación de los métodos comunes de medición de la tensión interfacial. El grupo 1 representa ejemplos de técnicas comúnmente utilizadas para la medición directa de la tensión interfacial con una microbalanza. Las técnicas del grupo 2 son aquellas en las que la tensión interfacial puede determinarse a partir de la medición directa de la presión capilar. En las técnicas de los grupos 3 y 4 se emplea el análisis del equilibrio entre las fuerzas capilares y de gravedad. El grupo 5 incluye técnicas en las que las formas de las gotas de líquido se distorsionan por fuerzas centrífugas y se utilizan para medir tensiones interfaciales ultrabajas¹⁹

Figura 3.1

Clasificación de las técnicas de medición de la tensión interfacial



Adaptado de: Drelich, Jaroslaw & Fang, Ch & White, Calvin. (2002). Measurement Of interfacial tension in Fluid-Fluid Systems

En este capítulo vamos a ahondar especialmente en 2 pruebas, las cuales son: Axisymmetric Drop Shape Analysis – Profile (ADSA-P) y Placa de Wilhelmy. Dado que esta investigación está orientada hacia el estudio de las gotas sésiles y colgantes, las cuales fueron descritas a brevedad en el capítulo anterior, iniciaremos este capítulo retomando un poco más de teoría acerca de estas para luego entrar en el estudio de las técnicas mencionadas.

3.1.1. Gota Sésil

La técnica más utilizada en la medición del ángulo de contacto es la medición directa del ángulo tangente en el punto triple de intersección de las tres fases: sólido, líquido y gas; conocido como método de gota sésil, el cual se basa fundamentalmente en la toma de fotografías de alta resolución del perfil de una gota sobre una superficie

En un sistema formado por 3 fases, sólido, líquido y vapor, una gota sésil es ese líquido y su vapor que se deposita sobre una superficie sólida formando así también 3 interfaces: la superficie de la gota (líquido – vapor), la superficie del sólido mojada (sólido – líquido) y la superficie del sólido sin mojar (constituye el interfaz sólido – vapor). A raíz de esto, podemos definir el ángulo de contacto como aquel ángulo que forma la tangente entre la interfaz líquido-vapor con la superficie sólida.²⁰ (Ver Figura 3.2). Cada una de estas interfaces también posee su propia tensión superficial, en equilibrio, la fuerza neta que actúa sobre la línea de contacto debe ser cero, de lo contrario la línea de contacto se movería, de allí se puede escribir lo siguiente:

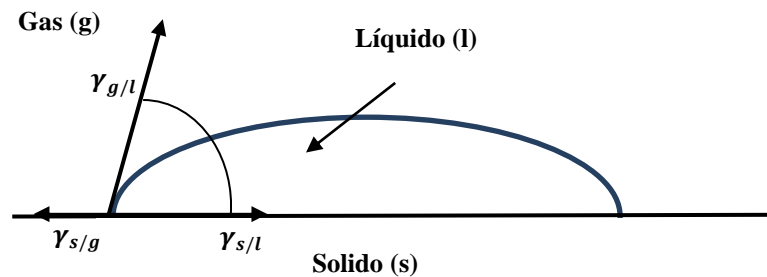
$$\gamma_{s/g} = \gamma_{s/l} + \gamma_{g/l} \cos \theta \quad (3.1)$$

Donde, $\gamma_{s/g}$, $\gamma_{s/l}$ y $\gamma_{g/l}$ son las tensiones superficiales de las interfaces sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas, respectivamente, y θ es el ángulo de contacto. La ecuación (3.1) se conoce como ecuación de Young en honor a Thomas Young, que la introdujo por primera vez en 1805 y la cual representa una descripción teórica del equilibrio termodinámico entre las tres fases.

Además, Young hizo mención de que la energía superficial es la interacción entre las fuerzas de la cohesión y las fuerzas de la adhesión en un sistema y es lo que determina, básicamente, si existe o no mojabilidad.²¹

Figura 3.2

Ángulo de contacto de una gota de líquido (l) sobre un sólido (s) en aire (g).



Fuente: Masliyah, J.H. & Czarnecki, Jan & Xu, Zhenghe. (2011). Handbook on theory and practice of bitumen recovery from Athabasca oil sands - Volume 1: Theoretical basis. Kingsley Knowledge Publishing.

Si θ es muy pequeño, cerca de cero, la gota se extiende sobre el sólido, entonces se dice que el líquido (l) moja al sólido (s). Si por el contrario este ángulo es netamente superior a los 90° , entonces es el gas (g) que moja el sólido y se dice que el líquido (l) no moja al sólido; para este caso se dice que el sólido se encuentra hidrofobado.

Según el caso, sea el fluido (l) mojando al sólido o que sea el fluido (g) quien lo haga, se favorecerá los fenómenos interfaciales correspondientes en cada interfase. La presencia de un surfactante altera estas tensiones de la interfase, siendo así, la agregación de surfactante la forma más sencilla para alterar este evento.²²

El primer goniómetro de ángulo de contacto comercial fue diseñado por W. A. Zisman, fabricado por la empresa Ramé-hart en la década de 1960. Este equipo consiste en una base horizontal para colocar la muestra sólida o líquida, una micropipeta, una fuente de iluminación y una cámara con tubo adaptador telescópico.²³

Para la medición del ángulo de contacto es necesaria una cámara con alta resolución que logre captar las rugosidades de la superficie, por lo tanto, entre mejor sea el dispositivo de captura, el ángulo aparente captado será más exacto. En la actualidad se usan diferentes softwares para analizar las fotografías realizadas, entre estos softwares los más comunes son los basados en la forma axisimétrica de las gotas tales como el ADSA-P el cual se detallará más adelante.

Con respecto al desarrollo de esta técnica sésil, se procede a colocar una gota sobre la superficie problema, la cual debe ser plana y homogénea. La forma de la gota depende directamente del balance entre la tensión interfacial sólido-líquido ($\gamma_{s/l}$) la tensión superficial líquido-gas ($\gamma_{g/l}$) y de la tensión superficial sólido-gas ($\gamma_{s/g}$). Este balance viene dado por la ecuación de Young-Laplace.²⁴

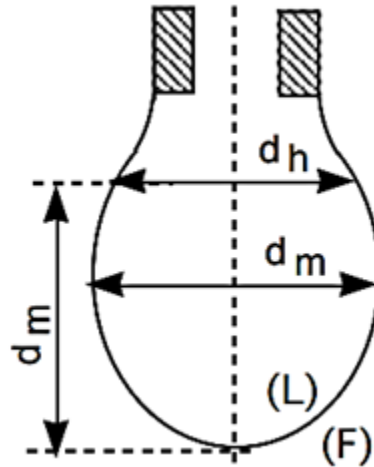
3.1.2. Gota Colgante

La práctica y estudio de la colgante de una gota a través de un tensiómetro ofrece una solución sencilla y elegante para determinar la tensión superficial e interfacial, un parámetro fundamental en muchos sistemas coloidales, como las emulsiones, las espumas y los fenómenos de humectación.

La técnica implica la adquisición de una silueta de una gota de fluido axisimétrica, y el ajuste iterativo de la ecuación de Young-Laplace que equilibra la deformación gravitacional de la gota con la tensión interfacial restauradora. Desde la llegada de las cámaras digitales de alta calidad y los ordenadores de sobremesa, este proceso se ha automatizado con gran velocidad y precisión. Sin embargo, a pesar de su seductora simplicidad, existen complicaciones y limitaciones que acompañan a la tensiometría de la gota colgante relacionadas tanto con el número de Bond (el equilibrio entre la tensión interfacial y las fuerzas gravitacionales) como con el volumen de la gota.

Figura 3.3

Gota colgante



Tomada de: Antón De Salager, R. E. (2005). *Tensión Interfacial*. Universidad De Los Andes FIRP.

Una gota de líquido se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar. Se determina la tensión a partir de la elongación vertical (deformación) que provoca la fuerza de gravedad. El método se aplica para tensiones intermedias, ya que es poco preciso para tensiones muy altas (la gota es esencialmente esférica) y que por otra parte la gota tiende a descolgarse si la tensión es muy baja ($\gamma < 0,01$ dina/cm).

La capacidad de determinar la tensión interfacial a partir de la forma de una gota líquida colgante deformado por la gravedad fue propuesta por primera vez hace más de un siglo por Worthington²⁵, quien evaluó la caída de presión a través de una porción de la interfaz curva de una gota que colgaba de un tubo de vidrio esmerilado. En 1883, Bashforth y Adams²⁶ elaboraron tablas numéricas completas de soluciones aproximadas a la ecuación axisimétrica de Young-Laplace, que todavía se utilizan hoy en día.

Utilizando una escala adecuada, demostraron que la forma de una gota colgante axisimétrica dependía de una única cantidad adimensional, que denominaron β , definida como $\beta = \frac{\Delta p g R_o^2}{\gamma}$, donde los símbolos representan la diferencia de densidad Δp , la aceleración gravitatoria g , la dimensión de la gota R_o y la tensión interfacial γ . Bashforth y Adams describieron β como un "número abstracto", cuando en realidad tiene un significado físico importante como medida de la

importancia relativa de las fuerzas gravitacionales con respecto a las fuerzas interfaciales. Más tarde, Merrington y Richardson denominaron a esta cantidad "número de Bond" en 1947, en honor al físico británico Wilfrid Bond (1897-1937) que introdujo la cantidad en relación con a la velocidad terminal de las gotas y burbujas en 1928²⁷.

Si el número de Bond puede cuantificarse con precisión a partir de la forma de la gota, la tensión interfacial se deduce fácilmente a partir de las cantidades conocidas de densidad, gravedad y tamaño de la gota. En la década de 1940, Andreas et al²⁸ idearon un enfoque sencillo para determinar esta cantidad tomando la relación de dos cantidades experimentales fáciles de medir: el diámetro máximo de la gota d_m y el diámetro de la gota d_s medido a una distancia del ápice. La relación $S = \frac{1}{4} \frac{d_m}{d_s} = \frac{\rho g d_s^3}{\gamma}$ puede entonces compararse con tablas para determinar el número de Bond y obtener así la tensión interfacial. Andreas et al. calcularon estas tablas experimentalmente, aunque posteriormente fueron mejoradas mediante la integración numérica de la ecuación de Young-Laplace²⁹

Hallar la tensión interfacial de una gota colgante es relativamente sencillo ya que depende de medir dos longitudes del perfil (Ver figura 3.3), esto con ayuda de una cámara de alta resolución y un software especializado. Este último es necesario ya que se requiere estabilizar la gota para formar un perfil representativo, libre de oscilación. Este método se aplica para tensiones intermedias, ya que es poco preciso para tensiones muy altas (la gota es esencialmente esférica) y tampoco para tensiones muy bajas porque la gota tiende a descolgarse $\gamma < 0.01 \text{ mN/m}$ ³⁰

Figura 3.4

Imagen típica de la gota adquirida por una cámara digital



Nota: La figura 3.4 ilustra el perfil de una gota capturado mediante una cámara digital. El procesamiento de imágenes arroja la forma de la gota capturada para su posterior análisis.

Tomado de: F. Bashforth, J.C. Adams, An Attempt to Test the Theories of Capillary Action: By Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid, University Press, 1883

Una gota colgante en equilibrio obedece a la ecuación de Young-Laplace, que relaciona la presión de Laplace a través de una interfaz con la curvatura de la interfaz y la tensión interfacial γ

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P = \Delta P_0 - \Delta \rho g z \quad (3.2)$$

Donde, R_1 y R_2 son los radios de curvatura principales; $\Delta P = P_{in} - P_{out}$ es la presión Laplace a través de la interfase; $\Delta \rho = \rho_d - \rho$ es la diferencia de densidad; y ρ_d y ρ son la densidad de la fase de gota y la densidad de la fase continua, respectivamente.

3.1.3. ADSA

La magnitud de la tensión límite líquido-líquido o líquido-gas es de interés en muchos campos de la ciencia y la ingeniería. La industria petrolera está interesada porque la tensión límite puede tener una influencia importante en muchos problemas de producción. Varias compañías petroleras están estudiando el uso de tensioactivos (agentes activos de superficie) en las operaciones de inundación de agua para aumentar la inyección de agua y la recuperación de petróleo. Es necesario conocer la tensión interfacial agua-aceite para comprender mejor el mecanismo por el que el surfactante influye en la inyección y la recuperación.

Se presentan las técnicas más avanzadas de análisis axisimétrico de la forma de la gota (ADSA) para el cálculo de las tensiones interfaciales y los ángulos de contacto mediante el ajuste de la ecuación de Laplace de la capilaridad a la forma y las dimensiones de las gotas colgantes y sésiles. Se han desarrollado versiones más precisas, eficientes y fiables de la técnica para la medición de los ángulos de contacto a partir del volumen y el diámetro de las gotas sésiles

[análisis de la forma de la gota axisimétrica-diámetro (ADSA-D)] y para las mediciones de la tensión interfacial a partir de una serie de coordenadas de perfil arbitrarias de las gotas sésiles y colgantes [análisis de la forma de la gota axisimétrica-perfil (ADSA-P)].

En los últimos años, el uso de programas informáticos automatizados para la medición de las propiedades interfaciales de los fluidos, las tensiones superficiales y los ángulos de contacto, no sólo ha mejorado considerablemente la precisión de las mediciones, sino que también ha permitido el estudio de fenómenos que no eran posibles o difíciles de investigar en el pasado, como las tensiones interfaciales ultra bajas, la relajación de las capas de adsorción y las tensiones superficiales dinámicas. Utilizando un ordenador de sobremesa, el tiempo necesario para una sola medición de la tensión interfacial se ha reducido de horas de trabajo dedicado a sólo unos segundos, lo que permite realizar miles de mediciones dependientes del tiempo, sin supervisión, en un solo día.

El método de la gota sésil se emplea si es la gravedad la que domina por sobre las otras fuerzas que puedan ocasionar que la gota se deforme. Bajo estas condiciones y sobre un sustrato horizontal y homogéneo, la gota del líquido puede considerarse axisimétrica. Simplemente, hay que indicar que ADSA proporciona medidas de tensión interfacial y ángulos de contacto de un líquido en el seno de un fluido, a partir de la forma que adopta una gota pendiente o sésil de dicho líquido conocida la diferencia de densidad líquido-fluido y la gravedad local.

3.1.3.1. ADSA-P.

El análisis aximétrico de la forma de la gota (ADSA-P) fue desarrollado para determinar las tensiones interfaciales y los ángulos de contacto líquido-fluido mediante el ajuste de la ecuación de Laplace de la capilaridad a un conjunto arbitrario de puntos de coordenadas seleccionados del perfil de la gota.

Según Cheng, P., & Neumann, A. (1992) se comprobó que la precisión de los resultados no está limitada por el ADSA-P, sino sólo por cuestiones experimentales y/o de procedimiento. En concreto, el uso de un pequeño número de puntos precisos es más eficaz que el uso de un gran

número de puntos menos precisos. Para un determinado nivel de precisión de los puntos de coordenadas que representan el perfil de caída, realizar los cálculos del ADSA-P varias veces con un número relativamente pequeño de puntos es más eficaz que una sola ejecución del ADSA-P con un número muy grande de puntos. Además, los puntos de datos cerca del cuello de una gota colgante o en la interfaz sólido-líquido para una gota sésil son críticos, si la precisión de los puntos de coordenadas del perfil de la gota es limitada.³¹

Axisymmetric drop shape analysis-profile (ADSA-P), iniciado por Rotenberg et al.³², es un esquema orientado al usuario para determinar las tensiones interfaciales líquido-fluido y los ángulos de contacto a partir de la forma de los meniscos axisimétrico, es decir, de las gotas sésiles y colgantes. La técnica se ha aplicado con éxito en varios campos. Desde el desarrollo del ADSA-P, también se han desarrollado técnicas similares con diferentes enfoques para las gotas axisimétricas. Además, los métodos de adquisición de datos mediante el procesamiento digital de imágenes. digital.

En particular, con la disponibilidad de procesamiento digital de imágenes, es tentador poner simplemente una cámara de vídeo, una placa digitalizadora y un ordenador para hallar las coordenadas del perfil de caída mediante algoritmos sencillos.

Sin embargo, hay que tener en cuenta los errores de las coordenadas del perfil de caída debidos a la distorsión de la cámara, la relación de aspecto de la placa de digitalización y el algoritmo para encontrar las coordenadas. Esto es especialmente importante para los casos en los que se requiere una alta precisión de las mediciones de la tensión interfacial como, por ejemplo, en el estudio de la dependencia de la presión líquido-líquido de la tensión interfacial, donde el valor puede cambiar sólo 1 mJ m⁻² por 5000 psi.

Retomando la ecuación, que define la ecuación de Laplace de capilaridad:

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \quad (3.3)$$

El ADSA-P parte de un sistema de coordenadas con el eje X perpendicular al eje de simetría de la interfaz; Z se mide de forma positiva en la dirección que se aleja del eje X y hacia el lado cóncavo de la interfaz. La estrategia del ADSA-P consiste en construir una función objetivo que exprese la desviación de la curva observada físicamente con respecto a una curva laplaciana teórica, es decir, una curva que satisfaga la ecuación de Laplace de la capilaridad. La función objetivo es una función de cuatro variables, q_1 , q_2 , q_3 y q_4 :

$$\begin{aligned} q_1 &= X_0, \\ q_2 &= Z_0, \\ q_3 &= R_0, \\ q_4 &= \frac{(\Delta\rho)g(R_0)^2}{\gamma} \end{aligned}$$

Donde (X_0, Z_0) es el vértice de la gota, que se supone desconocido ya que es difícil de medir con precisión, R_0 , es el radio de curvatura en el vértice, $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre las dos fases del fluido aparente, y g es la aceleración gravitacional.

El programa ADSA-P requiere como entrada varios puntos de coordenadas a lo largo del perfil de la gota, el valor de la diferencia de densidad, $\Delta\rho$ ($\Delta\rho > 0$), entre las fases fluidas, la magnitud de la aceleración gravitacional local, g , y, en el caso de una gota sésil en la que se debe determinar el ángulo de contacto, la altura de la gota, Z_{max} entre el eje x y la superficie de apoyo. El vector de aceleración gravitacional se asigna como positivo para las gotas sésiles, y se asigna como negativo para las gotas colgantes. Específicamente no es necesario identificar el ápice del perfil de la gota, el ancho de la gota o la altura de la gota. El programa ADSA-P permite obtener la tensión interfacial, el ángulo de contacto, el volumen, la superficie, el radio de curvatura y el radio de contacto de la gota. Se desarrolló un programa de ordenador escrito en Fortran por Rotenberg³² para implementar el método. El programa termina cuando el cambio de valor de la función objetivo es inferior a 10^{-9} cm.

Tanto para una gota colgante como para una gota sésil, la forma cerca del ápice es casi esférica, ¡independiente de la tensión interfacial! Por lo tanto, los puntos de coordenadas tomados cerca del vértice de una gota por sí solos no serían adecuados para obtener un buen resultado de tensión interfacial. Por lo tanto, se espera que los puntos de coordenadas cerca del cuello de una gota colgante o cerca de la interfaz sólido-líquido de una gota sésil sean muy importantes.³¹

3.1.4. Placa de Wilhelmy

El método de la placa de Wilhelmy para medir la tensión interfacial utiliza una placa rectangular plana que se tira hacia arriba o se empuja hacia abajo a través de una interfaz. La fuerza que actúa sobre el perímetro de la placa y el ángulo de contacto de avance o retroceso del fluido contra la placa se utilizan para calcular la tensión interfacial.

La técnica de Wilhelmy es uno de los métodos más antiguos utilizados para medir la tensión superficial o el ángulo de contacto. Fue propuesta en 1863 por F. L. Wilhelmy, un original químico físico. Nació en 1812, el día de Navidad, en Stargard (actual Polonia).

Puede utilizarse una microbalanza específica o una balanza para la medición de la densidad (por tanto, con un soporte de gancho debajo del plato patrón); el recipiente de líquido debe moverse verticalmente hacia arriba y hacia abajo mediante un motor de muy baja vibración a una velocidad controlada.

La velocidad del líquido debe ser inversamente proporcional a su viscosidad. Debe utilizarse una muestra axisimétrica o plano-simétrica, de modo que las fuerzas horizontales estén siempre equilibradas y la fuerza final neta sea sólo vertical. Esta condición puede satisfacerse utilizando muestras cilíndricas o paralelepípedas.

Si la muestra es significativamente higrofóbica, liofóbica o hidrofóbica, también debe ser lo suficientemente rígida para evitar que se doble. La combinación de baja densidad, bajo espesor o baja rigidez puede hacer imposible la realización del experimento.

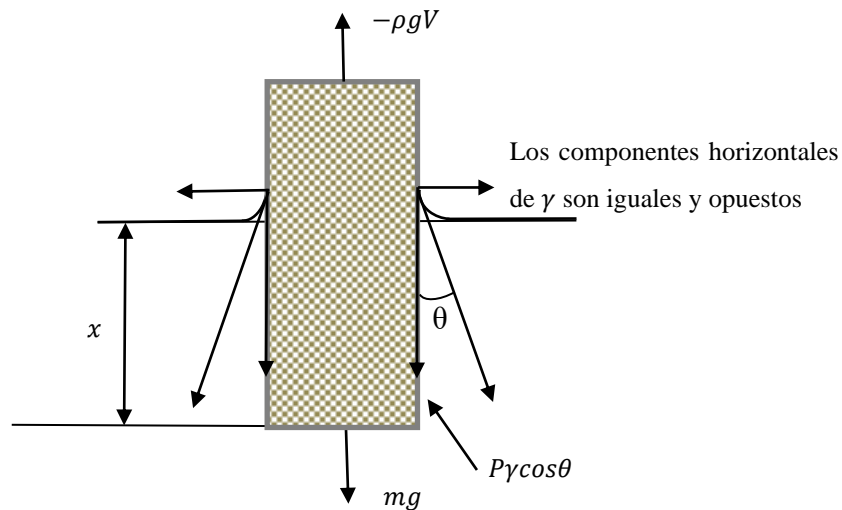
Por regla general, la muestra debe tener una distancia de los bordes del recipiente superior a 5 mm, para evitar la formación de un puente capilar que pueda afectar significativamente al

equilibrio de fuerzas. El recipiente también debe tener un diámetro muy grande con respecto a la sección de inmersión de la muestra, para evitar una variación significativa del nivel del líquido durante la inmersión. Cabe señalar que, debido al tamaño finito del recipiente, la variación del nivel de líquido no puede evitarse por completo, pero puede reducirse a unas pocas micras.

Como alternativa, dicha variación debe modelarse y los datos recogidos deben ajustarse en consecuencia.

Figura 3.5

Esquema que ilustra el equilibrio de fuerzas que actúan sobre la muestra sólida en un experimento típico de Wilhelmy



Adaptado de: Cheng, P., & Neumann, A. (1992). Computational evaluation of axisymmetric drop shape analysis-profile (ADSA-P). *Colloids and Surfaces*, 62(4), 297–305.

Una consideración similar es válida para el propio menisco, con la única diferencia de que mientras que para el nivel de referencia del líquido la variación es siempre positiva, en el caso del menisco puede ser positiva o negativa; puede sumar o compensar el mecanismo de inmersión. Una evaluación preliminar de estas cantidades debe hacerse para todas las ejecuciones

En caso de una variación importante de la altura del líquido de referencia, el material del recipiente debe ser perfectamente humectable (vidrio muy limpio) para evitar el efecto de avance/retroceso del menisco en el borde del recipiente. El avance/retroceso del menisco del borde puede modificar su volumen y, en consecuencia, el nivel del líquido. Pero si el recipiente es perfectamente mojable con respecto al líquido utilizado, su ángulo de contacto, y por tanto el volumen de su menisco, no cambiará durante el experimento. En otras palabras, la histéresis del material del recipiente debe ser cero, y un ángulo de contacto cero es una buena alternativa práctica. En la práctica, un vaso de cristal del tamaño adecuado, tratado preventivamente en una cámara de plasma de radiofrecuencia puede realizar esta condición para la mayoría de los líquidos comunes.

Si las condiciones consideradas en el apartado anterior se cumplen plenamente el experimento se considerará "simple", y se podrá utilizar una ecuación para analizar los datos

$$F(h) = mg + P\gamma\cos\theta - \rho gV \quad (3.4)$$

Donde $F(h)$ es la fuerza total medida sobre la muestra sumergida a la profundidad h , m es la masa de la muestra, P es su perímetro, V denota el volumen de la muestra sumergida en el líquido de densidad ρ y tensión superficial γ , θ es el ángulo de contacto en la interfaz ternaria del sistema considerado (líquido de ensayo, película o placa de muestra y aire) y g representa la aceleración local debida a la gravedad. Dado que mg es una constante, puede establecerse que $F(h) - mg = F_1(h)$. Extrapolando la ecuación a la condición de profundidad f de inmersión cero, $h = 0$, se obtiene lo siguiente:

$$F_1(0) = P\gamma\cos\theta \quad (3.5)$$

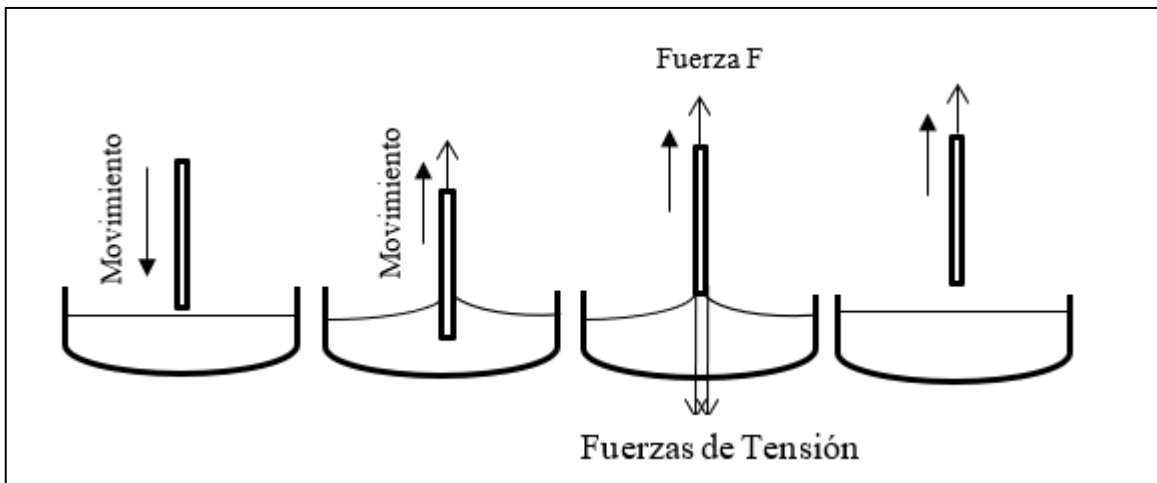
Donde el peso constante mg se incluye ahora en el término de la izquierda término $F_1(0)$. A partir de esta relación, se pueden calcular P , g o $\cos\theta$ cuando se conocen independientemente los otros dos parámetros.³³

3.1.4.1. Proceso

Salager & Anton, R. (2005) describen el proceso de la siguiente manera: Se utiliza una placa de geometría rectangular perfectamente conocida suspendida verticalmente a una balanza de precisión (Ver Fig. 3.6). El lado inferior de la placa se pone en contacto (horizontalmente) con la superficie del líquido para que se moje (2). Luego se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla. La placa se levanta poco a poco, y de cada lado se forma una interfase curva (3); se levanta la placa hasta que se produzca el arranque (4).

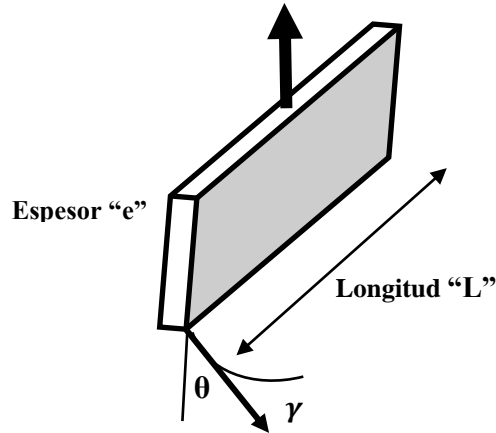
Figura 3.6

Método Placa de Wilhelmy



Adaptado de: Salager, J. L., & Antón, R. (2005). Métodos De Medición De La Tensión Superficial O Interfacial. Universidad De Los Andes FIRP.

En la posición justo antes del arranque (Fig. 3.6 caso 3) se puede calcular el equilibrio de fuerzas entre las fuerzas de tensión que se aplican de parte y otra de la placa (por eso el factor 2) y la fuerza de levantamiento F (Fig. 3.7).

Figura 3.7*Balance de fuerzas. Placa de Wilhelmy*

Adaptado de: Salager, J. L., & Antón, R. (2005). Métodos De Medición De La Tensión Superficial O Interfacial. Universidad De Los Andes FIRP

Balance de fuerzas:

$$F = 2(L+e) \gamma \cos \theta$$

Pero $e \ll L$ y $\theta = 0$

$$\gamma = \frac{F}{2L} \quad (3.6)$$

En el momento del arranque, ninguna parte del volumen de la placa está dentro del líquido, y por tanto no se necesita realizar corrección alguna por empuje de Arquímedes (lo que requiere en otros de los métodos). Este método es particularmente bien adaptado a los sistemas que contienen sustancias surfactantes cuyo tiempo de adsorción puede ser largo

Este aparato es muy versátil, en particular para medir tensiones superficiales de soluciones acuosas, en el rango 70 dina/cm (agua pura) - 30 dina/cm (soluciones de detergentes); permite

obtener fácilmente una reproductibilidad del orden de 2%, lo que es suficiente para determinar la concentración micelar crítica de una solución de surfactante.

En la práctica, no se puede tener una precisión mejor que $\pm 0,2$ dina/cm, al menos de trabajar en atmósfera inerte con precauciones extremas. Por lo tanto, las balanzas utilizadas son en general balanzas económicas que dan el centigramo, ya que no se justifica una mejor precisión. En consecuencia, estos aparatos son bastante económicos, en el rango de US\$ 1500-2000 para un aparato manual. No se gana gran cosa en comprar un aparato automático o computarizado, al menos que se quiera realizar centenares de mediciones al día

3.1.5. Norma API RP 42

El American Institute of Petroleum (API por sus siglas en inglés) en su norma RP 42 nos enseña el procedimiento recomendado para la determinación de la tensión interfacial o superficial y nos muestra 3 pruebas recomendadas: el método del anillo, método de gota pendiente o colgante y método de gota sésil. A continuación, hago descripción de la práctica recomendada para el método gota pendiente y gota sésil. Esta sección viene referenciada en la sección Referencias [34]

3.1.5.1. Método Gota Pendiente

El método de goteo en pendiente para determinar la tensión interfacial está basado en la formación de una gota de líquido en una punta, siendo la gota ligeramente más pequeña que aquella que espontáneamente se despegará de la punta. Frecuentemente se usa una jeringa hipodérmica para formar la gotita. La gota pendiente es ya sea fotografiada y las dimensiones de la imagen son medida o se realiza la medición directa de la gota con un catetómetro. La tensión interfacial se calcula por las dimensiones de la gota mediante la siguiente ecuación.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho * g * de^2}{H} \quad (3.7)$$

Donde:

γ = Tensión interfacial (dina/cm)

$\Delta\rho$ = Diferencia en densidad entre la gotita y la fase que la rodea, (gm/cm³)

g = constante gravitacional, (cm/s²)

de = diámetro máximo (ecuatorial) de la gota sin aumento, (cm)

H = factor de corrección de forma, adimensional.

Los valores para 1/H son dados en la Tabla 1 (Anexo A) como una función d_e y d_s . El diámetro, d_s , es medido en el plano seleccionado que se muestra en la Figura 1. La tabla 1 (Anexo A) es de Niederhauser, Andreas et al. Las tablas de valores pueden encontrarse en referencias por Andreas, Fordham, y Mills.

3.1.5.2. Método Gota Sésil

La técnica de la gota sésil para calcular la tensión interfacial de un sistema como el aceite y el agua consiste en colocar una pequeña gota de aceite en la parte inferior de una placa plana en una celda llena de agua y medir la dimensión máxima de una imagen ampliada. El aparato y el procedimiento para medir las dimensiones de caída se describen más detalladamente en Párrafos. 57 y 58*. Para calcular la tensión interfacial, use la siguiente ecuación

$$\gamma = \frac{g}{2} \Delta\rho f_{90} h^2 \quad (3.8)$$

Donde:

γ = Tensión interfacial, Dina cm

g = Constante gravitacional, cm/s²

$\Delta\rho$ = Diferencia de densidad entre la gota y la fase que la rodea, gm/cm³

H = altura de la gota sobre el plano ecuatorial, cm.

f₉₀ = factor de corrección de forma, adimensional.

El valor de f₉₀ se lee en la Figura 4 en función del factor de forma dado por la relación de h a r.

*Párrafos 57 y 58:

57. Se utiliza una pequeña celda rectangular de vidrio, que tiene dos extremos paralelos transparentes en lados opuestos, una tapa de vidrio y dos pequeños soportes para la placa mineral pulida. El politetrafluoroetileno (PTFE) u otro material inerte se usa como soporte. Para la medición en condiciones de depósito, Leach, et al., describen un aparato especial de vidrio-PTFE para medir ángulos de contacto. Treiber, et al., Desarrollaron un aparato modificado para permitir la medición de los ángulos de contacto en las temperaturas del yacimiento utilizando aceites crudos desgasificados y salmueras.

58. Como ejemplo, considere la medición del ángulo de contacto de una gota de aceite en una placa mineral sumergida en agua de la siguiente manera:

- a. Coloque la losa mineral pulida sobre sus soportes en una celda completamente limpia.
- b. Llene la celda con agua hasta que el mineral se sumerja. Permita que la celda permanezca en el agua durante al menos 36 horas.
- c. Con una jeringa hipodérmica, Coloque una o unas gotas de aceite en la parte inferior del mineral para que cada gota se pueda ver a través de los dos lados claros de la celda. Como alternativa, si el aceite utilizado en la prueba es un aceite transparente, entonces la celda se puede llenar con aceite y colocar una gota de agua en la parte superior del mineral.
- d. Mida la dimensión requerida de la gota con un catéter o tome una fotografía de la gota. Se puede usar un goniómetro para medir el ángulo de contacto a través de la fase acuosa entre el sólido y la interfaz aceite-agua.

3.1.6. Otros Conceptos

3.1.6.1.Ecuación Young Laplace

El aumento del tamaño de una gota provoca un aumento de su energía total. Para una gota esférica, este aumento de energía también puede expresarse como el trabajo realizado contra una diferencia de presión dentro y fuera de la gota

$$\Delta p = p_{dentro} - p_{exterior}$$

Este trabajo puede escribirse como

$$dW = dpdV \quad (3.9)$$

Donde dV es el aumento del volumen de la gota. Sustituyendo $dV = 4\pi r^2 dr$ se obtiene

$$dW = \Delta p 4\pi r^2 dr \quad (3.10)$$

Comparando las ecuaciones 2.1 y 2.2 obtenemos

$$\gamma 2\pi r dr = \Delta p 4\pi r^2 dr$$

O

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.11)$$

La ecuación anterior, válida para una gota esférica, burbuja o partícula, se conoce como ecuación de Young-Laplace. Da la diferencia de presión a través de una interfaz curva de geometría esférica. En general, la diferencia de presión a través de cualquier elemento de una interfaz curva viene dada por la forma general de la ecuación de Young-Laplace

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.12)$$

Donde r_1 y r_2 son los dos radios principales de curvatura del elemento. La ecuación de Young-Laplace tiene profundas consecuencias.

3.2. Procedimiento para la Medición de la Tensión Interfacial

Las propiedades físicas del petróleo crudo in situ y de otros fluidos de formación de yacimientos petrolíferos son factores importantes en la estimación de la cantidad de hidrocarburos recuperables de un yacimiento. En particular, la tensión interfacial fluido/fluido y las viscosidades de los fluidos son parámetros críticos en la simulación y evaluación del flujo de petróleo a través de la roca del yacimiento. De ahí que las magnitudes de estas propiedades repercutan en las decisiones relativas al tipo y el momento de las técnicas de recuperación, así como en el diseño de procesos de recuperación de petróleo mejorados o reforzados. Por lo tanto, es importante cuantificar estas propiedades de los fluidos en las condiciones hostiles del yacimiento, con una presión y temperatura elevadas.

La medición de la tensión interfacial en sistemas de petróleo crudo en condiciones de yacimiento es una tarea difícil. Pocos de los métodos experimentales convencionales son adecuados para su uso a presiones y temperaturas tan elevadas. La técnica de la forma de gota ha sido la más exitosa para las mediciones de tensión interfacial en estas condiciones.

3.2.1. Crudo Ligero

Desde hace muchos años se reconoce que las fuerzas superficiales desempeñan un papel activo en la historia de la producción de un yacimiento de petróleo, así como en la determinación de la cantidad de petróleo no recuperable. Las magnitudes de estas fuerzas se rigen por los valores de las tensiones interfaciales. Estas varían en gran medida con la composición, la presión y la temperatura. El efecto de la composición es mayor que el de la presión y la temperatura en los rangos normalmente encontrados. De hecho, debido a la variedad de compuestos presentes en un crudo, todavía no se ha intentado correlacionar la composición del crudo con su tensión superficial o con su tensión interfacial frente al agua. La cantidad de metano disuelto afecta en gran medida a las propiedades superficiales de un petróleo, y hay compuestos "tensioactivos" en

los crudos que tienen un efecto mucho mayor en las tensiones límite del petróleo que cantidades iguales de hidrocarburos.

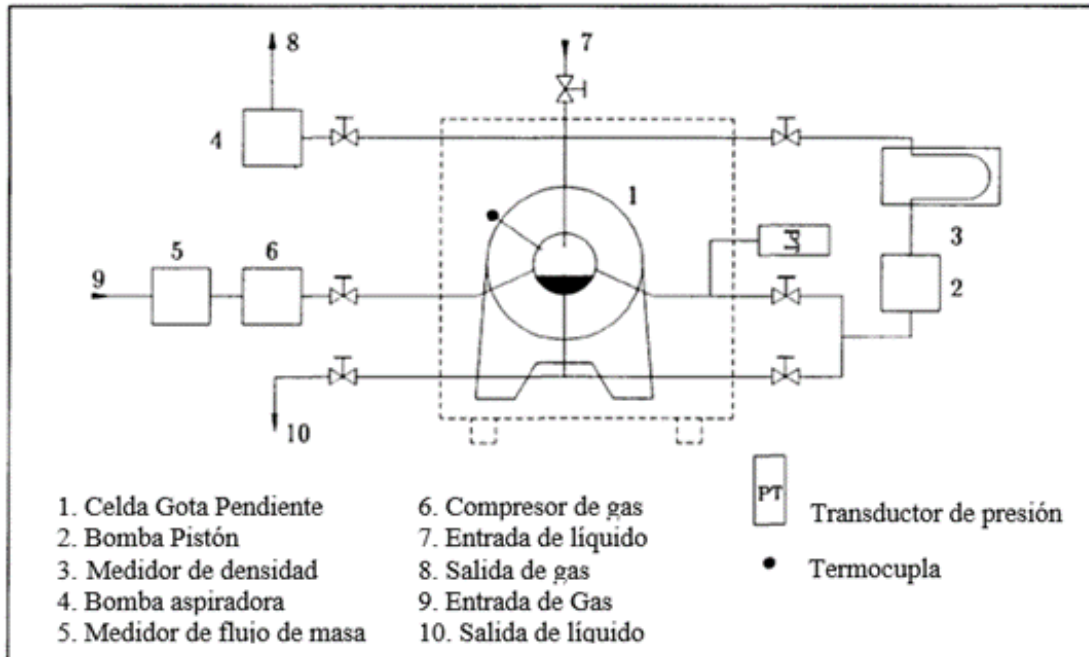
Una característica importante de los procesos de recuperación mejorada de petróleo es que conducen a bajas saturaciones de petróleo residual en la zona de barrido del yacimiento. Dos razones principales de estas bajas saturaciones de petróleo están relacionadas con las tensiones interfaciales. En primer lugar, en el caso de la inundación con polímeros micelares y la inundación con gas miscible, la tensión interracial (TIF) entre el fluido desplazante y el petróleo se aproxima a cero, lo que da lugar a una alta recuperación en la zona de barrido.

Para realizar y observar las gotas colgantes en condiciones de yacimiento se ha construido una celda de forma cilíndrica de alta presión y temperatura en la que se acopla un tubo capilar. Este tubo, que sirve de "soporte de gotas", es intercambiable, lo que permite medir los TIF en un amplio rango de valores. Dos gruesas ventanas de vidrio térmico pretensado sirven de mirillas, a través de las cuales se registran las gotas con una cámara de vídeo CCD. La célula está montada en una cámara termostática y conectada a una bomba de circulación, a un densímetro, a un compresor de gas y a una bomba de vacío, como se muestra en la figura 3.8.

Para el siguiente procedimiento se obtuvieron muestras de n-decano, el n-tetradecano, agua y vapor saturado, se utilizó agua destilada. Para evitar la condensación del vapor, que da lugar a la no visibilidad, los experimentos se llevaron a cabo con una temperatura decreciente. El proceso experimental de este caso fue tomado de Huygens, et al. 1995 (Ref 35)

Figura 3.8

Configuración Gota Pendiente



Adaptado de: Huygens, R. J. M., Boersma, D. M., Ronde, H., & Hagoort, J. (1995). Interfacial Tension Measurement of Oil-Water-Steam Systems Using Image Processing Techniques. *SPE Advanced Technology Series*, 3(01), 129–138. <https://doi.org/10.2118/24169-pa>

3.2.1.1. Materiales Experimentales y Procedimiento

- Procesamiento de imágenes

Para el cálculo del TIF de las gotas colgantes estáticas se ha utilizado equipos de vídeo y técnicas de tratamiento de imágenes. La ventaja de las grabaciones de vídeo sobre las fotografías o diapositivas es la posibilidad de determinar el momento exacto en que la gota es perfectamente estática. Hemos introducido los perfiles de las gotas grabadas en un ordenador personal utilizando un capturador de imágenes. El capturador de fotogramas convierte la imagen de vídeo en una matriz de 512 x 512 píxeles (elementos de imagen) con 256 niveles de gris, donde el 0 representa el negro y el 255 el blanco. Esto supone una mejora considerable en comparación con estudios anteriores, que convertían las imágenes de vídeo en matrices de píxeles con sólo dos valores de gris, a saber, 0 para el negro y 1 para el blanco. En estos estudios, el valor del umbral necesario se elegía de forma arbitraria y, por tanto, era una posible causa de errores. Para obtener

una descripción de la forma de las gotas colgantes estáticas en las imágenes digitalizadas, se ha desarrollado un procedimiento de procesamiento de imágenes más objetivo.

El punto de partida son dos imágenes, una de la gota y su fondo y otra del fondo. Se sustrae esta última de la primera, lo que da lugar a una visualización de la gota con un fondo blanco. A continuación, se realiza un estiramiento del contraste para obtener un mejor contraste entre la gota y el fondo, El sistema de lentes presenta una distorsión sistemática, denominada distorsión de barril que se corrige mediante una transformación de imagen de cuatro puntos, En este punto, la imagen de la gota todavía posee una cantidad considerable de ruido en las partes de la imagen que son relativamente suaves. Para determinar con exactitud el contorno de la gota, es necesario reducir el ruido sin borrar los bordes. Esto se hace con el llamado Kuwahara-fiker. El siguiente paso del esquema de procesamiento es la aplicación de un filtro de Laplace, que calcula la segunda derivada. Cuando este filtro detecta un borde nítido, devuelve una transición blanco-negro. Asignar a todos los píxeles con un valor >10 un nuevo valor de 255 (blanco) y a los restantes un valor de 0 (negro) mejora el contraste entre la gota y el fondo. El valor de umbral de 10 sólo es necesario para eliminar el ruido y aislar el contorno de la gota y no infiere la posición y la forma del perfil. La imagen resultante se acarrea línea por línea desde dos lados para determinar la ubicación exacta de los puntos en el contorno de la gota.

- Validación del procedimiento experimental

Hemos validado la precisión del procedimiento de procesamiento de imágenes descrito anteriormente midiendo los diámetros de una serie de pequeñas esferas con diámetros conocidos. En primer lugar, digitalizamos todas las imágenes y corregimos la distorsión del sistema de lentes. A continuación, medimos los diámetros de las esferas con y sin procesamiento de imágenes, donde "sin procesamiento de imágenes" implica que los diámetros se obtuvieron manualmente de la pantalla de vídeo con las coordenadas de los píxeles del cursor.

Se ha medido y calculado la tensión superficial del agua en condiciones estándar ($T = 25,5^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica) con y sin procesamiento de imágenes. Para estos experimentos utilizamos agua destilada. Para comparar los valores de la TIF con y sin aplicación de técnicas de procesamiento de imágenes, es necesario seleccionar un método de cálculo. Dado que los

métodos numéricos no pueden utilizarse en imágenes de vídeo sin procesar, hemos aplicado el método del plano seleccionado. El valor medio de la tensión superficial del agua, calculado sin el tratamiento de la imagen (70,59 mN/m), se desvía en un 1,9 % del valor de la literatura (71,97 mN/m), mientras que el valor medio de la tensión superficial tras la aplicación del tratamiento de la imagen (71,58 mN/m) se desvía sólo en un 0,5 % del valor de la literatura. Esto indica de nuevo la reducción del error sistemático. Teniendo en cuenta esto y la diferencia en la desviación estándar de ambas series, que es de 1,61 mN/m y 0,93 mN/m respectivamente, podemos concluir que el procesamiento de imágenes mejora considerablemente la calidad de las mediciones de las gotas colgantes. La principal ventaja del procedimiento de imágenes es que es más objetiva y reduce el factor humano en las mediciones.³⁵

Los resultados y discusiones de este proceso experimental son discutido en la siguiente sección en el caso de aplicación donde se mostrará la tabla 1 y 2 y también, gráficos de la variación de la TIF

3.2.2. Crudo Pesado

Dado que el método de la gota colgante es el más adaptable no sólo para la alta presión sino también para un amplio rango de altas temperaturas, se selecciona para medir la tensión interfacial aceite pesado/vapor en este estudio.

Los principales objetivos de este estudio son investigar y visualizar las influencias de los dos principales factores que afectan a la tensión interfacial del aceite pesado y el vapor y sus parámetros, que son la presión de saturación y la temperatura. Para ello, se desarrolla una técnica experimental y los procedimientos correspondientes para generar vapor dentro de una pequeña celda óptica. El vapor se genera en este equipo mediante el suministro de energía térmica discontinua al agua. En este caso, el agua se inyecta continuamente en la celda óptica cerrada en condiciones de alta temperatura de saturación. Una vez generado el vapor, se aplica la técnica de procesamiento de imágenes de gotas, utilizando un Goniómetro/Tensiómetro con DROP_image Advanced-p/n 290-U1, para medir la tensión interfacial del sistema aceite pesado/vapor a una temperatura y presión de saturación elevadas utilizando el método de la gota colgante.³⁶

3.2.2.1. Materiales Experimentales

Todos los experimentos de medición de la tensión interfacial se realizan con un tipo específico de petróleo pesado muerto en condiciones de alta temperatura y presión de saturación. Este petróleo pesado procede de un yacimiento de arenisca del campo de Duri, situado en Indonesia. La densidad y la viscosidad del petróleo pesado son de 20°API y 486,584 cp, respectivamente, a presión atmosférica y 15°C. Para caracterizar la composición del petróleo pesado se utilizaron los datos de destilación del punto de ebullición real (TBP) según la norma ASTM D-2892. El contenido de asfaltenos se determinó según el método ASTM modificado por Wang y Buckley 2002. El procedimiento ASTM especifica que se debe añadir un volumen de n-pentano que sea 40 veces el volumen de la alícuota de aceite. El contenido de asfaltenos resultante de este petróleo pesado es de aproximadamente 1,44% en peso. La presión y la temperatura de saturación experimentales oscilan entre 25 psia y 150 psia y entre 115°C y 181°C, respectivamente, tanto para la generación de vapor como para las mediciones de la tensión interfacial. generación de vapor como para las mediciones de tensión interfacial.

3.2.2.2. Instrumentos Experimentales

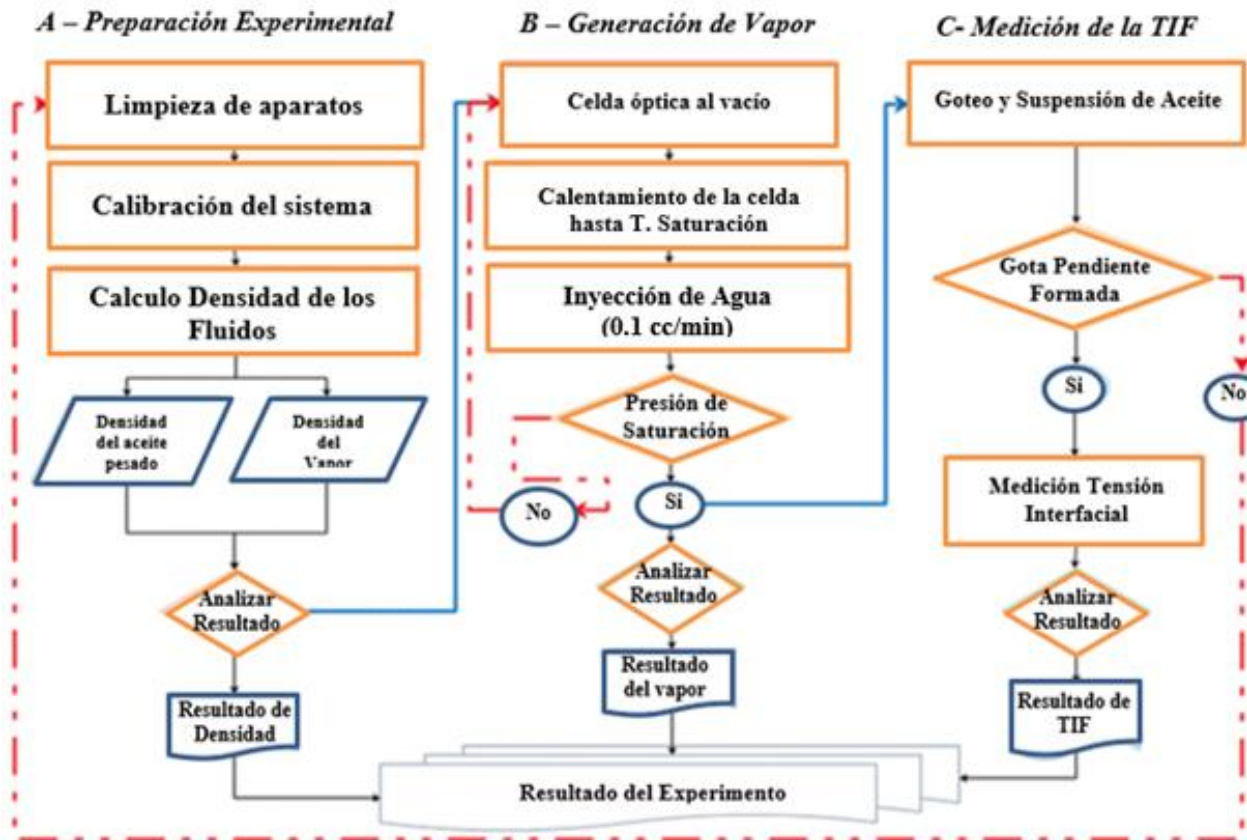
El aparato consta de una pequeña celda óptica utilizada para la generación de vapor y un sistema de análisis de imágenes utilizado para la medición de la tensión interfacial. Se utilizan dos pistolas calefactoras para evitar la formación de rocío en la ventana de vidrio y una bomba de jeringa de alta presión para inyectar aceite y agua en la celda. Se utilizan calentadores de cartucho superior e inferior para calentar la celda hasta la temperatura de saturación requerida. Para controlar la temperatura de la celda se utilizan sensores de temperatura, colocados en el exterior y en el interior de la celda, y una caja de control. También hay sensores de presión, una fuente de luz y una cámara de vídeo.

3.2.2.3. Procedimiento Experimental

En el procedimiento de preparación del equipo, que se utiliza para la generación de vapor y la medición de la tensión interfacial, se siguen los siete pasos siguientes de vapor y la medición de la tensión interfacial. Se muestran en la Figura 3.9 y se describen en detalle a continuación:

Figura 3.9

Diagrama de Flujo Experimental para este procedimiento



Adaptado de: Naser, M. A., Permadi, A. K., Bae, W., Siregar, S., & Ryoo, W. (2015). A Laboratory Investigation of the Effects of Saturated Steam Properties on the Interfacial Tension of Heavy-Oil/Steam System Using Pendant Drop Method. *Energy and Environment Research*, 5(1).

- Paso 1. Limpieza

Para poder generar vapor, medir y registrar los valores exactos de la tensión interfacial, la limpieza de los equipos es necesaria antes de realizar cada experimento. La celda óptica, las ventanas de vidrio, los tubos de conexión y las válvulas del sistema se limpian con tolueno y se enjuagan con agua caliente para eliminar todos los contaminantes de aceite que puedan entrar en

contacto con las ventanas de vidrio y la superficie del tubo. ventanas de vidrio y la superficie de la celda o el tapón en el tubo.

- Paso 2. Calibración

Para calcular los valores correctos y precisos de la tensión interfacial, deben conocerse los aumentos de los dispositivos de captura de vídeo e imagen. En el paso de calibración, el programa mide un objeto de tamaño conocido, y el tamaño vertical y horizontal de los píxeles se calcula automáticamente. El procedimiento de calibración debe realizarse cada vez que se cambie el aumento del dispositivo óptico.

- Paso 3. Cálculo de Densidades

Para medir la tensión interfacial del aceite pesado y el vapor utilizando el método de la gota colgante, se requiere la diferencia entre la densidad del aceite pesado y el vapor. Para el cálculo de la densidad del aceite pesado en condiciones específicas de temperatura y presión se utiliza un programa informático propio que utiliza el método de Katz (Ahmed. 1989). La densidad del vapor se obtiene de las tablas de vapor (Wolfgang, et al. 2008).

- Paso 4. Generación de vapor

Para generar vapor puro (de calidad casi 100 %) dentro de la celda óptica, la celda y sus conexiones deben ser aspiradas por una bomba de vacío antes de cada experimento. Este procedimiento sirve para reducir los gases que puedan afectar a la presión y la temperatura de saturación del vapor. Una vez aspirados todos los sistemas, la celda se calienta directamente hasta la temperatura de saturación requerida, mientras que la temperatura fuera de la celda se mantiene 1°C mayor que la del interior de esta para reducir la pérdida de calor durante la generación de vapor. Además, se trata de mantener el proceso funcionando lo más cerca posible de un punto de ajuste deseado de la temperatura de saturación del vapor.

- Paso 5. Estabilización Temperatura y Presión

Para controlar claramente y evitar la condensación rápida, el agua se inyecta en la celda a una velocidad de 0,1 ml/min mediante la bomba ISCO. Al principio, la presión de la celda y la de la bomba aumentarán gradualmente con la inyección continua de agua hasta que ambas presiones

se estabilicen. En este procedimiento, ambas presiones deben alcanzar un determinado valor y deben estabilizarse. Además, las temperaturas interior y exterior de la celda también deben estabilizarse. En ese momento, se puede iniciar el procedimiento de caída y suspensión del aceite pesado. Si uno de estos requisitos no se cumple, hay que repetir el procedimiento de generación de vapor de nuevo, como se muestra en la figura 3.9.

- Paso 6. Formación gota pendiente de aceite

Para minimizar el volumen y maximizar el tamaño de la gota colgante de aceite durante el procedimiento de caída y colgado, el aceite debe inyectarse en el interior de la celda utilizando una aguja que tenga unos diámetros exteriores e interiores óptimos. Una vez que se ha generado el vapor con éxito, se inyecta el aceite pesado y se mantiene en la parte inferior de la punta de la aguja. El volumen de la gota se controla cuidadosamente mediante una válvula y una bomba de jeringa. Si no se puede controlar y mantener el volumen, es necesario repetir el experimento iniciado desde el procedimiento de limpieza del aparato, como se muestra en la figura 3.9. Una vez que el volumen de la gota colgante se ha controlado y mantenido con éxito, el procedimiento de medición de la tensión interfacial puede realizarse.

- Paso 7. Medición de la Tensión Interfacial

Para simular de forma más realista las condiciones del yacimiento y obtener resultados fiables de la tensión interfacial, la gota de petróleo debe sumergirse en el vapor durante varios minutos antes de comenzar la medición de la tensión interfacial. Este tiempo permite que la superficie entre el aceite pesado y el vapor alcance una condición de equilibrio. A continuación, se inicia la medición después de que la gota esté en equilibrio y no se evaporen más componentes ligeros del aceite pesado³⁶

3.3.Generalidades TIF Bitumen

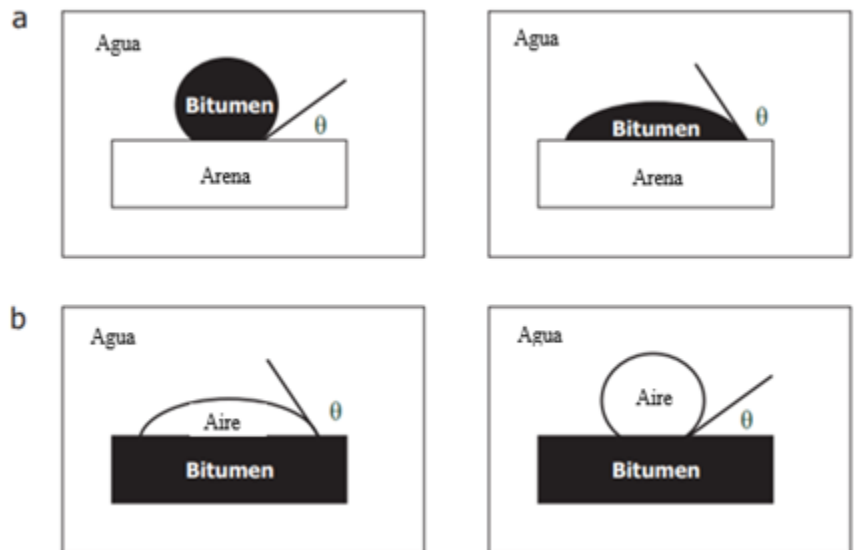
Las propiedades físicas de los componentes de las arenas petrolíferas, como la densidad y la viscosidad del betún, y el tamaño y la densidad de las partículas de los granos y los finos de las arenas, desempeñan un papel fundamental en la recuperación del betún y la gestión de los residuos. Sin embargo, las propiedades superficiales de los componentes de las arenas

petrolíferas, como la humectabilidad y la carga superficial, rigen casi todos los aspectos de la producción de betún a partir de arenas petrolíferas extraídas mediante procesos de extracción basados en el agua. Por ejemplo, la humectabilidad de los sólidos determina la facilidad con la que se puede separar el betún de los granos de arenas, un paso esencial para la recuperación del betún.

Como se muestra en la Figura 3.10a, la forma del betún que se asienta sobre un grano de arena en el agua determina el nivel de dificultad para separar el betún del grano de arena, es decir, la liberación del betún. Es evidente que cuanto menor sea el ángulo de contacto (θ), medido a través de la fase acuosa, como se muestra en la parte derecha de la Figura 17a, más fácilmente se desprende el betún del grano de arena. Por otro lado, en la aireación del betún, es decir, la adhesión del betún a las burbujas de aire (Figura 3.10b), un ángulo de contacto mayor (como en la izquierda de la Figura 3.10b) representa una adhesión más fuerte y, por tanto, es más beneficiosa.

Figura 3.10

Forma Angulo del Bitumen



Nota: La forma de una gota de betún sobre una superficie sólida (a) y de una burbuja de aire sobre el betún (b) en el agua determina la dificultad de liberación del betún y de aireación,

respectivamente. En (a), el betún se liberaría más fácilmente de la superficie sólida en la placa de la izquierda que en la de la derecha; en (b) el betún se adhiere mucho más fácilmente a una burbuja de aire en la placa izquierda que en la placa derecha. Adaptado de: Masliyah, J.H. & Czarnecki, Jan & Xu, Zhenghe. (2011). Handbook on theory and practice of bitumen recovery from Athabasca oil sands - Volume 1: Theoretical basis. Kingsley Knowledge Publishing. 115-116.

Existe un conflicto aparente con respecto al valor del ángulo de contacto, ya que la liberación exige valores de ángulo de contacto bajos, mientras que la aireación exige valores de ángulo de contacto altos. Por lo tanto, es importante saber qué es lo que determina el ángulo de contacto y qué parámetros de un sistema de extracción de betún pueden manipularse para controlar el ángulo de contacto con el fin de maximizar los beneficios globales tanto de la liberación del betún como de la aireación. El valor del ángulo de contacto refleja la afinidad de las superficies (sólidas o bituminosas) con un medio líquido (agua), también denominada humectabilidad. Como se ha comentado anteriormente, un sólido mojado tiene afinidad por el agua y puede denominarse hidrófilo. Por el contrario, si un sólido repele el agua de su superficie, se dice que es hidrofóbico. La hidrofobicidad de los sólidos, a menudo medida por sus valores de ángulo de contacto desempeña un papel fundamental en la extracción de arenas petrolíferas con agua.

Es muy importante tener en cuenta que la mojabilidad y la carga superficial de los componentes de las arenas bituminosas están muy relacionadas con la química del agua de procesamiento, como el pH de la lechada y la presencia y concentración de iones orgánicos e inorgánicos. El control de las propiedades superficiales para optimizar todos los aspectos de la producción de betún (recuperación de betún, limpieza de la espuma de betún y gestión de los residuos) requiere un de estos parámetros superficiales.²¹

4. Protocolo de Medición

4.1. Normas y estandarización

Para la creación de este protocolo se siguieron bases teóricas presentadas por diferentes normas ASTM e ISO que exponen prácticas de laboratorio para el cálculo del ángulo de contacto y tensión interfacial con diferentes sustancias y superficies de muestra, de las cuales se puede sintetizar practicas estándares para la medición de estas propiedades en un laboratorio petrofísico. Las normas estudiadas para este fin son expuestas a continuación:

- Normas ASTM:
 - ASTM C813-20: Método de prueba estándar para la contaminación hidrofóbica en el vidrio mediante la medición del ángulo de contacto.
 - ASTM D7334-08R22: Práctica estándar para la humectabilidad superficial de revestimientos, sustratos y pigmentos mediante la medición del ángulo de contacto de avance.
 - ASTM D7490-13R22: Método de ensayo estándar para la medición de la tensión superficial de revestimientos, sustratos y pigmentos sólidos mediante la medición del ángulo de contacto.
 - ASTM D5725-99R08: Método de ensayo estándar para la humectabilidad y la absorbencia de la superficie de materiales en láminas utilizando un medidor de ángulo de contacto automatizado.
- ISO:
 - ISO 15989: Plásticos - Películas y láminas -Medición del ángulo de contacto con el agua de películas tratadas.
 - ISO 19403: Pinturas y barnices - Mojabilidad – (7 partes)
- Norma API RP42: Prácticas API recomendadas para las pruebas de laboratorio de los agentes activos de superficie para la estimulación de pozos. Prácticas recomendadas para las pruebas de laboratorio de los agentes activos de superficie para la estimulación de pozos (Sección 3, Tensión Interfacial y Humectabilidad).

4.2. Protocolo de Medición

La realización de este protocolo se hizo basado en 4 fases o etapas que sintetizan los requerimientos necesarios para realizar una prueba de laboratorio.

Etapas 1: Limpieza y Calibración de Equipos

Etapas 2: Input, propiedades físicas necesarias.

Etapas 3: Formación de la gota y análisis de imágenes.

Etapas 4: Medición del ángulo de contacto, tensión interfacial y presentación del informe

- *Etapas 1: Limpieza y Calibración.*

Para toda práctica de laboratorio es requerido antes de iniciar esta, la debida limpieza de equipos y lugar de trabajo para una correcta medición evitando contaminaciones que lleven a un alto porcentaje de error en las mediciones. Con este fin, es necesario limpiar todos los equipos, eliminando sustancias residuales que intervengas en la medición. Para esta prueba es recomendado limpiar los equipos con tolueno, realizando un enjuague con agua caliente. Se debe también limpiar los equipos nuevamente cuando se realiza un cambio de la muestra a analizar.

Para el proceso de calibración, una opción para realizarlo es medir un objeto, de dimensiones conocidas, con el equipo y analizar estas mediciones que sean datos semejantes. Por otra parte, se puede medir directamente el ángulo de contacto de sustancias conocidas, como lo es el agua destilada en una superficie politetrafluoroetileno (teflón) y analizar la medición arrojada junto con el valor de ángulo de contacto dado en la literatura para este sistema, el cual varía entre 110° - 120° .

- *Etapas 2: Input, propiedades físicas.*

Para el método de gota colgante, es necesario ingresar datos de entrada necesarios para el cálculo de la tensión interfacial, como lo es la densidad del líquido y la fuerza gravitacional. Algunos tensiómetros comerciales tienen incluido un densímetro con el cual automáticamente el equipo mide el valor de la densidad del líquido, por otra parte, cuando

este no está incluido, es necesario calcular estas propiedades físicas por otro método apropiado (Katz, tablas de vapor, etc.).

- *Etapa 3: Formación de la gota y análisis de imágenes.*

En esta etapa se realiza la formación de la gota para su posterior análisis, generalmente se usa un volumen de gota entre 2μ y 5μ l, algunos equipos vienen con otra especificación en cuanto a esta dosificación, por lo general, no se usan volúmenes más altos por lo que la gota tiende a perder su forma esférica, lo que provoca cierto grado de error.

Para el método de gota sésil, se busca depositar la gota sobre la superficie, para este proceso se utiliza una jeringa hipodérmica con aguja en acero inoxidable o politetrafluoroetileno. Se deja caer la gota sobre la superficie logrando que esta se desprenda, se busca minimizar al máximo el ejercer presión en la gota al estar en contacto con la superficie para evitar deformar la gota.

Para el método de gota colgante, la gota se deposita en una jeringa hipodérmica con aguja en acero inoxidable o politetrafluoroetileno. Se ejerce presión ya sea manual o a través de una bomba para la generación de la gota colgante en el capilar de la aguja. En estos aspectos mencionados anteriormente, se describe un proceso para la formación de la gota manual, con el fin de entender el procedimiento teórico a realizar. El fin de este proyecto es la utilización de un equipo automático que realice estas mediciones, reduciendo así, el margen de error provocado por una medición manual.

Luego de formada la gota sésil/colgante se procede a la captura de las imágenes durante un tiempo prueba determinado por el operador del equipo. Se realizan las capturas de imágenes y el software pasa a procesarlas y compilarlas, mostrando dentro de su interfaz la forma de la gota y las mediciones realizadas.

- *Etapa 4: Medición del ángulo de contacto, tensión interfacial y presentación del informe.*

Las mediciones se realizan sobre la imagen bidimensional tomada, donde se traza el contorno de la gota y se realiza la medición basada en puntos de control. Dentro del tiempo de prueba

existen puntos de control determinados por el operador (0.1s, 1s, 10s. p.ej.). En estos puntos de control se realizan mediciones de ángulo de contacto y tensión interfacial.

Posteriormente, se calcula el coeficiente de variación de los valores tomados, donde se analiza si los datos medidos son homogéneos o no (Datos homogéneos con un Cv. <35%). Si estos datos son homogéneos, se concluye que me llevan a un cálculo representativo.

El ángulo de contacto y la tensión interfacial reportado es el promedio de las mediciones realizadas en cada punto de control.

Para el informe a realizar, se deben reportar los siguientes datos:

- ✓ Líquido de prueba utilizado
- ✓ Volumen de gota utilizado
- ✓ Tipo de muestra/superficie usada
- ✓ Número de gotas usadas para la muestra
- ✓ Coeficiente de variación de las mediciones
- ✓ Ángulo de contacto promedio de los puntos de control.
- ✓ Tensión interfacial promedio de los puntos de control.

5. Aplicación Basado en la Literatura

Desde hace aproximadamente un siglo, la inyección de vapor se ha utilizado ampliamente como el método más popular de recuperación térmica de petróleo pesado en yacimientos de arenisca. Para lograr una mayor eficiencia de recuperación, que corresponde al menor valor posible de saturación de petróleo residual y el éxito económico de los proyectos de inyección de vapor, es esencial una medición precisa en laboratorio de la tensión interfacial entre el vapor y el petróleo pesado. Sin embargo, la investigación en laboratorio y la visualización de los efectos de la inyección de vapor en la tensión interfacial entre el petróleo pesado y el vapor en función de la temperatura y la presión de saturación no están bien documentadas en la literatura.

5.1. Bitumen Athabasca

Venezuela y América del Norte, especialmente Canadá, tienen las mayores cantidades de acumulación de reservas de betún y petróleo pesado en sus yacimientos de carbonato y arenisca (Nasr & Ayodele, 2006). Cold Lake, Athabasca y Peace River, que poseen más del 60% del total de los recursos naturales de betún, se encuentran en el estado canadiense de Alberta³⁷

Yaser, et al. 2012 midieron la tensión interfacial entre el vapor y el betún de petróleo de Athabasca empíricamente utilizando el método de la gota colgante con dos tipos de betún diferentes. Midieron la tensión interfacial a varias temperaturas, que van de 120° C a 220° C en intervalos de 20° C, y en condiciones de presión de saturación. Observaron que la tensión interfacial entre el betún de petróleo de Athabasca y el vapor también disminuía cuando la temperatura y la presión aumentaban.

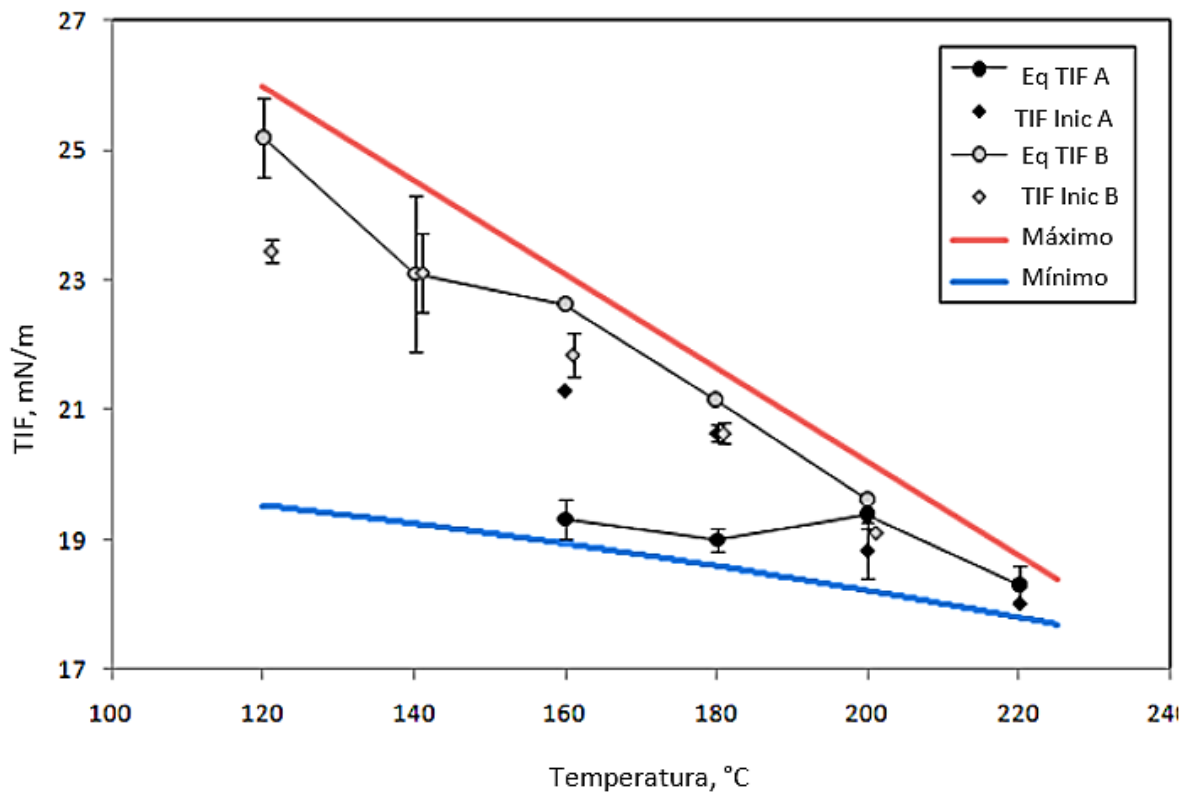
Para medir el TIF entre el vapor y el betún de Athabasca, se aplicó el método de la gota colgante en dos series de medición A y B. En primer lugar, se tomó la muestra A para obtener los valores del TIF a varias temperaturas en pasos de 20 °C desde 160 °C hasta 220 °C. Debido a cierta incertidumbre sobre la integridad de la muestra A, se tomó otra muestra (muestra B) para repetir el experimento a temperaturas que iban de 120 °C a 200 °C en intervalos de 20 °C. Los resultados se especifican de la siguiente manera: Serie/Temperatura/Número (por ejemplo,

B/140°C/#2). La relación entre el TIF y la diferencia de densidad entre la gota y el medio circundante, $(IFT/\Delta\rho)$, fue una cantidad básica que se obtuvo por el método de la forma de la gota colgante.

Utilizando un software propio y calculando los valores de la densidad del aceite y la densidad del vapor, se obtuvieron las cantidades de TIF a partir de los datos iniciales mediante el método de la gota colgante. Se supone que el equilibrio del aceite y el vapor no alteró considerablemente las densidades del aceite o del vapor con respecto al valor de la sustancia pura. La tabla 1 y la figura 4.1 ilustran los valores medios de TIF medidos a las temperaturas experimentales mencionadas. La tensión interfacial medida tuvo una tendencia de sustracción de 25mN/m a 18mN/m con el aumento de la temperatura experimental.

Figura 5.1

Interfase inicial y de equilibrio entre el petróleo de Athabasca y el vapor



Adaptado de: Souraki, Y., Ashrafi, M., Karimaie, H., & Torsaeter, O. (2012). Experimental Analyses of Athabasca Bitumen Properties and Field Scale Numerical Simulation Study of Effective Parameters on SAGD Performance. *Energy and Environment Research*, 2(1). <https://doi.org/10.5539/eer.v2n1p140>

Tabla 1

Valores medios de la tensión interfacial inicial y de equilibrio en las series A y B

Serie	Temperatura Promedio (°C)	Presión Promedio (bar)	TIF INICIAL (mN/m)	DE* TIF INICIAL (mN/m)	TIF Equilibrio (mN/m)	DE* TIF Eq. (mN/m)
A	159.95	4.29	23.17	0.08	19.31	0.31
A	180.03	8.56	22.82	0.16	19.00	0.18
A	199.95	13.71	21.17	0.51	19.39	0.21
A	220.11	20.32	20.60	0.11	18.30	0.28
B	120.03	1.86	24.80	0.17	25.19	0.60
B	140.08	3.01	24.80	0.66	23.10	1.21
B	159.94	5.51	23.79	0.38	22.63	0.14
B	179.88	8.22	22.82	0.19	21.16	0.11
B	200.02	14.11	21.48	0.09	19.62	0.02

*: Desviación estándar de las mediciones individuales (no para la media)

Adaptado de: Souraki, Y., Ashrafi, M., Karimaie, H., & Torsaeter, O. (2012). Experimental Analyses of Athabasca Bitumen Properties and Field Scale Numerical Simulation Study of Effective Parameters on SAGD Performance. *Energy and Environment Research*, 2(1). <https://doi.org/10.5539/eer.v2n1p140>

5.2. Crudo Pesado Campo Duri

El objetivo de este estudio es investigar las influencias de los dos factores principales que afectan a la tensión interfacial del aceite pesado y el vapor, a saber, la presión de saturación y la temperatura. Se ha utilizado una celda óptica, dotada de un sistema goniométrico, y un procedimiento de generación de vapor para la medición de la tensión interfacial.

La tensión interfacial del aceite pesado/vapor se midió en pequeños intervalos, que iban de 115 a 181°C y de 25 a 150 libras por pulgada cuadrada. Los resultados muestran que la tensión interfacial disminuye al aumentar la temperatura de saturación y la presión.

Todos los experimentos de medición de la tensión interfacial se realizan con un tipo específico de petróleo pesado muerto en condiciones de alta temperatura y presión de saturación. Algunas propiedades son:

- Aceite que proviene de un Yacimiento de arenisca del Campo Duri (Indonesia)
- Densidad: 20° API
- Viscosidad: 486.584 cp
- Presión y Temperatura atmosférica (1 atm, 15°C)

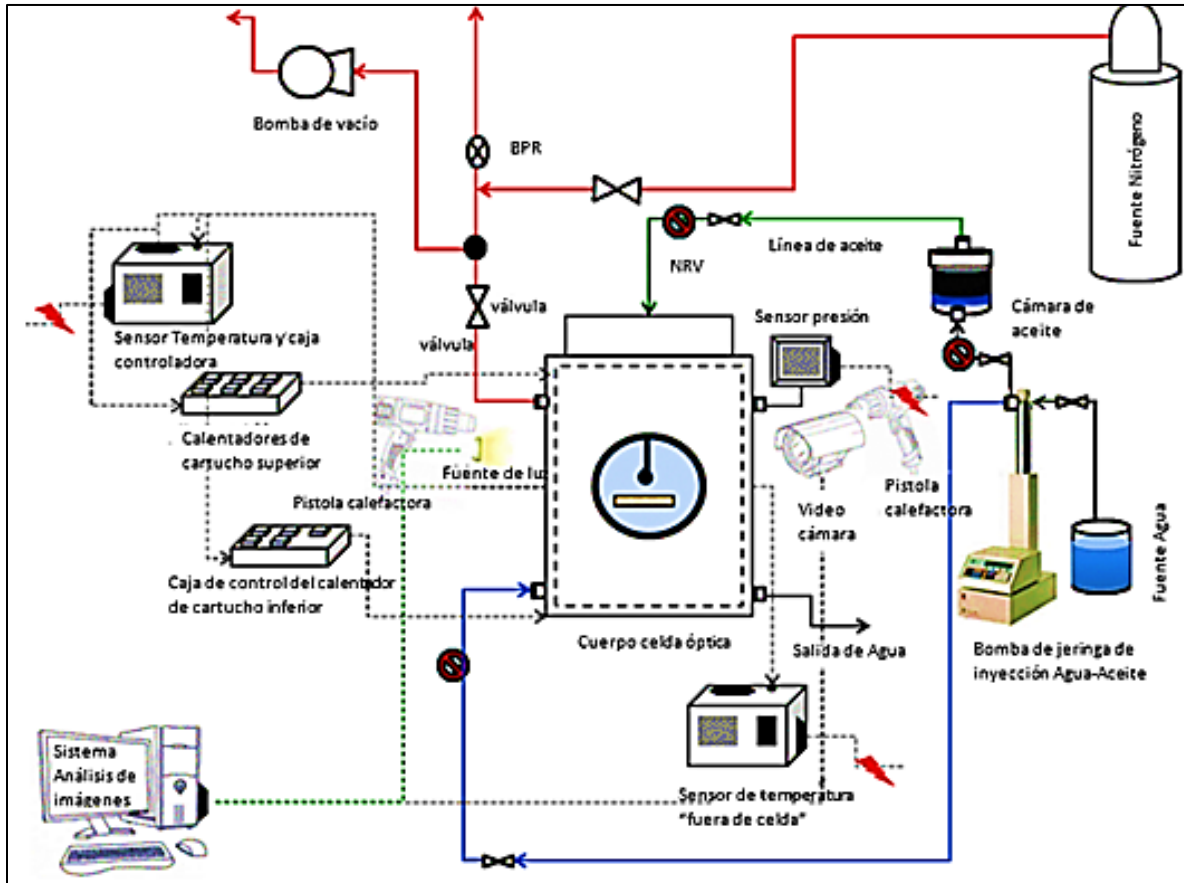
Detalles del equipo usado:

- Celda óptica para generación de vapor
- Sistema de análisis de imágenes (Goniómetro)
- Pistolas Calefactoras
- Sensores de presión
- Fuente de luz y cámara de video

La figura 4.2 muestra un diagrama esquemático de la apariencia real del equipo utilizado para la generación de vapor y la medición de la tensión interfacial en este estudio. de la tensión interfacial en este estudio.

Figura 5.2

Diagrama esquemático del montaje experimental de la celda óptica de alta presión y temperatura



Adaptado de: Naser, M. A., Permadi, A. K., Bae, W., Siregar, S., & Ryoo, W. (2015). A Laboratory Investigation of the Effects of Saturated Steam Properties on the Interfacial Tension of Heavy-Oil/Steam System Using Pendant Drop Method. *Energy and Environment Research*, 5(1). <https://doi.org/10.5539/eer.v5n1p94>

El procedimiento experimental de este proceso se detalló en el capítulo pasado y está plasmado en la figura 3.9. Tomado de (Naser, M.A 2015)³⁶

Dado que el método de la gota colgante es el más adaptable no sólo para la alta presión sino también para un amplio rango de altas temperaturas, se selecciona para medir la tensión interfacial aceite pesado/vapor en este estudio. Además, es un método absoluto, sencillo y preciso en comparación con otros métodos o técnicas, que se derivan empíricamente o necesitan una corrección adicional de los datos medidos.

Los resultados demostrados pueden ser un buen indicador de las relaciones entre la tensión interfacial aceite pesado/vapor, la presión de saturación y la temperatura de saturación en condiciones de yacimiento.

- **Resultados Experimentales de la Tensión Interfacial**

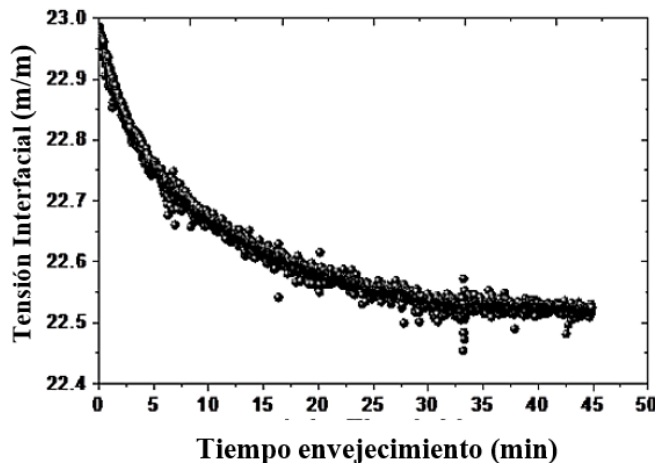
Antes de iniciar el experimento, se requiere una debida calibración la cual se hace con un sistema de medición de tensión interfacial del agua destilada/aire en condiciones estándar (25°C Y Patm) por el medio de la gota colgante. El resultado de la tensión interfacial de la calibración fue de: 71.95 mN/m. Este dato fue asociado al hallado por Vargaftik, et al, (1983) el cual fue de 71.99 a las mismas condiciones. En comparación, son datos muy similares con un porcentaje de error bajo, con lo cual se concluye que el equipo está calibrado. También, para minimizar errores, se ha repetido la prueba 3 veces (Prueba #1 Prueba #2 y Prueba #3). La tensión interfacial, el factor de forma, el radio de curvatura en el vértice de la gota de aceite pesado, el área de la superficie de la gota, el volumen de la gota, el ángulo de contacto en la línea capilar (horizontal) del límite de la gota, la altura total medida desde la línea capilar hasta el vértice, la anchura máxima, el máximo de optimizaciones realizadas, y los errores u otros parámetros pueden obtenerse utilizando el método.

Para conseguir una medición precisa de la tensión interfacial, el equilibrio del sistema es uno de los pasos más importantes del procedimiento. Una vez que la gota de aceite se ha formado con éxito, su volumen debe ser mínimo y el tamaño en la punta de la aguja debe ser máximo. A continuación, se suspende en el interior de la celda óptica durante varios minutos antes de comenzar la medición. Para obtener el valor de la tensión interfacial de equilibrio, todas las mediciones se realizan con diferentes tiempos de envejecimiento durante los cuales la gota de aceite estará expuesta al vapor. La tensión interfacial de equilibrio es un valor estático, que

alcanza y se estabiliza en un punto determinado. Este valor será diferente en diferentes periodos de tiempo de envejecimiento que van de 33 a 50 minutos después de que la gota de aceite haya sido expuesta al vapor. Durante el tiempo de envejecimiento, el vapor se disolverá en el aceite pesado o viceversa.

Figura 5.3

Las mediciones de la tensión interfacial y sus parámetros del sistema de aceite pesado/vapor a 115oC y 25 psia



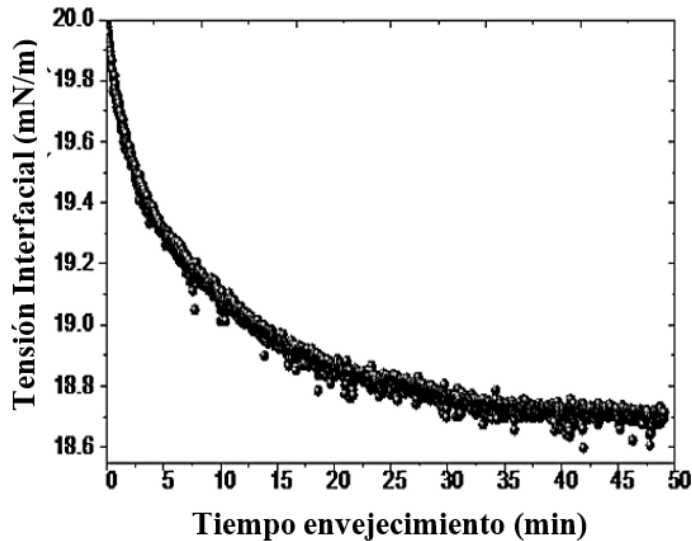
A. Relación entre la tensión interfacial y el tiempo de envejecimiento del aceite pesado y el vapor

B. Imagen digital secuencial de la gota de aceite colgante en el vapor

Adaptado de: Naser, M. A., Permadi, A. K., Bae, W., Siregar, S., & Ryoo, W. (2015). A Laboratory Investigation of the Effects of Saturated Steam Properties on the Interfacial Tension of Heavy-Oil/Steam System Using Pendant Drop Method. *Energy and Environment Research*, 5(1). <https://doi.org/10.5539/eer.v5n1p94>

Figura 5.4

Las mediciones de la tensión interfacial y sus parámetros del sistema de aceite pesado/vapor a 181°C y 150 psia



A. Relación entre la tensión interfacial y el tiempo de envejecimiento del aceite pesado y el vapor

B. Imagen digital secuencial de la gota de aceite colgante en el vapor

Adaptado de: Naser, M. A., Permadi, A. K., Bae, W., Siregar, S., & Ryoo, W. (2015). A Laboratory Investigation of the Effects of Saturated Steam Properties on the Interfacial Tension of Heavy-Oil/Steam System Using Pendant Drop Method. *Energy and Environment Research*, 5(1). <https://doi.org/10.5539/eer.v5n1p94>

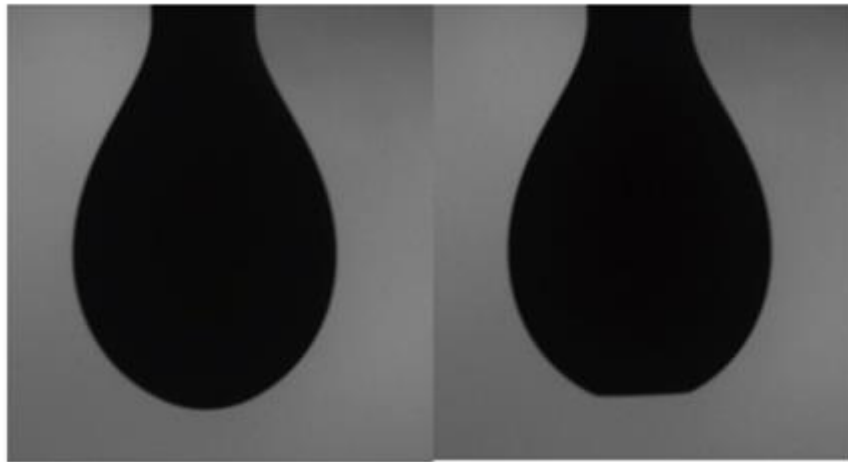
Las figuras 4.3 (a) y 4.4 (a) muestran los factores de forma para todos los sistemas estudiados. Muestran que el vapor y el tiempo de envejecimiento tienen efectos sobre los factores de forma de la gota de aceite. Se puede observar que el factor de forma aumenta cuando el tiempo de envejecimiento aumenta en todos los sistemas. Este efecto sobre la forma de la gota se refleja en la relación (ds/de) de la gota de aceite. El diámetro máximo de la gota de aceite (de) disminuye debido al vapor (las gotas colgantes tienden a ser más pequeñas), mientras que el

diámetro a la distancia de del ápice de la gota (d_s) permanece relativamente igual. En consecuencia, el factor de forma (β) aumenta.

Las figuras 4.3 (b), y 4.4 (b) muestran una fotografía digital de la gota para los sistemas de aceite pesado/vapor. Hay algunos fenómenos importantes que se han observado durante los periodos de equilibrio y envejecimiento. A veces, el volumen de la gota colgante es mayor que el requerido. Por ello, tiende a ser arrastrado hacia abajo. A la inversa, cuando es menor, la gota de aceite se mueve hacia arriba y hacia abajo a lo largo del tubo de la aguja hasta que se estabiliza en la parte inferior de la punta de la aguja.

Figura 5.5

Ejemplo de imagen digital secuencial de gota de aceite colgante en vapor con movimiento ascendente y descendente y alteración de la humectabilidad



Fuente: Naser, M. A., Permadi, A. K., Bae, W., Siregar, S., & Ryoo, W. (2015). A Laboratory Investigation of the Effects of Saturated Steam Properties on the Interfacial Tension of Heavy-Oil/Steam System Using Pendant Drop Method. *Energy and Environment Research*, 5(1). <https://doi.org/10.5539/eer.v5n1p94>

Una vez estabilizada, la mayoría de las gotas colgantes pueden permanecer en el fondo de la punta de la aguja durante varias horas, pero algunas de ellas permanecen durante un periodo de

tiempo inferior. El resultado final de esto es una gota colgante de forma incompleta como se muestra claramente en la Figura 4.5.

Los mismos fenómenos encontrados en este estudio también fueron observados por Shariat, et al. 2012 en sistemas gas/agua en los que la intensidad de la luz afectó a la precisión de los resultados de la tensión interfacial (resultados no mostrados). Debido a estos fenómenos, la cámara o el software no pueden leer y digitalizar la gota correctamente. Estos fenómenos pueden explicarse porque el tamaño o la forma de la gota parecen disminuir y, a veces, el borde de la gota no es claro debido a la disminución de la intensidad de la luz (es decir, demasiado oscuro). Por otro lado, al aumentar demasiado la intensidad de la luz (es decir, demasiado brillante), el tamaño o la forma de la gota parece aumentar y a veces el borde de la gota no es lo suficientemente claro en comparación con el fondo.

- El montaje y los procedimientos experimentales fueron diseñados específicamente para simular las condiciones iniciales del yacimiento y de la inyección de vapor en el campo Duri (100 psia y 38°C, y 0,75 psia/ft)
- La exposición de la gota colgante de aceite pesado al vapor durante el período de envejecimiento hace que el diámetro máximo de la gota de aceite (d_e) siga disminuyendo (el volumen de las gotas colgantes tiende a ser menor), mientras que el diámetro a la distancia de del ápice de la gota (d_s) permanece relativamente estable. Por ello, se concluye que el factor de forma (β) aumenta durante el tiempo de envejecimiento.
- Las observaciones experimentales muestran que, en general, la inyección de vapor afecta a las interfaces del sistema aceite pesado/vapor y la tensión interfacial disminuye cuando aumenta el tiempo de envejecimiento en todos los sistemas.

El anterior caso de aplicación fue recogido por Naser, M. A, (2015) quienes ahondaron en el estudio de un sistema aceite pesado – vapor en propiedades como densidad, tensión interfacial, saturación del vapor, presión, temperatura, el efecto de los equipos y el entorno en el

cálculo de estas propiedades. Para revisar la investigación completa puede dirigirse a la referencia [36].

5.3. Caso Crudo Ligero

Para estudiar el comportamiento de los TIF, se ha construido y probado un aparato de caída colgante, que incluye un sistema de adquisición de datos y de procesamiento de imágenes. Para validar las técnicas de procesamiento de imágenes, hemos realizado una serie de mediciones de los TIF en sistemas de vapor de agua y aceite en el rango de temperatura de 100 °C – 135°C y a presiones de saturación.

Detalles del equipo usado:

- Tubo capilar
- Ventanas de vidrio térmico
- Camara de video CCD
- Camara termostática
- Bomba de circulación
- Densímetro
- Compresor de Gas

Fluidos usados:

- n- decano
- n- tetradecano
- Vapor Saturado
- Agua Destilada

Sólo había un estudio relacionado con la medición de la tensión interfacial de sistemas de aceite ligero (n-decano y n-tetradecano) /vapor. Huygens, et al. 1995 midieron las tensiones interfaciales entre el n-decano, el n-tetradecano, las mezclas (60-40 % en peso) de n-decano y n-tetradecano y el vapor de saturación, utilizando técnicas de procesamiento de imágenes en las condiciones de temperatura (que van de 100°C a 135°C en intervalos de 5°C) y de presión de

saturación. En primer lugar, el experimento se realizó con una temperatura creciente, y, en segundo lugar, se llevó a cabo con una temperatura decreciente. Sin embargo, en su estudio no se explicaron claramente los mecanismos y procedimientos de generación de vapor. Observaron que la tensión interfacial de los sistemas de aceite/vapor tiende a disminuir con el aumento de la temperatura en condiciones de presión de saturación.³⁶

La primera serie de tres experimentos consistió en medir el TIF del agua frente al n-decano, el n-tetradecano y una mezcla de los dos aceites al 60-40% en peso. Se utilizó agua bidestilada, n-decano con una pureza > 95 % y n-tetradecano con una pureza del 99 %.

La segunda serie de experimentos son las mediciones de los TIF del n-decano, el n-tetradecano y la mezcla de los dos aceites frente al vapor saturado. De nuevo, se utilizó agua bidestilada y los aceites mencionados.

En primer lugar, se ha calculado todas las TIF mediante el método del plano seleccionado. La relación de diámetros necesaria para este método se determinó directamente a partir de la pantalla de vídeo, tras corregir la distorsión del objetivo y de la cámara. En este caso no se aplicó ningún tratamiento de la imagen.

La figura 4.6 muestra los resultados de los experimentos aceite-agua y la figura 4.7 los resultados de los experimentos aceite-vapor. Todos los experimentos se llevaron a cabo a la presión de saturación, que varió de 1 bar a 100°C a 4 bar a 135°C. Nuestro valor de 52,4 mN/m para el n-decano-agua a 100°C es significativamente más alto que el valor de 41 mN/m informado por Jennings [37]. Esta diferencia puede atribuirse al error sistemático del método del plano seleccionado, como se discute más adelante, y a una diferencia de pureza. En las Fig. 4.6 y 4.7 podemos observar que el TIF tanto del sistema aceite-vapor como del sistema aceite-agua tiende a disminuir con el aumento de la temperatura.

Figura 5.6

Tensión Interfacial del sistema aceite-agua

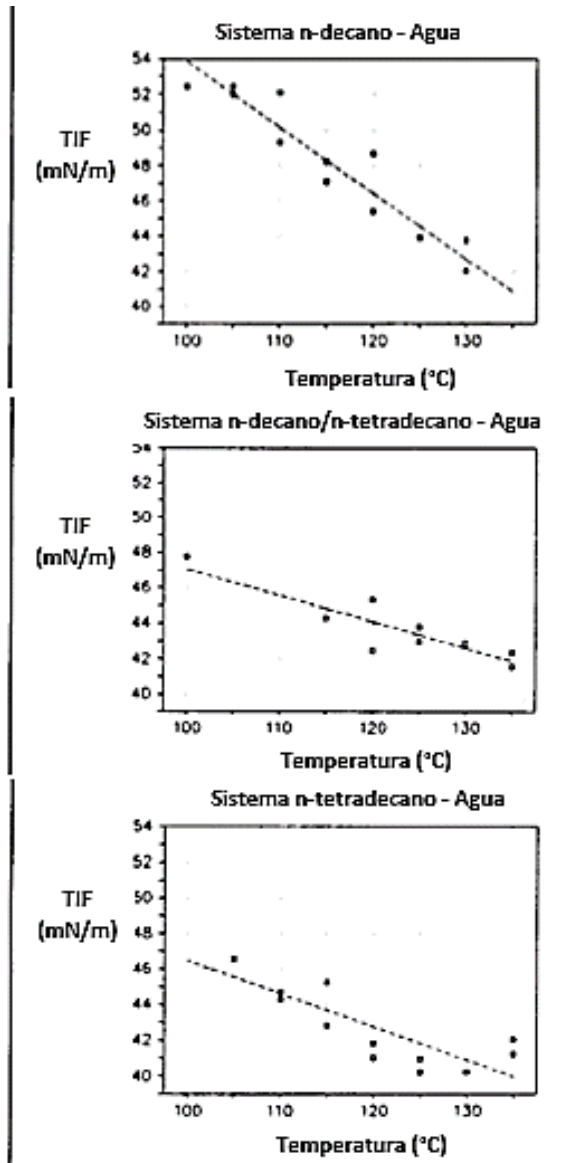
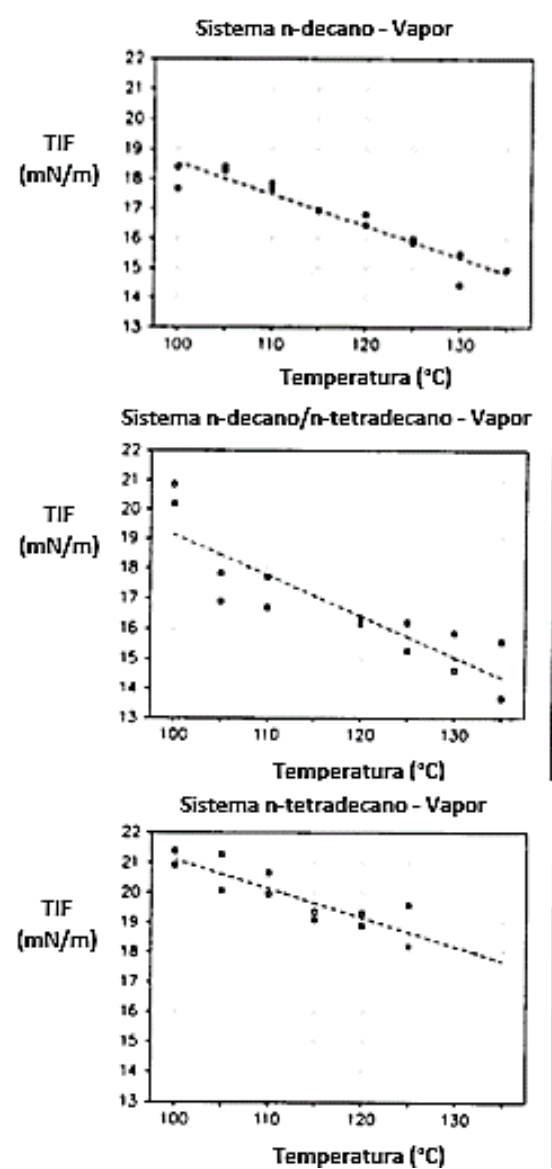


Figura 5.7

Tensión Interfacial del sistema aceite-vapor



Adapatado de: Huygens, R. J. M., Boersma, D. M., Ronde, H., & Hagoort, J. (1995). Interfacial Tension Measurement of Oil-Water-Steam Systems Using Image Processing Techniques. SPE Advanced Technology Series, 3(01), 129–138. <https://doi.org/10.2118/24169-pa>

Se seleccionó el experimento de n-tetradecano para el cálculo de la TIF con tres métodos distintos. Esta selección se basó en la calidad de la imagen. Los tres métodos para

comparar son: 1) Método de Huh&Reed.³⁸ 2) Método de Rotenberg³² y 3) Método propio de este artículo Huygens.³⁵ Para poder utilizar estos 3 métodos, es necesario un mayor procesamiento de imagen, este procedimiento consta de una captura por video digitalizada el cual se explica en Huygens. La figura 4.8 muestra la comparación entre los tres métodos y el método del plano seleccionado (aplicado sin procesamiento de la imagen) para el sistema aceite-agua y la figura 4.9 para el sistema aceite-vapor. Lo que destaca en las figuras 4.8 y 4.9 es que los resultados de los tres métodos difieren sistemáticamente de los del plano seleccionado. Por lo tanto, concluimos que la diferencia sistémica está causada por el procedimiento de procesamiento. Esto se confirma con la validación mencionada anteriormente.

El método desarrollado por Rotenberg et al. parece dar los mejores resultados en lo que se refiere a la dispersión de los puntos, La ventaja del método es que de 15 a 20 puntos son suficientes para una buena precisión, El inconveniente es el largo tiempo de cálculo. Las figuras. 4.8 y 4.9 muestran que la dispersión del método de Huh y Reed es casi igual a la dispersión del método del plano seleccionado. El mayor inconveniente de este método es la influencia de los valores iniciales y el largo tiempo de cálculo.

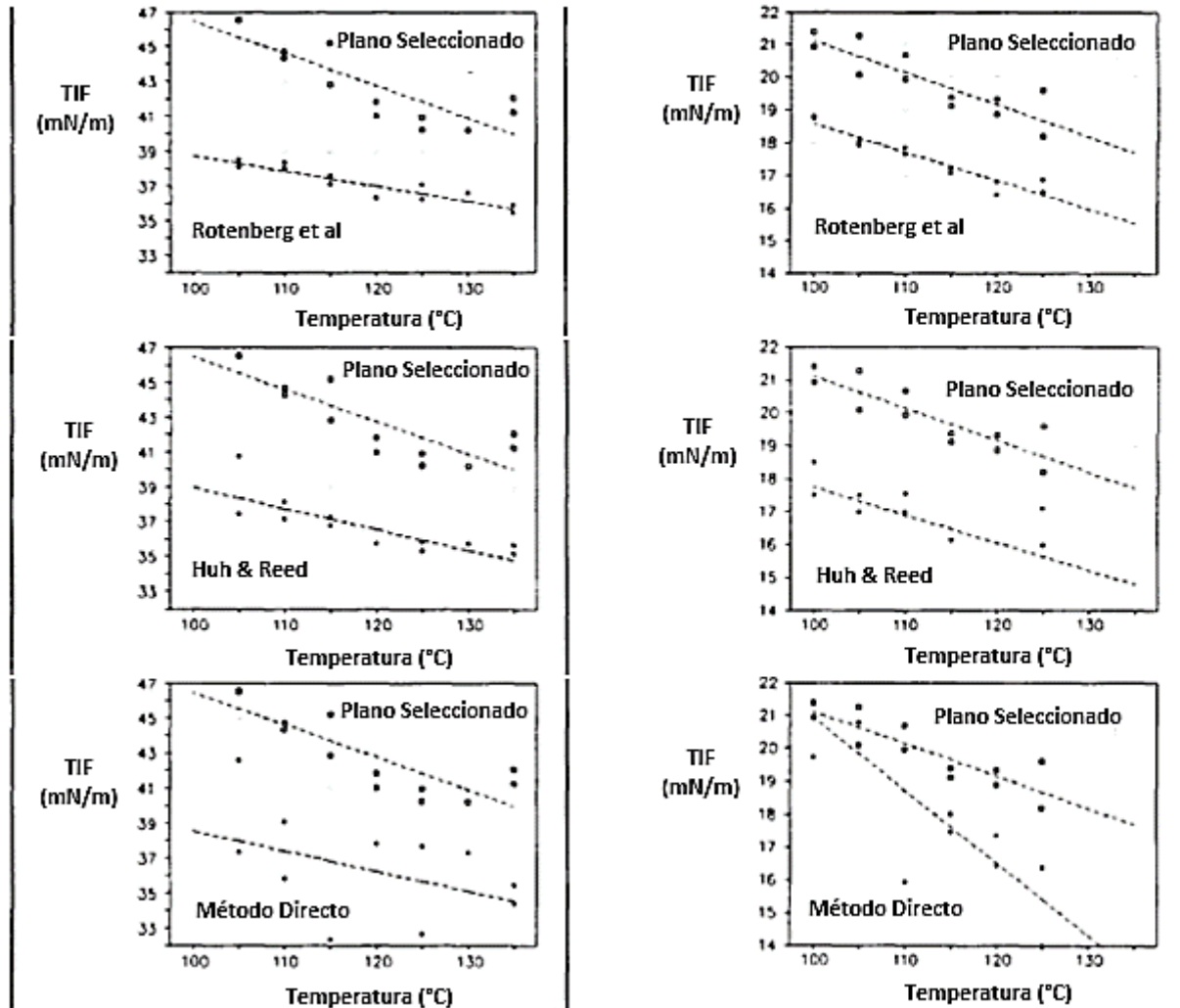
El método directo no tiene el inconveniente de un largo tiempo de cálculo. Se probó el método con una curva Laplaciana generada matemáticamente y los resultados fueron excelentes, lo que contrasta con los valores experimentales, mostrados en las Fig. 4.8 y 4.9. Aparentemente, el resultado depende en gran medida de la calidad de los datos experimentales, donde la sensibilidad se localiza en el cálculo de ds/de , El aumento de la resolución del vídeo y del equipo de procesamiento de imágenes mejoraría el rendimiento del método directo. El hecho de que se pueda utilizar una parte del contorno de la gota, así como el perfil completo, es una gran ventaja.

Figura 5.8

Comparación de Métodos para el sistema n-tetradecano-agua

Figura 5.9

Comparación de Métodos para el sistema n-tetradecano-vapor



Adaptado de: Huygens, R. J. M., Boersma, D. M., Ronde, H., & Hagoort, J. (1995). Interfacial Tension Measurement of Oil-Water-Steam Systems Using Image Processing Techniques. SPE Advanced Technology Series, 3(01), 129–138. <https://doi.org/10.2118/24169-pa>

A partir de los resultados experimentales, los cálculos del coeficiente de dispersión y las correlaciones TIF, podemos extraer las siguientes conclusiones:

- El procesamiento de imágenes mejora considerablemente la calidad de las mediciones de las gotas colgantes.
- El nuevo método de cálculo directo requiere menos tiempo que los métodos existentes, pero depende en gran medida de la precisión de los datos experimentales.

- Para determinar las características de propagación de los sistemas de aceite-agua-vapor, es de suma importancia realizar mediciones precisas del TIF. Según nuestras mediciones, el n-tetradecano se extiende sobre el agua en presencia de vapor en el rango de temperaturas investigado.

El caso de aplicación anterior trató de mediciones de la TIF para hidrocarburos ligeros mediante la Gota Pendiente. Se expusieron 3 métodos de distintos autores y se correlacionaron. Este caso fue tomado de Huygens et. al (1995) y se encuentra referenciado en la sección Referencias Bibliográficas [35].

6. Análisis de Impacto

En los yacimientos petrolíferos maduros, la relación entre el petróleo, el agua y la distribución del petróleo residual es cada vez más compleja y la producción de petróleo disminuye gradualmente. El estudio de la tensión interfacial es de gran importancia ya que permite conocer mejor el yacimiento en cuanto al contacto de los fluidos y la preferencia de estos a mojar la roca, así como la facilidad y/o dificultad que se presente en el movimiento de los fluidos hacia superficie según su composición, presión y temperatura del yacimiento, punto en el cual el estudio de la tensión interfacial brinda conocimiento y posibles soluciones eficientes.

Unas TIF elevadas provocan una escasa eficacia de barrido, una movilización limitada de las gotas y una baja eficacia de recuperación de petróleo. Las tasas de recuperación de petróleo pueden mejorarse reduciendo las TIF entre las fases oleo y acuosa del yacimiento, con lo que se reduce la caída de presión necesaria para movilizar el petróleo. Se han aplicado varias técnicas, como la inyección de gas, la inyección de vapor y los procesos de inyección química.³⁹

6.1. En Surfactantes

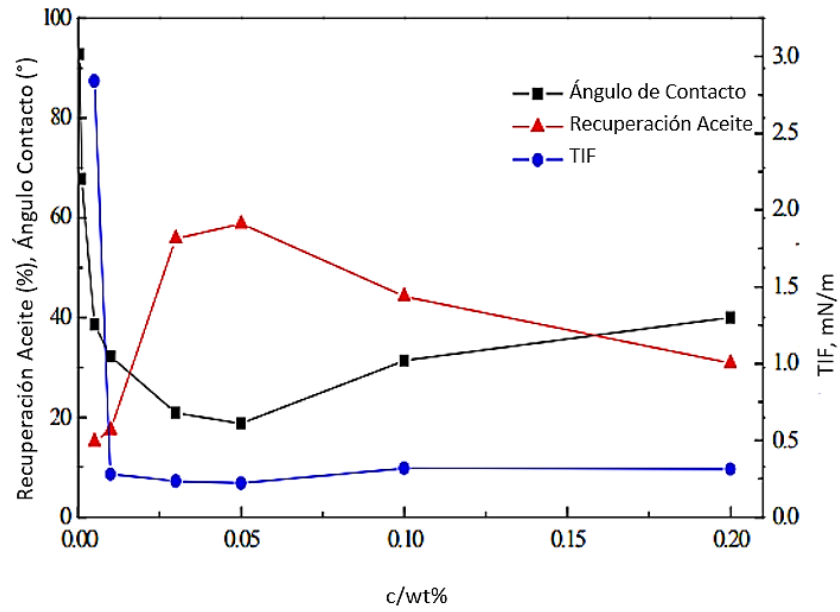
Una de las mayores aplicaciones en el estudio de la tensión interfacial es el uso de surfactantes, es bien sabido que los dos principales mecanismos de EOR de los surfactantes son la reducción de la tensión interfacial agua-petróleo (TIF) y la alteración de la mojabilidad de la superficie de la roca, ambos mecanismos se han estudiado intensamente por separado. Zhao⁴⁰ estudió el efecto del número capilar en la saturación de petróleo residual y demostró que la tensión interfacial debe ser inferior a $10^{-2}\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para mejorar significativamente la recuperación de petróleo. En consecuencia, tanto la inundación con tensioactivos como la inundación con tensioactivos/polímeros requieren que la tensión interfacial entre el petróleo y el agua sea inferior a $10^{-2}\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$

Por lo general, la determinación de valores fiables de TIF de forma robusta es un reto, principalmente debido a los efectos del tiempo en el TIF y a los efectos de la naturaleza multicomponente del surfactante, el petróleo y la salmuera. Así, para una composición química dada durante la inyección, es difícil o imposible determinar un único valor de TIF que represente plenamente la dinámica de la recuperación EOR, porque la composición cambia durante el flujo y las interacciones con el petróleo y la roca. Además, en la mayoría de los métodos sintéticos industriales, los surfactantes comerciales resultantes son mezclas de numerosos componentes.

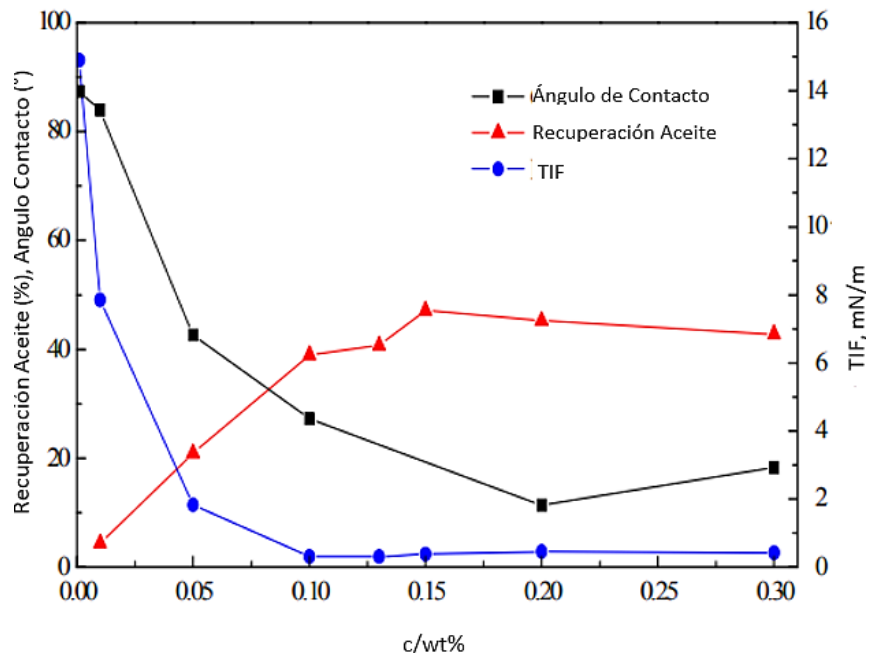
Existe un interés por el efecto conjunto de la reducción del TIF y la alteración de la mojabilidad en la recuperación del petróleo. Babadagli⁴¹ llegó a la conclusión de que las soluciones de surfactantes en los experimentos de recuperación de petróleo por imbibición espontánea podían tanto cambiar la TIF como alterar la mojabilidad de la roca. Bi informó de que la máxima recuperación de petróleo se producía cuando el ángulo de contacto era mínimo y la tensión interfacial no era ultra baja con el sistema SDBS-dodecano-caolín. Sheng demostró que la alteración de la humectabilidad desempeña un papel importante sólo cuando la TIF es alta, y en el proceso de imbibición temprana; mientras que la TIF desempeña un papel muy importante durante todo el proceso de imbibición del surfactante a pesar del efecto de la alteración de la mojabilidad.³⁹

Figura 6.1

TIF, Angulo de Contacto y Recuperación de Aceite para 2 Diferentes Surfactantes.



(a) SDS (aniónico)



(b) GD70 (no iónico)

Adaptado de: Qi, Z. Y., Wang, Y. F., & Xu, X. L. (2013). Effects of Interfacial Tension Reduction and Wettability Alteration on Oil Recovery by Surfactant Imbibition. *Advanced Materials Research*, 868, 664–668.

Los resultados de la figura 5.1(a) y (b) muestran que, para cada surfactante, la TIF se redujo al principio y se mantuvo constante al final, pero el ángulo de contacto tuvo un valor mínimo con el aumento de la concentración de las soluciones de tensioactivos. Los tensioactivos aniónicos (SDS) y no iónicos (GD70) se adsorben en la superficie de cuarzo humedecida con aceite a partir de una solución acuosa bajo la acción de la fuerza de Van der Waals y el enlace hidrofóbico, etc.

6.2. En Nanopartículas

Las técnicas basadas en nanopartículas (NPs) han demostrado ser muy prometedoras en todos los campos de la ciencia y la industria. La inundación con nanofluidos, en sustitución de la inundación con agua, se ha sugerido como una aplicación aplicable para la recuperación mejorada de petróleo (EOR). Sin embargo, la presencia posterior de estas NPs y sus posibles agregaciones en los medios porosos puede intensificar drásticamente la complejidad de los proyectos posteriores de almacenamiento de CO₂ en el yacimiento de hidrocarburos agotado. Normalmente, el CO₂ de los principales emisores se inyecta en el yacimiento de petróleo de baja productividad para su almacenamiento y recuperación incremental de petróleo, como última etapa de EOR⁴².x

Independientemente de los efectos de la presión del CO₂, la temperatura y la concentración de sal en la TIF del sistema CO₂/nanofluido, las NPs han mostrado un efecto limitado en la reducción de la TIF. Notablemente, el aumento de la concentración de NPs (de 0,01 a 0,05% en peso) puede reducir notablemente reducir la TIF del sistema CO₂-nanofluido.

Sin embargo, no se observó una mayor reducción de los valores de TIF cuando la carga de NPs era $\geq 0,05$ wt%. La salinidad, por otra parte, mostró un impacto dramático en el TIF y también en la capacidad de las NPs para reducir el TIF. Los resultados mostraron que el TIF aumenta con la

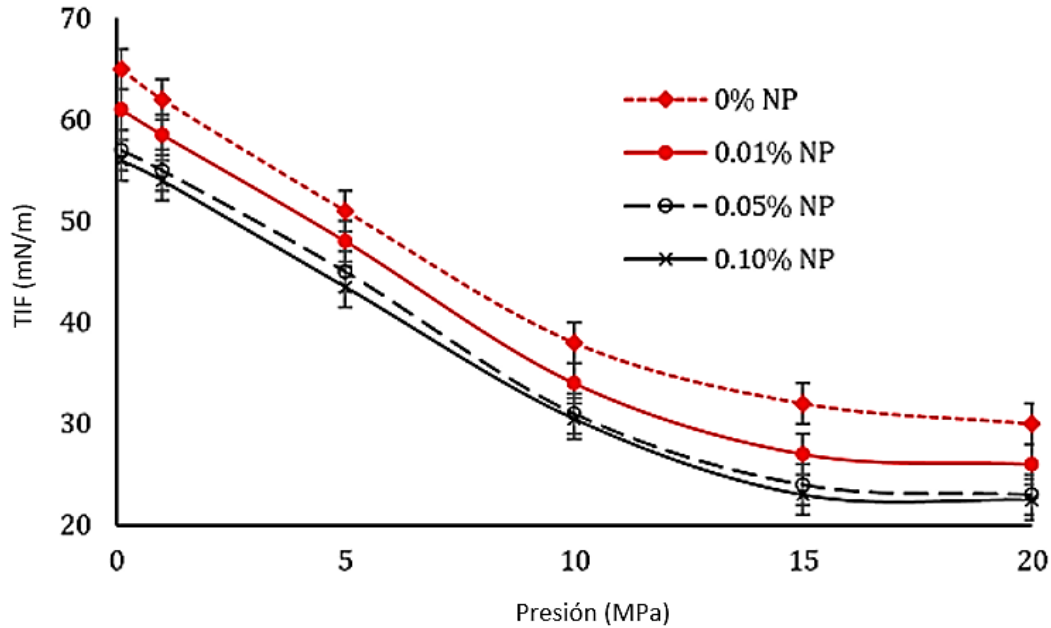
salinidad, especialmente a presiones relativamente bajas (≤ 5 MPa). Además, el aumento de la salinidad puede eliminar el efecto de las NPs en el TIF.

Las propiedades interfaciales de los sistemas sólido/fluido y fluido/fluido, sin embargo, han recibido la mayor atención para la fabricación de NPs. Varios estudios han abordado la influencia de la inyección de nanofluidos en la tensión interfacial y la alteración de la mojabilidad en formaciones de arenisca y caliza. Zargartalebi et al. (2015) investigaron la influencia de la sílice (NPs) en combinación con el surfactante aniónico en la TIF y la recuperación de petróleo de muestras de arenisca. Las mediciones de TIF mostraron un comportamiento inconsistente para diferentes concentraciones de surfactante y partículas debido al efecto de las NPs en la adsorción de surfactante de las superficies sólidas. Al-Anssari et al. (2017f) investigaron el efecto de las NPs de sílice solas y en combinación con surfactantes catiónicos o aniónicos en la TIF del sistema aceite/fase acuosa. Sus resultados revelaron que una cantidad traza de NPs solas puede reducir apreciablemente la TIF del sistema decano/fase acuosa; sin embargo, no se puede registrar un efecto más significativo con una carga mayor de NPs.⁴³

- Influencia de la Presión y concentración de NP

Figura 6.2

El Efecto de la Presión en la TIF del Nanofluido de CO₂ a Diferentes Cargas de NPs y Temperatura constante (343 K).



Adaptado de: Al-Ansari, S., Arain, Z. U. A., Barifcani, A., Keshavarz, A., Ali, M., & Iglauer, S. (2018). Influence of Pressure and Temperature on CO₂-Nanofluid Interfacial Tension: Implication for Enhanced Oil Recovery and Carbon Geosequestration. *Day 2 Tue, November 13, 2018*. <https://doi.org/10.2118/192964-ms>

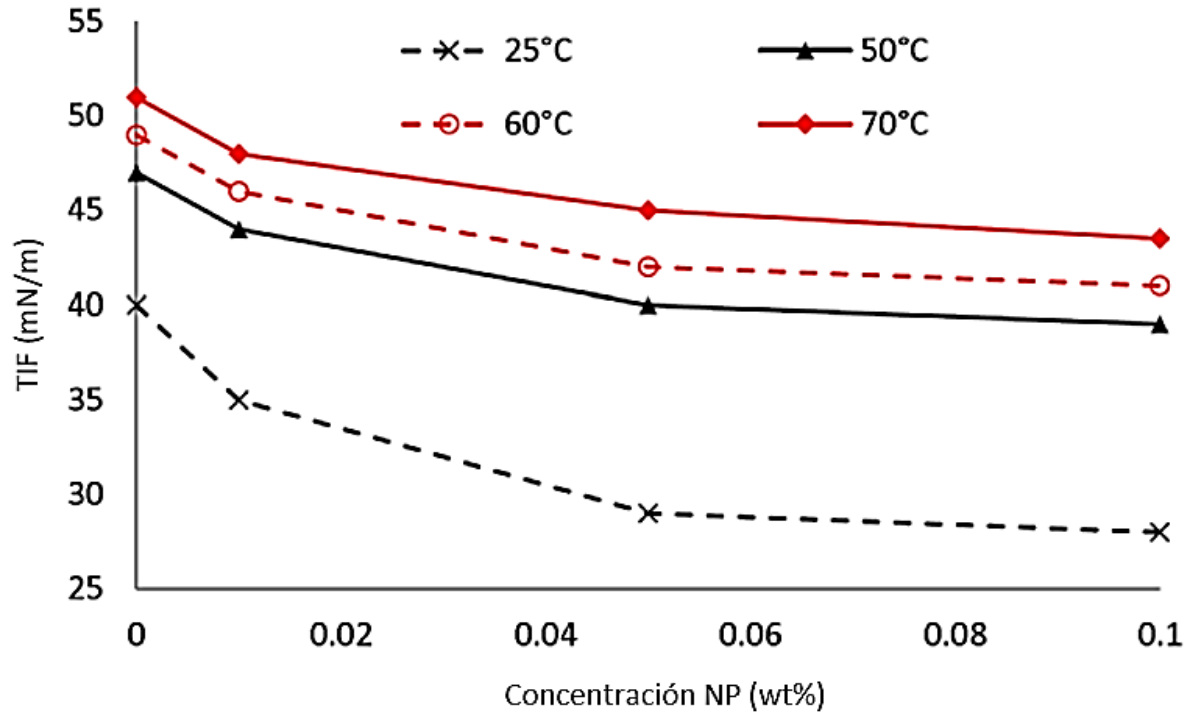
La figura 5.2 revela que la tendencia de reducción de la TIF para el sistema de nanofluidos de CO₂ con el aumento de las presiones es similar a la del sistema de CO₂-DI agua (0 wt% NP). Sin embargo, los valores de TIF disminuyen a medida que aumentan las concentraciones de NP. Por ejemplo, el aumento de la concentración de NP hasta alcanzar el 0,05 % en peso puede aumentar significativamente la reducción de la TIF en un 10 % en condiciones ambientales y en un 12 % a 20 MPa

- **Efecto de la temperatura**

La temperatura tiene un efecto menos significativo en el IFT de CO₂/salmuera, en comparación con la presión (Xing et al. 2013, Sarmadivaleh et al. 2015)⁴⁴. El IFT aumenta con la temperatura en todas las presiones. Además, el aumento de la temperatura puede manipular la influencia del NP en el IFT del sistema aceite/agua (Al-Ansari et al. 2017f)⁴³.

Figura 6.3

Influencia de la temperatura y la concentración de NPs en el TIF de CO₂/agua a presión constante de CO₂ (5 MPa).



Adaptado de: Al-Ansari, S., Arain, Z. U. A., Barifcani, A., Keshavarz, A., Ali, M., & Iglauer, S. (2018). Influence of Pressure and Temperature on CO₂-Nanofluid Interfacial Tension: Implication for Enhanced Oil Recovery and Carbon Geosequestration. *Day 2 Tue, November 13, 2018*. <https://doi.org/10.2118/192964-ms>

La Figura 5.3 proporciona las isotermas TIF del CO₂/agua a cuatro temperaturas diferentes con el aumento de la concentración de NP. Para el sistema sin NP (0 wt% NP), los resultados son consistentes con los datos de la literatura (Sarmadivaleh et al. 2015, Arif et al. 2016). Para las diferentes concentraciones de NP, de nuevo la existencia de NPs reduce la TIF particularmente en las concentraciones más bajas de NPs (0,01 wt% NP). Asimismo, se observó una menor influencia de las NPs de sílice a mayores concentraciones de NP (por ejemplo, $\geq 0,01$ wt%). Normalmente, el aumento de la temperatura incrementa la energía cinética de las NP en la fase líquida, lo que conduce a una mayor tasa de colisión entre las partículas (Metin et al. 2012).

Esta alta tasa de colisión aumenta la tasa de agregación de las NPs, lo que da lugar a agregados más grandes en el fluido a granel, lejos de la interfaz⁴².

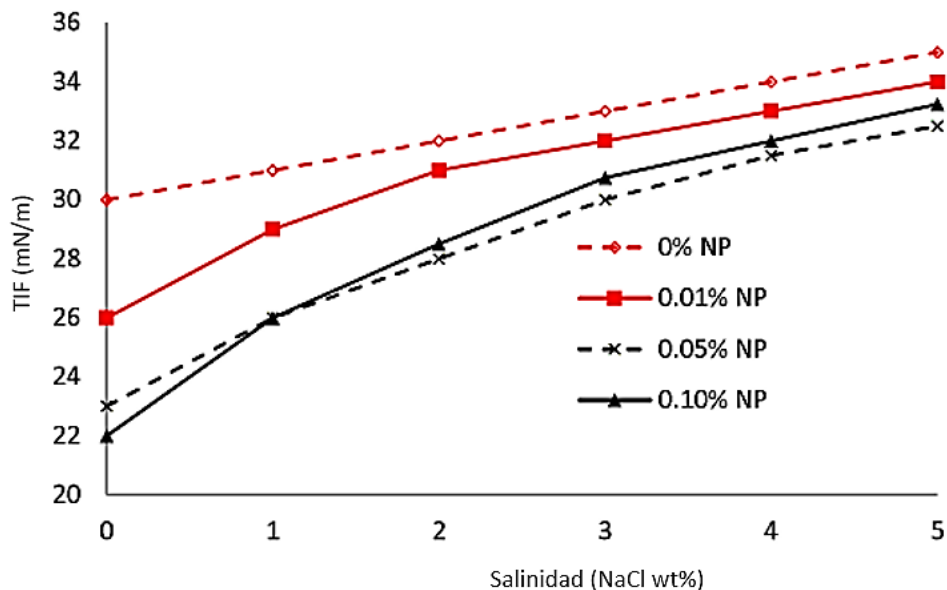
- **Influencia de la Salinidad y NPs sobre la TIF**

Considerando el papel vital de la salinidad en las propiedades interfaciales en los medios porosos y teniendo en cuenta el drástico impacto de la salinidad en los nanofluidos en condiciones ambientales y de depósito, se examinó la influencia de la salinidad (por ejemplo, NaCl wt%) en la tensión interfacial del sistema CO₂/agua en condiciones de geoalmacenamiento de CO₂.

Como se ilustra en la figura 5.4, la TIF aumenta con la salinidad y disminuye notablemente con la presencia de NPs. La tendencia de la reducción de la TIF con el aumento de la salinidad fue lineal para la salmuera con 0 wt% de NP, lo que coincide con los datos reportados en la literatura (Li et al. 2012)⁴⁵.

Figura 6.4

TIF del sistema CO₂/acuoso en función de la concentración de sal (wt% NaCl) y la concentración de NP (wt% SiO₂) a 20 MPa y (343 K).



Fuente: Al-Anssari, S., Arain, Z. U. A., Barifcani, A., Keshavarz, A., Ali, M., & Iglauer, S. (2018). Influence of Pressure and Temperature on CO₂-Nanofluid Interfacial Tension: Implication for Enhanced Oil Recovery and Carbon Geosequestration. *Day 2 Tue, November 13, 2018*. <https://doi.org/10.2118/192964-ms>

En general, la TIF aumentó con la temperatura y la salinidad y se redujo al aumentar la presión. La adición de NPs, especialmente a bajas concentraciones de NPs (> 0,25 wt%), afectó dramáticamente la TIF de CO₂/agua en todas las condiciones probadas. Sin embargo, el efecto de las NPs fue significativamente menor a altas concentraciones de NPs. Además, el tamaño inicial de las NPs, antes de la formulación de los nanofluidos, no mostró una influencia significativa en la TIF, generalmente porque todas las NPs tienden a aglomerarse en agregados significativamente mayores una vez que entran en contacto con el agua (Metin et al. 2012, Al Anssari et al. 2017a).

7. Análisis Instrumental

En este capítulo se hablará acerca de los diferentes equipos comerciales para la medición de la tensión interfacial (tensiómetros) sus características, ventajas, método de prueba por el cual trabaja, así como los proveedores y contacto de estos.

7.1. Descripción De Equipos Sinterface Company

La compañía Sinterface, empresa alemana, en su catálogo de tensiómetros comerciales, nos enseña 3 tipos de equipos los cuales trabajan bajo el método gota pendiente y sésil para dos de ellos y el faltante bajo el método placa de wilhelmy.

7.1.1. *Tensiómetro PAT1 Análisis de Perfil*

El principio se basa en el análisis del perfil de las gotas colgantes y sésiles o de las burbujas flotantes y cautivas. Es muy adecuado para determinar el ángulo de contacto de los líquidos sobre superficies sólidas.

- Características de la Medición
 - ✓ Tensión superficial e interfacial de los líquidos
 - ✓ Ángulo de contacto según el método de la gota sésil

- Características del Software
 - ✓ Cálculo en línea de la tensión interfacial/ángulo de contacto
 - ✓ Experimentos de relajación transitoria
 - ✓ Cálculo de los parámetros reológicos de dilatación a partir de las mediciones de relajación mediante el análisis de Fourier

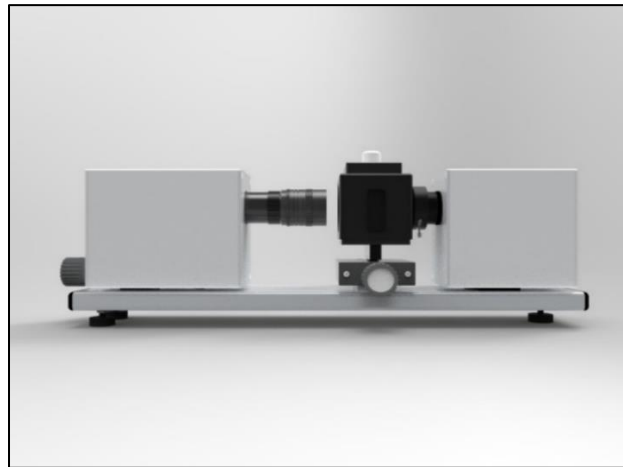
- Hardware
 - ✓ Plataforma básica en la que se montan todas las piezas de forma segura
 - ✓ Eje manual x/y
 - ✓ Jeringa para la formación manual de gotas/burbujas
 - ✓ Chaqueta con termostato para el baño de circulación externa
 - ✓ Cámara industrial USB con objetivos fijos (no se necesita capturador de imágenes)
 - ✓ Iluminación LED con intensidad regulable de forma continua

- Algunas Especificaciones Técnicas
 - ✓ Rango de Tensión Superficial e Interfacial: 10 a 2000 mN/m Resolución: ± 0.05 mN/m
 - ✓ Rango de Medicion del Angulo de Contacto: 5° a 175° Precision: $\pm 3^\circ$

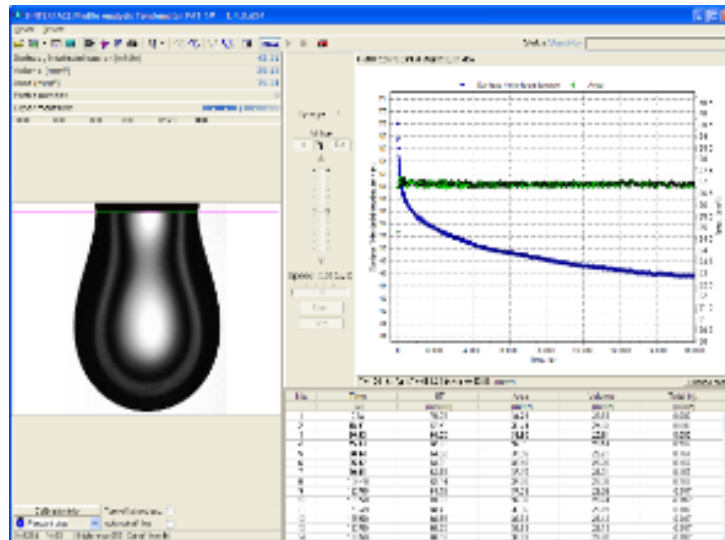
- ✓ Opciones de Medición: gota colgante, burbuja flotante, gota sésil tensión superficial / interfacial, elasticidad de dilatación, ángulo de contacto, energía libre superficial.
- ✓ Óptico: Objetivos fijos manuales
- ✓ Cámara: Industrial CMOS-camera: max. resolución 1280 x 960 pixels USB, distorsión óptica: < 0.05 %
- ✓ Iluminación: LED, intensidad de luz controlada manualmente
- ✓ Software: OS Windows 7, 8, 8.1 o 10
- ✓ Interfaz: USB

Figura 7.1

Tensiómetro PAT1 de Análisis de Perfil



Fuente: página web del proveedor, Sinterface., www.sinterface.com

Figura 7.2*Diseño de Gota Mediante Software*

Fuente: página web del proveedor, Sinterface., www.sinterface.com

7.1.2. Tensiómetro PATIM Análisis de Perfil

Este método de tensiometría se remonta a la metodología denominada ADSA, que fue desarrollada por Neumann y su equipo después de que se dispusiera de la moderna técnica de vídeo y de que los ordenadores fueran lo suficientemente potentes como para gestionar grandes trabajos computacionales en un tiempo razonable. Ahora, este método para determinar la tensión superficial e interfacial a partir del perfil de las gotas colgantes y sésiles es la técnica más utilizada y existen varios instrumentos comerciales en el mercado. Debido a su arquitectura modular, su diseño compacto y su software altamente preciso y eficiente es uno de los mejores instrumentos de este tipo a nivel mundial. Muy adecuado para determinar el ángulo de contacto de los líquidos sobre la superficie sólida.

- Partes Instrumentales:
 - ✓ Plataforma básica sobre la que se montan todas las piezas de forma segura
 - ✓ Eje manual x/y/z
 - ✓ Sistema automático de dosificación precisa controlado por ordenador

- ✓ Celda de medición controlada por temperatura ajustable mecánicamente (rango de temperatura de 10 a 100 °C)
- ✓ Cámara CMOS industrial IEEE1394A-FireWire con objetivos fijos
- ✓ Iluminación LED con intensidad ajustable de forma continua

- Características de la Medición
 - ✓ Tensión superficial e interfacial de líquidos
 - ✓ Ángulo de contacto estático y dinámico según el método de la gota sésil
 - ✓ Determinación de la energía libre superficial
 - ✓ Estudios reológicos de superficie para medir la elasticidad y la viscosidad de dilatación
 - ✓ Mediciones de presión capilar para sistemas líquido-líquido iso-densos (módulo opcional DPA-1M)
 - ✓ Estudios reológicos de superficie a mayor frecuencia (módulo opcional ODBA-1M)
 - ✓ Interacciones directas gota-gota, burbuja-burbuja y gota-burbuja (módulo opcional DBMM-1M)

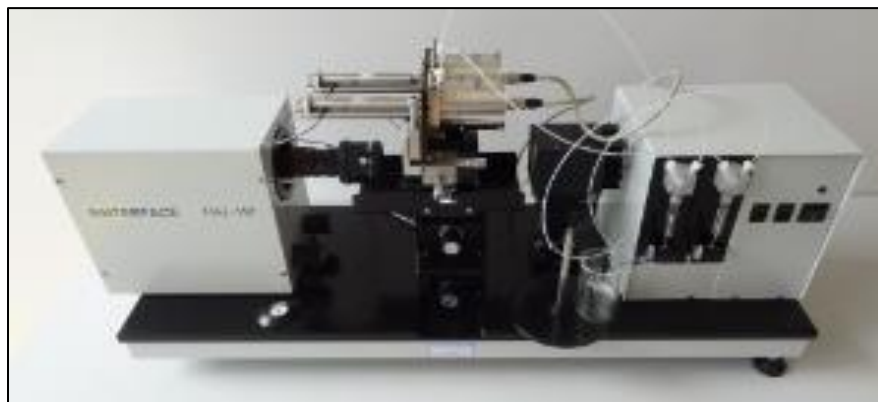
- Principales características del software
 - ✓ Cálculo en línea de la tensión interfacial/ángulo de contacto
 - ✓ Bucle de control muy preciso para mantener constante el volumen o el área de la gota o la burbuja
 - ✓ Oscilaciones suaves con el sistema de dosificación
 - ✓ Experimentos de relajación armónica y transitoria
 - ✓ Cálculo de los parámetros reológicos de dilatación a partir de las mediciones de relajación mediante el análisis de Fourier
 - ✓ Cálculo de la energía libre superficial de los sólidos (diferentes métodos)

- Algunas Especificaciones Técnicas
 - ✓ Rango de Tensión Superficial e Interfacial: 1 a 2000 mN/m, Resolución: ± 0.01 mN/m.
 - ✓ Rango de Medicion del Angulo de Contacto: 2° a 178° Precision: $\pm 0.3^\circ$

- ✓ Opciones de Medicion: control automático del volumen/área de la gota colgante, burbuja flotante, gota sésil tensión superficial / interfacial, elasticidad y viscosidad de dilatación, ángulo de contacto, energía libre superficial.
- ✓ Métodos de medición adicionales: módulo de presión de caída DPA-1M, módulo de oscilación de burbujas de gota ODBA-1M, micromanipulador de burbujas de caída DBMM-1M.
- ✓ Optico: objetivos manuales fijos o con zoom
- ✓ Camara: Cámara industrial CMOS: resolución 1280 x 1024 píxeles IEEE1394A - FireWire, distorsión óptica < 0.05 % cámara de alta velocidad opcional.
- ✓ Ejes: eje x manual, eje y manual, eje z manual
- ✓ Iluminación: LED, intensidad de luz controlada por software.
- ✓ Software: Windows
- ✓ Accesorios Extra: celda con temperatura controlada ajustable, sistema de dosificación adicional controlado automáticamente (hasta 4 sistemas) doble capilar coaxial para el intercambio de gotas, celda de intercambio de líquidos, unidad de control piezoeléctrico, celda de ángulo de contacto especial, celdas de alta temperatura.

Figura 7.3

Tensiómetro PATIM de Análisis de Perfil



Fuente: página web del proveedor, Sinterface., www.sinterface.com

7.1.3. *Tensiómetro de plato/anillo STA*

La tensiometría de anillo y de placa pertenecen a los métodos clásicos para medir la tensión superficial de los líquidos. Debido a los problemas de humectación, su uso para interfaces líquido/líquido requiere mucho cuidado. El principio de este tipo de tensiometría consiste en determinar el peso de un menisco líquido formado en un cuerpo sólido en contacto con el líquido. Lo más frecuente es que se utilicen anillos de un alambre de platino más bien fino o placas de platino o de papel. Es posible un control de la temperatura para la medición, sin embargo, el rango es bastante estrecho debido al acceso requerido para la medición del peso sensible. Se basa en una microbalanza electrónica estándar, que puede utilizarse también para las mediciones rutinarias de peso.

- ✓ Están disponibles tanto la versión manual como la automática.
- ✓ También se puede medir la densidad de un líquido mediante la inmersión de un cuerpo de volumen conocido.
- ✓ Control de la temperatura para la medición

- El instrumento permite realizar las siguientes mediciones
 - ✓ Tensión superficial de los líquidos
 - ✓ Método del anillo y la placa
 - ✓ Determinación de la densidad con un cuerpo de inmersión
 - ✓ Factores de corrección según Harkins y Jordan
 - ✓ Mediciones del ángulo de contacto con la técnica de la placa de inmersión
 - ✓ Instrumento y software de fácil manejo
 - ✓ También disponible como instrumento manual
 - ✓ Uso con cualquier PC

- Algunas Especificaciones Técnicas
 - ✓ Rango de Tensión Superficial e Interfacial: 1 a 1000 mN/m
 - ✓ Reproducibilidad de los valores medidos: resolución: $\pm 0,1$ mN/m (con balanza $\pm 0,1$ mg)

- ✓ Rango de Tiempo: 1 s a 10 h
- ✓ Opciones de medición:
 - Método del anillo de Du Nouy: rutina estándar
 - Método de la placa de Wilhelmy: estándar (ángulo de contacto opcional)
 - Determinación de la densidad: para densidad del líquido $< 2 \text{ g/cm}^3$
- ✓ Rango de Medición del Angulo de Contacto: 10° a 170° Precisión: $\pm 0.3^\circ$
- ✓ Software: Windows
- ✓ Rango de Temperatura de Operación: $10^\circ - 50^\circ \text{ C}$
- ✓ Accesorios Extra: Placa Wilhelmy, cuerpo de inmersión para mediciones de densidad, célula de temperatura controlada.

Figura 7.4

Tensiómetro de Plato/Anillo STA



Fuente: página web del proveedor, Sinterface., www.sinterface.com

7.2. Detalles Equipo Lonroy Technology

Compañía China, fundada en el año 2020 con mercado principal en Asia

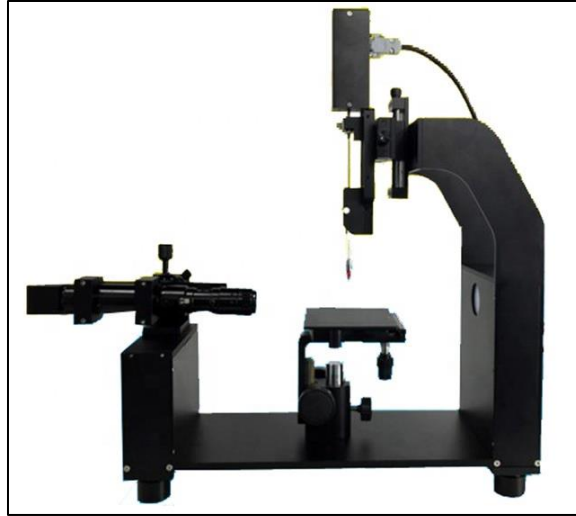
7.2.1. *Tensiómetro Análisis de Perfil Lonroy*

Instrumento de medición de ángulo de contacto estándar es utilizar el principio de imagen óptica, análisis de contorno de imagen para medir el ángulo de contacto de superficie, humectabilidad, tensión interfacial, energía superficial.

- Generalidades:
 - ✓ Medición de la tensión interfacial, la polaridad y los componentes de dispersión de varias superficies del líquido mediante el método de la gota;
 - ✓ Medición del ángulo delantero, el ángulo trasero, el ángulo de contacto, el ángulo de balanceo y el ángulo de contacto dinámico de los materiales en superficie sólida;
 - ✓ Investigación continua en tiempo real y registro de procesos de materiales de absorción, y análisis de curvas de cambios de ángulo de contacto con el tiempo;
- Características de la Medición
 - ✓ Tensión superficial e interfacial de los líquidos
 - ✓ Ángulo de contacto según el método de la gota sésil
- Especificaciones Técnicas
 - ✓ Fuente de Luz: LED denso puede ajustar la fuente de luz fría de grado industrial de tono azul
 - ✓ Inyector: 1000 de capacidad de jeringa de precisión dedicada
 - ✓ Camara: CDD, SONY importa chip industrial de alta velocidad con 25 cuadros/S y 130W píxeles
 - ✓ Microscopio de aumento variable continua de grado industrial hd de 0,7-4,5 veces
 - ✓ Rango de Medición Angulo de Contacto: 0° a 180° Precision: $\pm 0.1^\circ$
 - ✓ Precio: US\$ 4.500

Figura 7.5

Tensiómetro de Análisis de Perfil Lonroy



Fuente: Recurso Electrónico Disponible en [Alibaba.com/Analizador de superficie de prueba de tensión equipo gota de agua](https://www.alibaba.com/)

7.3. Descripción Tensiómetro Compañía KRUSS

Kruss, compañía alemana, basta experiencia en los procesos de ciencia de superficies. Tienen una gran cantidad de diferentes tensiómetros según el método experimental requerido. Ensamblan equipos de muy buena calidad, confiabilidad y precisión. Poseen convenios con universidades donde incluyen estudiantes para el avance tecnológico e investigativo de sus productos. Poseen también más de 3000 publicaciones científicas empleando sus instrumentos.

7.3.1. Tensiómetro de Análisis Perfil DSA100E KRUSS

La versión Expert de la solución del sistema DSA100 Drop Shape Analyzer permite analizar de forma exhaustiva sólidos y líquidos en procesos de humectación y recubrimiento. El alto grado de automatización con procedimientos fácilmente programables permite obtener resultados de ángulo de contacto y tensión superficial independientes del usuario, lo que resulta ideal para su uso en el control de calidad. Sin embargo, el DSA100E posee versatilidad en el control de las condiciones térmicas, su opción de multidosificación con hasta ocho líquidos de prueba y sus herramientas científicas para analizar el contacto sólido/líquido.

- Modelos de software disponibles
 - ✓ Angulo de contacto
 - ✓ Energía libre superficial de los sólidos
 - ✓ Tensión interfacial y superficial de los líquidos
 - ✓ Análisis de adherencia
 - ✓ Control remoto API
- Especificaciones:
 - ✓ Rango de Medición de Temperatura: -50° a 400°C Precisión: 0.1°C
Exactitud: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ at 0°C a $\pm 0.8^{\circ}\text{C}$ at 400°C
 - ✓ Equipo Control Temperatura: etapa de muestra con control de temperatura, cámara, cubeta.
 - ✓ Tipo Control de Temperatura: Líquido, eléctrico, peltier
 - ✓ Rango Medición Angulo de Contacto: 0° a 180° Precisión: 0.1° Basado en software
 - ✓ Rango Medición Tensión Interfacial: 0.01 a 2000 mN/m Basado en software siguiendo el modelo de Laplace
 - ✓ Medición TIF Estática y Dinámica
 - ✓ Cámara: Cámara CF04 Resolución: 1920x1200px 2300 fps
 - ✓ Iluminación: LED monocromático de alta potencia
 - ✓ Colocación de gotas: Controlado por software
 - ✓ Ejes: x, y, z: controlados por software

Figura 7.6

Tensiómetro de Análisis de Perfil DSA100E KRUSS



Tomado de: Recurso electrónico disponible directamente en la página Krüss <https://www.kruss-scientific.com/>

7.4. Comparación según especificaciones equipos propuestos

En la tabla 2 se representa un análisis comparativo según especificaciones de los diferentes equipos comerciales expuestos, el cual se presenta para un mejor análisis y elección del equipo que se adecua a las necesidades requeridas.

Tabla 2

Comparación Especificaciones de los 4 Tensiómetros Expuestos

Tensiómetro	Medición			Tensión Interfacial		Angulo de Contacto		Control Temperatura	
	Tensión Interfacial (Gota Colgante)	Angulo de Contacto (Gota Sésil)	Densidad	Rango TIF mN/m	Resolución mN/m	Rango Angulo contacto (°)	Precisión (°)	Rango (°C)	Precisión (°C)
Tensiómetro PAT1 SINTERFACE	SI	SI	SI	10 a 2000	0.05	5 a 175	3	NE	NE

Tensiómetro PAT1M SINTERFACE	SI	SI	SI	1 a 2000	0.01	2 a 178	0.3	10 a 100	NE
Tensiómetro LONROY	SI	SI	NE	NE	NE	0 a 180	0.1	NE	NE
Tensiómetro DSA100E KRUSS	SI	SI	SI	0.01 a 2000	0.01	0 a 180	0.1	-50 a 400	0.1

Tensiómetro	Cámara		Iluminación	Ejes		Origen
	Tipo	Resolución		x,y,z	Manual	
Tensiómetro PAT1 SINTERFACE	CMOS	1280x960 px	LED	x,y	SI	Alemania
Tensiómetro PAT1M SINTERFACE	CMOS	1280x1024 px	LED	x,y,z	SI	Alemania
Tensiómetro LONROY	CDD SONY	1300x960 px	LED	x,y,z	SI	China
Tensiómetro DSA100E KRUSS	CF04	1920x1200 px	LED	x,y,z	Automático	Alemania

Entre estos equipos presentados, se resalta que el tensiómetro de la compañía Kruss tiene unas mejores especificaciones en cuanto el rango de la medición de tensión interfacial y el control de la temperatura en comparación con las otras dos compañías. Esta mejora en la calidad del equipo, siendo un tensiómetro que analiza la forma de la gota, es muy importante ya que permite analizar un rango de tensión interfacial muy bajo que se asemeja a un sistema aceite-agua casi miscible.

En esta tabla se evidencian equipos con mejores características que otros, es parte de la persona/institución revisar las necesidades que se tienen para la mejor elección del equipo. Es válido resaltar que existen numerosos equipos comerciales de cada una de estas compañías adaptados a diferentes especificaciones y entre mayor sean las especificaciones, mayor será el precio comercial. En la tabla 3 se muestra el valor económico aproximado en el mercado de los equipos expuestos además del segundo equipo necesario para la prueba además del tensiómetro como lo es el computador.

Tabla 3

Costos Aproximados Comercialmente de los Equipos Expuestos

EQUIPO	EMPRESA	COSTO (USD)
Tensiómetro <i>PATIM</i>	SINTERFACE	25.000
Tensiómetro <i>DSA100E</i>	KRUSS	63.000
Computador Portátil	DELL	850
Computador Portátil	ASUS	900

En general, para realizar una práctica de laboratorio adecuada con los equipos propuestos, un balance general de costos ronda alrededor de los USD 26.000 para un tensiómetro Sinterface y USD 64.000 para el tensiómetro Kruss.

8. Conclusiones

Los métodos de gota sésil y gota pendiente son representativos para la medición de la tensión interfacial y ángulo de contacto debido a que la mayor parte de su éxito depende del equipo a utilizar (lente, cámara, software, celdas de temperatura y presión) y dado que el avance de la tecnología es exponencial, cada vez el equipo tendrá características más avanzadas y proporcionará mediciones más confiables.

En la medición de la tensión interfacial y ángulo de contacto mediante el análisis del perfil axisimétrico, las coordenadas cerca al cuello de la gota en una gota colgante y cerca a la interfaz solido-líquido para una gota sésil, son los puntos más representativos para el ajuste del modelo y que permiten realizar menos ejecuciones del método con mayor eficacia.

El método de la gota colgante es más adaptable para altas presiones y un amplio rango de temperaturas, mientras que el método de gota sésil se adapta mejor cuando el sistema depende en su mayoría de las fuerzas gravitacionales y cuando las tensiones a medir son menores, dado que esto genera descolgamiento en una gota colgante

En un sistema agua-aceite-roca Cuanto menor sea el ángulo de contacto del aceite medido a través de la fase acuosa, más fácilmente se desprende el aceite del grano de arena, lo que favorece el desplazamiento del aceite por impulso del agua de yacimiento o mediante técnicas de recuperación mejorada.

En la medición de la tensión interfacial estática, se requiere de un tiempo de envejecimiento de la gota dentro de la celda optica hasta que el valor de la tensión alcanza y se estabiliza en un punto determinado. La inyección de vapor en un sistema de aceite pesado/vapor disminuye la tensión interfacial cuando aumenta el tiempo de envejecimiento en el sistema.

Con el caso de estudio de crudo ligero, se realizaron 3 diferentes experimentos midiendo la tensión interfacial en sistemas aceite-vapor y aceite-agua. Lo que permitió concluir que, para un crudo ligero, la tensión interfacial de ambos sistemas disminuye cuando la temperatura aumenta.

El estudio de las fuerzas capilares que actúan en un yacimiento es de vital importancia para entender las propiedades de este y elegir el mejor método de recuperación a emplear, gracias a esto, se conoce que la variación de la tensión interfacial en un sistema hidrocarburo-agua-roca en favor del desplazamiento de los hidrocarburos es viable y posible mediante diferentes procesos como la inyección de vapor, de químicos y de fluidos inteligentes como se estudió en este proyecto.

9. Recomendaciones

Se recomienda realizar un procedimiento experimental en la Universidad, que represente la validez y necesidad de la aplicación de toda la revisión de la literatura realizada en este trabajo investigativo.

Se recomienda la adquisición de un equipo de análisis de gota (tensiómetro) para la realización y creación de una prueba de laboratorio para el estudio de las bases expuestas en este trabajo investigativo, el cual sea de acceso para los estudiantes de carrera de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander.

Dado que cada equipo tiene su propio procedimiento experimental, se recomienda realizar un protocolo específico para el equipo adquirido y la prueba de laboratorio a realizar, donde esté fundamentada la prueba y equipo específico usado dentro del laboratorio de la Universidad.

Referencias Bibliográficas

1. Adamson A. W. (1967). Physical Chemistry of surfaces, Interscience, 2^a Ed
2. Niño, A. F., & Ramos Torres, V. (2018). Evaluación Del Efecto De La Dureza Sobre La Tensión Interfacial De Sistemas Crudo-Agua Para Mezclas Binarias De Surfactantes En La Recuperación Mejorada De Hidrocarburos. 99.
3. Buitrago, S. M. M. (2009). Determinación De La Tensión Interfacial Agua – Decano Bajo Confinamiento Por Técnicas De Simulación Molecular. Universidad Nacional De Colombia - Sede Medellín Facultad De Minas.
4. Abhijit Y. Dandekar. (2013). Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties (second edition). Taylor & Francis Group, LLC.
5. Escobar, F. Fundamentos De Ingeniería De Yacimientos. Colombia: Editorial Universidad Surcolombiana; 2005
6. Cárdenas Acevedo, N., & Hernández Barajas, D. M. (2018). Efecto De Los Nanofluidos De Oxido De Grafeno Y Oxido De Silicio Sobre La Acción De Un Surfactante En La Mojabilidad Y Tensión Interfacial Para Recobro Mejorado Químico. Universidad Industrial De Santander. Facultad De Fisicoquímicas
7. Romero, G. P. B., & Velandia, L. A. J. (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. 60.
8. Sharma, M., & Shah, D, (1989). Chapter 10 Use Of Surfactants In Oil Recovery (Vol.17). (E. Donaldson, G. Chilingarian, % T. F. Yen. Edits) Elsevier.
9. Wang, W. And Gupta, A., Investigation Of The Effect Of Temperature And Pressure On Wettability Using Modified Pendant Drop Method, Society Of Petroleum Engineers SPE Paper

10. Mulyadi, H. And Amin, R., A New Approach To 3D Reservoir Simulation: Effect Of Interfacial Tension On Improving Oil Recovery, Society Of Petroleum Engineers SPE Paper Number 68733
11. Hjelmeland, O.S. And Larrondo, L.E., Experimental Investigation Of The Effects Of Temperature, Pressure, And Crude Oil Composition On Interfacial Properties, SPE Reservoir Engineering, 321–328, 1986.)
12. Kratz, F. S., & Kierfeld, J. (S. F.). Pendant Drop Tensiometry: A Machine Learning Approach. 17.)
13. Cabrerizo-Vilchez, M. A., Fernández, J. R., Fernández-Rodríguez, M. A., García- Río, L., Muñiz, M. C., & Núñez, C. (2019). Interfacial Tension Measurements Using A New Axisymmetric Drop/Bubble Shape Technique. RSC Advances, 9(28)
14. Salager, J. L., & Anton, R. (2005). Métodos De Medición De La Tensión Superficial O Interfacial. Universidad De Los Andes FIRP
15. Abdallah, W., & Buckley, J. S. (2007). Los Fundamentos De La Mojabilidad. OilfieldReview, 20.
16. León Pabón, J. A., & Mejía, T. J. (2009). Comparación De Técnicas Cualitativas Y Cuantitativas Para La Determinación De La Mojabilidad Del Campo Colorado Formación Mugrosa. Universidad Industrial De Santander. Facultad DeFisicoquímicas.
17. Cagua Leal, S. A., & Franco Moreno, F. A. (2018). Análisis De Variación De Mojabilidad En la Roca Por La Acción De Trazadores Utilizados Para Tomografía Axial Computarizada (Tac). Universidad Industrial De Santander. Facultad De Fisicoquímicas.
18. León Pabón, J. A., Mejía Pilonieta, T. J., Carrillo Moreno, L. F., Buendía Lombana, H., Zapata, J. F., & Díaz Prada, C. A. (2014). Experimental Comparison for The Calculation of Rock Wettability Using the Amott-Harvey Method and A New Visual Method. CT&F - Ciencia, Tecnología Y Futuro, 5(5)
19. Drelich, Jaroslaw & Fang, Ch & White, Calvin. (2002). Measurement of interfacial tension in Fluid-Fluid Systems

20. A. Marmur, *Soft Matter* 2 (2006) 1.
21. Masliyah, J.H. & Czarnecki, Jan & Xu, Zhenghe. (2011). Handbook on theory and practice of bitumen recovery from Athabasca oil sands - Volume 1: Theoretical basis. Kingsley Knowledge Publishing. 115-116.
22. SALAGER, JL. Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifasicas y en Medios Porosos. Laboratorio de Formulación, Interfases Reología y Procesos. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Química. MéridaVenezuela. (2002)
23. Gianangelo Bracco, Bodil Holst, "Surface Science Techniques", Springer-Verlag, 7-10, 2013.
24. CORNELISSEN, E., VAN DER BOOGAARD, T. Physicochemical Aspects of Polymer Selection for Ultrafiltration and Microfiltration Membranas. Departamento de Ingeniería Química. University of Twente. Enschede, Holanda. (1996).
25. A.M. Worthington, *Proc. R. Soc. Lond.* 32 (1881) 362–377.
26. F. Bashforth, J.C. Adams, *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action: By Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid*, University Press, 1883.
27. W. Bond, D.A. Newton, *Lond. Edin. Dublin Philos. Mag. J. Sci. Ser. 7 5 (30) (1928) 794–800.*
28. J.M. Andreas, E.A. Hauser, W.B. Tucker, *J. Phys. Chem.* 42 (8) (1938) 1001–1019.
29. Berry, J. D.; Neeson, M. J.; Dagastine, R. R.; Chan, D. Y. C.; Tabor, R. F. Measurement of Surface and Interfacial Tension Using Pendant Drop Tensiometry. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 454, 226– 237
30. Gonzalez, Cesar. Mojabilidad: medicion del angulo de contacto por el método de la gota cautiva. Tesis de grado. Universidad Nacional Autónoma de Mexico. 2014
31. Cheng, P., & Neumann, A. (1992). Computational evaluation of axisymmetric drop shape analysis-profile (ADSA-P). *Colloids and Surfaces*, 62(4), 297–305. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80055-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80055-7)

32. Y. Rotenberg, L. Boruvka and A.W. Neumann. J. Colloid Interface Sci., 93 (1983) 169.
33. Cheng, P., & Neumann, A. (1992). Computational evaluation of axisymmetric drop shape analysis-profile (ADSA-P). *Colloids and Surfaces*, 62(4), 297–305. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80055-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80055-7)
34. Norma API RP 42
35. Huygens, R. J. M., Boersma, D. M., Ronde, H., & Hagoort, J. (1995). Interfacial Tension Measurement of Oil-Water-Steam Systems Using Image Processing Techniques. SPE Advanced Technology Series, 3(01), 129–138. <https://doi.org/10.2118/24169-pa>
36. Naser, M. A., Permadi, A. K., Bae, W., Siregar, S., & Ryoo, W. (2015). A Laboratory Investigation of the Effects of Saturated Steam Properties on the Interfacial Tension of Heavy-Oil/Steam System Using Pendant Drop Method. *Energy and Environment Research*, 5(1). <https://doi.org/10.5539/eer.v5n1p94>
37. Jennings, H. Y., Jr.: “The Effect of Temperature and Pressure on the Interracial Tension of Benzene-Water and Normal Decane-Water” J. Colloid Interface Sci. (1967) 24, 323
38. Huh, C. and Reed, R.L.: “A Method for Estimating Interfacial Tensions and Contact Angles from Sessile and Pendant Drop Shapes,” J. Colloid Interface Sci, (1983) 19,
39. Qi, Z. Y., Wang, Y. F., & Xu, X. L. (2013). Effects of Interfacial Tension Reduction and Wettability Alteration on Oil Recovery by Surfactant Imbibition. *Advanced Materials Research*, 868, 664–668. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.868.664>
40. Zhao F, 2006. Mechanisms of EOR. China petroleum university press,12(In Chinese).
41. Babadagli T. Oil & Gas Science and Technology, 2005, 60(4): 697-710.
42. Al-Anssari, S., Arain, Z. U. A., Barifcani, A., Keshavarz, A., Ali, M., & Iglauer, S. (2018b). Influence of Pressure and Temperature on CO₂-Nanofluid Interfacial Tension: Implication

for Enhanced Oil Recovery and Carbon Geosequestration. *Day 2 Tue, November 13, 2018.*

<https://doi.org/10.2118/192964-ms>

43. Al-Anssari, S., S. Wang, A. Barifcani, and S. Iglauer. 2017f. "Oil-water interfacial tensions of silica nanoparticle-surfactant formulations." *Tenside Surfactants Detergents* 54 (4):334–341. doi: <https://doi.org/10.3139/113.110511>.
44. Xing, W., Y. Song, Y. Zhang, M. Nishio, Y. Zhan, W. Jian, and Y. Shen. 2013. "Research Progress of the Interfacial Tension in Supercritical CO₂-water/oil System." *Energy Procedia* 37:6928–6935. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.625>.
45. Li, X., E. Boek, G. C. Maitland, and J. P. M. Trusler. 2012. "Interfacial Tension of (Brines + CO₂): (0.864 NaCl + 0.136 KCl) at Temperatures between (298 and 448) K, Pressures between (2 and 50) MPa, and Total Molalities of (1 to 5) mol·kg⁻¹." *Journal of Chemical & Engineering Data* 57 (4):1078–1088. doi: 10.1021/je201062r.

Bibliografía

- A.M. Worthington, Proc. R. Soc. Lond. 32 (1881).
- Abdallah, W., & Buckley, J. S. (2007). *Los Fundamentos De La Mojabilidad. Oilfield Review*,
- Abhijit Y. Dandekar. (2013). *Petroleum Reservoir Rock And Fluid Properties* (Second Edition).
Taylor & Francis Group, LLC
- Adamson A. W. (1967). *Physical Chemistry Of Surfaces, Interscience*, 2ª Ed
- Al-Anssari, S., Arain, Z. U. A., Barifcani, A., Keshavarz, A., Ali, M., & Iglauer, S. (2018b).
Influence of Pressure and Temperature on CO₂-Nanofluid Interfacial Tension:
Implication for Enhanced Oil Recovery and Carbon Geosequestration. *Day 2 Tue,*
November 13, 2018. <https://doi.org/10.2118/192964-ms>
- Al-Anssari, S., S. Wang, A. Barifcani, and S. Iglauer. 2017f. "Oil-water interfacial tensions of
silica nanoparticle-surfactant formulations." *Tenside Surfactants Detergents* 54
(4):334–341. doi: <https://doi.org/10.3139/113.110511>.
- Anton De Salager, R. E. (2005). *Tension Interfacial*. Universidad De Los AndesFirp.
- Babadagli T. *Oil & Gas Science and Technology*, 2005, 60(4): 697-710.
- Berry, J. D.; Neeson, M. J.; Dagastine, R. R.; Chan, D. Y. C.; Tabor, R. F. Measurement of
Surface and Interfacial Tension Using Pendant Drop Tensiometry. *J. Colloid*
Interface Sci. 2015, 454, 226– 237
- Buitrago, S. M. M. (2009). *Determinación De La Tensión Interfacial Agua – Decano Bajo*
Confinamiento Por Técnicas De Simulación Molecular. Universidad Nacional De
Colombia - Sede Medellín Facultad De Minas.
- Burgués, J. T. (S. F.). Report: *Medida Del Ángulo De Contacto*.

- Cabrerizo-Vilchez, M. A., Fernández, J. R., Fernández-Rodríguez, M. A., García-Río, L., Muñiz, M. C., & Núñez, C. (2019). *Interfacial Tension Measurements Using A New Axisymmetric Drop/Bubble Shape Technique*. *RSC Advances*, 9(28), 16187-16194.
- Cacua Leal, S. A., & Franco Moreno, F. A. (2018). *Análisis De Variación De Mojabilidad En la Roca Por La Acción De Trazadores Utilizados Para Tomografía Axial Computarizada (Tac)*. Universidad Industrial De Santander. Facultad De Fisicoquímicas.
- Caldera, A. (2006). *Determinación De Las Propiedades Interfaciales De Los Crudos Pesados Hamaca Pozo Bare Y Cerro Negro Pozo Ci-210 Y Sus Fracciones Haciendo Uso De Las Componentes De Tensión Superficial*.
- Cárdenas Acevedo, N., & Hernández Barajas, D. M. (2018). *Efecto De Los Nanofluidos De Oxido De Grafeno Y Oxido De Silicio Sobre La Acción De Un Surfactante En La Mojabilidad Y Tensión Interfacial Para Recobro Mejorado Químico*. Universidad Industrial De Santander. Facultad De Fisicoquímicas.
- Cervantes, J. A. B. (2017). *Evaluación Del Efecto De La Mojabilidad Sobre La Retención De Surfactante A Partir De Desplazamientos En Medios Porosos*.
- Cheng, P., & Neumann, A. (1992). Computational evaluation of axisymmetric drop shape analysis-profile (ADSA-P). *Colloids and Surfaces*, 62(4), 297–305. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80055-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80055-7)
- Cheng, P., & Neumann, A. (1992). Computational evaluation of axisymmetric drop shape analysis-profile (ADSA-P). *Colloids and Surfaces*, 62(4), 297–305. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80055-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80055-7)
- CORNELISSEN, E., VAN DER BOOGAARD, T. *Physicochemical Aspects of Polymer Selection for Ultrafiltration and Microfiltration Membranas*. Departamento de Ingeniería Química. University of Twente. Enschede, Holanda. (1996).
- F. Bashforth, J.C. Adams, *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action: By Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid*, University Press, 1883.

- Fuseni, A., Han, M., & Al-Mobith, A. (2013). *Phase Behavior And Interfacial Tension Properties Of An Amphoteric Surfactant For EOR Application. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium And Exhibition. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium And Exhibition, Al-Khobar, Saudi Arabia.*
- Gianangelo Bracco, Bodil Holst, "Surface Science Techniques", Springer-Verlag, 7-10, 2013.
- Gonzalez, Cesar. *Mojabilidad: medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva. Tesis de grado. Universidad Nacional Autónoma de Mexico. 2014*
- Huh, C. and Reed, R.L.: "A Method for Estimating Interracial Tensions and Contact Angles from Sessile and Pendant Drop Shapes," *J. Colloid Interface Sci*, (1983) 19,
- Huygens, R. J. M., Boersma, D. M., Ronde, H., & Hagoort, J. (1995). *Interfacial Tension Measurement of Oil-Water-Steam Systems Using Image Processing Techniques. SPE Advanced Technology Series, 3(01), 129–138. <https://doi.org/10.2118/24169-pa>*
- J.M. Andreas, E.A. Hauser, W.B. Tucker, *J. Phys. Chem.* 42 (8) (1938) 1001–1019.
- Jennings, H. Y., Jr.: "The Effect of Temperature and Pressure on the Interracial Tension of Benzene-Water and Normal Decane-Water" *J. Colloid Interface Sci.* (1967) 24, 323
- Kratz, F. S., & Kierfeld, J. (S. F.). *Pendant Drop Tensiometry: A Machine Learning Approach.*
- León Pabón, J. A., Mejía Pilonieta, T. J., Carrillo Moreno, L. F., Buendía Lombana, H., Zapata, J. F., & Díaz Prada, C. A. (2014). *Experimental Comparison For The Calculation Of Rock Wettability Using The Amott-Harvey Method And A New Visual Method. CT&F - Ciencia, Tecnología Y Futuro, 5(5),*
- Li, X., E. Boek, G. C. Maitland, and J. P. M. Trusler. 2012. "Interfacial Tension of (Brines + CO₂): (0.864 NaCl + 0.136 KCl) at Temperatures between (298 and 448) K, Pressures between (2 and 50) MPa, and Total Molalities of (1 to 5) mol·kg⁻¹." *Journal of Chemical & Engineering Data* 57 (4):1078–1088. doi: 10.1021/je201062r.

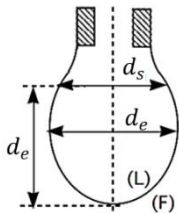
- Lin, P., Lin, X., Johns, L. E., & Narayanan, R. (2020). *Effect Of Spinning On The Shape And Stability Of A Pendent Drop*. *Physical Review E*, 101(4), 043116.
- Masliyah, J.H. & Czarnecki, Jan & Xu, Zhenghe. (2011). Handbook on theory and practice of bitumen recovery from Athabasca oil sands - Volume 1: Theoretical basis. Kingsley Knowledge Publishing. 115-116.
- Mhatre, S., Simon, S., & Sjöblom, J. (2019). *Methodology To Calculate Interfacial Tension Under Electric Field Using Pendent Drop Profile Analysis*. *Proceedings Of The Royal Society*
- Montes Ruiz-Cabello, F. J. (2009). *Efecto De La Rugosidad Y Heterogeneidad Superficial En Fenómenos De Mojado*. Editorial De La Universidad De Granada.
- Naser, M. A., Permadi, A. K., Bae, W., Siregar, S., & Ryoo, W. (2015). A Laboratory Investigation of the Effects of Saturated Steam Properties on the Interfacial Tension of Heavy-Oil/Steam System Using Pendant Drop Method. *Energy and Environment Research*, 5(1). <https://doi.org/10.5539/eer.v5n1p94>
- Niño, A. F., & Ramos Torres, V. (2018). *Evaluación Del Efecto De La Dureza Sobre La Tensión Interfacial De Sistemas Crudo-Agua Para Mezclas Binarias De Surfactantes En La Recuperación Mejorada De Hidrocarburos*.
- Norma API RP 42
- Olave, R. R. R., & Quiroga, J. E. S. (2018). *Alteración De La Mojabilidad De Yacimientos De Petróleo Mediante El Uso De Nanotecnología*.
- Pérez, J. J. S., Santos, F. L., Velázquez, E. A., Lelis, J. M. R., Manuel, J., & Andrade, T. (2009). *Tensiómetro Digital Para Medir Ángulos De Contacto Líquido- Sólido*.
- Qi, Z. Y., Wang, Y. F., & Xu, X. L. (2013). Effects of Interfacial Tension Reduction and Wettability Alteration on Oil Recovery by Surfactant Imbibition. *Advanced Materials Research*, 868, 664–668. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.868.664>

- Romero, G. P. B., & Velandia, L. A. J. (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*.
- Salager, J. L. (1998). *Adsorción-Mojabilidad*. Universidad De Los Andes Firp.
- Salager, J. L., & Anton, R. (2005). *Metodos De Medicion De La Tension Superficial O Interfacial*. Universidad De Los Andes Firp.
- SALAGER, JL. Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifasicas y en Medios Porosos. Laboratorio de Formulación, Interfases Reología y Procesos. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Química. MéridaVenezuela. (2002)
- Sánchez Balderas, G. (2019). *Estudio Del Fenómeno De Mojado De Una Gota De Liquido En Superficies Poliméricas Estructuradas*.
- Santos Sánchez, M. J. (2012). *Teoría Y Simulación De Histéresis Angular En Gotas Sésiles* Universidad De Salamanca.
- Schuster, J. M., Rosenberger, M. R., & Schvezov, C. E. (2014). *Evaporación De Gotas Sésiles En Superficies Sólidas*.
- Sharma, M., & Shah, D, (1989). Chapter 10 *Use Of Surfactants In Oil Recovery* (Vol. 17). (E. Donaldson, G. Chilingarian, % T. F. Yen. Edits) Elsevier.
- W. Bond, D.A. Newton, Lond. Edin. Dublin Philos. Mag. J. Sci. Ser. 7 5 (30) (1928) 794–800.
- Xing, W., Y. Song, Y. Zhang, M. Nishio, Y. Zhan, W. Jian, and Y. Shen. 2013. "Research Progress of the Interfacial Tension in Supercritical CO₂-water/oil System." *Energy Procedia* 37:6928–6935. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.625>.
- Y. Rotenberg, L. Boruvka and A.W. Neumann. *J. Colloid Interface Sci.*, 93 (1983) 169.
- Zhao F, 2006. Mechanisms of EOR. China petroleum university press,12(In Chinese).

Anexos

Anexo A

Data S vs 1/H Gota Pendiente



Tabulación aritmética de H-S función de gota colgante

$$S = \frac{ds}{de}$$

S vs 1/H

$$\gamma = \frac{(\rho_1 - \rho_2)g(d_s)^2}{H}$$

Interpolación innecesaria

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,7	0,797	0,795	0,792	0,79	0,787	0,785	0,782	0,78	0,777	0,775
0,71	0,772	0,77	0,767	0,765	0,762	0,759	0,757	0,754	0,732	0,749
0,72	0,747	0,744	0,742	0,739	0,737	0,735	0,732	0,730	0,727	0,725
0,73	0,722	0,720	0,718	0,715	0,713	0,711	0,709	0,706	0,704	0,702
0,74	0,699	0,697	0,695	0,692	0,690	0,688	0,685	0,683	0,681	0,679
0,75	0,676	0,674	0,672	0,670	0,668	0,665	0,663	0,661	0,659	0,657
0,76	0,655	0,652	0,650	0,648	0,646	0,644	0,642	0,640	0,637	0,635
0,77	0,633	0,631	0,629	0,627	0,625	0,623	0,621	0,619	0,617	0,615
0,78	0,613	0,611	0,609	0,607	0,605	0,603	0,601	0,599	0,597	0,595
0,79	0,593	0,591	0,589	0,587	0,585	0,583	0,581	0,579	0,577	0,575
0,8	0,573	0,571	0,570	0,568	0,566	0,564	0,562	0,561	0,559	0,557
0,81	0,555	0,553	0,551	0,550	0,548	0,546	0,544	0,542	0,540	0,539
0,82	0,537	0,535	0,533	0,532	0,53	0,528	0,526	0,524	0,523	0,521
0,83	0,519	0,518	0,516	0,515	0,513	0,511	0,509	0,507	0,506	0,504
0,84	0,502	0,501	0,499	0,498	0,496	0,494	0,493	0,491	0,490	0,488
0,85	0,486	0,485	0,483	0,482	0,480	0,479	0,477	0,476	0,474	0,743
0,86	0,471	0,476	0,468	0,467	0,465	0,464	0,462	0,461	0,459	0,458
0,87	0,457	0,455	0,454	0,452	0,451	0,45	0,448	0,447	0,446	0,444
0,88	0,443	0,441	0,440	0,439	0,437	0,436	0,434	0,433	0,431	0,430
0,89	0,429	0,428	0,426	0,425	0,423	0,422	0,420	0,419	0,418	0,417
0,9	0,415	0,414	0,413	0,411	0,410	0,409	0,408	0,406	0,405	0,404

0,91	0,403	0,401	0,400	0,399	0,398	0,396	0,395	0,394	0,393	0,391
0,92	0,390	0,389	0,388	0,386	0,385	0,384	0,383	0,382	0,381	0,379
0,93	0,378	0,377	0,376	0,375	0,373	0,372	0,371	0,370	0,369	0,368
0,94	0,366	0,365	0,364	0,363	0,362	0,361	0,359	0,358	0,357	0,356
0,95	0,355	0,354	0,353	0,352	0,351	0,350	0,349	0,348	0,346	0,345
0,96	0,344	0,343	0,342	0,341	0,340	0,339	0,338	0,337	0,335	0,334
0,97	0,333	0,332	0,331	0,330	0,329	0,328	0,327	0,326	0,325	0,324
0,98	0,323	0,322	0,321	0,320	0,319	0,318	0,317	0,316	0,315	0,314
0,99	0,313	0,312	0,311	0,310	0,309	0,308	0,307	0,306	0,305	0,304
1	0,303									

Anexo 1. Modificado de: J.M. Andreas, E.A. Hauser, W.B. Tucker, J. Phys. Chem. 42 (8) (1938) 1001–1019.