

Evaluación mediante dinámica molecular de la mojabilidad de sistemas salmuera – hidrocarburo –
carbonato de calcio

Jorge Anderson Arboleda Lamus

Trabajo de grado para obtener el título de Magister en Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Químicas

Codirector

Leonardo Muñoz Rugeles

Doctor en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

A mi madre Gladys Amanda Lamus Arenas, mi padre Jorge Antonio Arboleda Echavarría, mis abuelas Isaura Arenas y Rosalba Echavarría, y mi abuelo Gerardo Lamus. Gracias por su ejemplo, paciencia, entrega y apoyo.

Agradecimientos

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación (MINCIENCIAS) y la Agencia Nacional de Hidrocarburos por financiar el contrato No. 80740-186-2021, titulado “Evaluación del incremento del factor de recobro mediante la incidencia de la inyección de agua inteligente en yacimientos de crudo pesado”, y con código 1102101981543, así como mi beca.

Al Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD) y al profesor Jorge Martín del Campo Ramírez de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por su participación en esta investigación mediante el gran proyecto LANCAD-UNAMDGTIC-270.

Al profesor Enrique Mejía Ospino y al doctor Leonardo Muñoz Rugeles, quienes con paciencia me motivaron al estudio de la química teórica. Al igual que el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), Grupo de Investigación en Tomografía Axial y Computarizada para la Caracterización de Yacimientos (GIT) y a la Universidad Industrial de Santander (UIS).

A todos mis familiares y amigos en Colombia y en Londres quienes me acompañaron estos años de estudio de este posgrado. Gracias por soportarme en mis mejores y peores momentos.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Marco Teórico	19
1.1. Mecánica molecular	20
1.2. Segunda ley de Newton.....	21
1.3. Termodinámica estadística.....	22
2. Materiales y métodos.....	27
2.1. Fases y campos de fuerza.....	27
2.1.1. Modelo de la superficie de calcita	27
2.1.2. Modelos de petróleo crudo.....	28
2.1.3. Modelos de aguas de salinidad ajustada	30
2.2. Distribución de iones sobre la superficie (<i>104</i>) de la calcita y la doble capa eléctrica..	30
2.3. Efectos del agua de salinidad ajustada sobre la afinidad superficial de la calcita hacia los modelos de petróleo crudo.....	32
2.3.1. Estimación de la afinidad superficial de la calcita hacia las gotas de petróleo crudo	36
2.4. Condiciones de simulación.....	37
3. Resultados y discusión.....	39
3.1. Doble capa eléctrica sobre la superficie (<i>104</i>) de la calcita	39

3.2. Efectos de la salinidad y el pH sobre la afinidad entre la superficie de la calcita (104) y los modelos del petróleo crudo.....	47
3.2.1. Efecto del agua de salinidad ajustada sobre la afinidad de la calcita hacia el petróleo crudo no polar.....	49
3.2.2. Efectos del agua de salinidad ajustada sobre la afinidad de la calcita hacia el petróleo crudo polar.....	50
3.2.2.1. Efectos del agua de salinidad ajustada a $\text{pH} \gg 4.4$ sobre la afinidad de la calcita hacia el petróleo crudo polar.....	50
3.2.2.2. Efectos del agua de salinidad ajustada a $\text{pH} = 4.4$ y $\text{pH} \ll 4.4$ sobre la afinidad de la superficie de calcita hacia el petróleo crudo polar.	56
4. Conclusiones.....	63
5. Recomendaciones	65
Referencias bibliográficas.....	66
Apéndices.....	78

Listado de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Sistemas evaluados en la afinidad superficial de la calcita a los modelos de petróleo crudo dispersos en diferentes modelos del SW.....	34
Tabla 2. Radio y número de coordinación (moléculas de agua) de la primera y segunda esfera de hidratación de los iones.....	45
Tabla 3. Efecto de la salinidad de los modelos del SW sobre la altura de las gotas (H_{ds}) del modelo de petróleo crudo no polar (heptano) sobre la superficie (104) de la calcita.....	49
Tabla 4. Efecto de la salinidad de los modelos del SW a pH \gg 4.4 sobre la altura de las gotas (H_{ds}) del modelo de petróleo crudo polar (heptanoato – heptano) sobre la superficie (104) de la calcita	51
Tabla 5. Efecto del pH del modelo del SW de NaCl sobre la altura de la gota (H_{ds}) del modelo polar de petróleo crudo sobre la superficie (104) de la calcita	57

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Representación conceptual del termostato de Nosé-Hoover. Adaptado de (Valenzuela-González, 2011)	25
Figura 2. La superficie (104) del mineral de la calcita	27
Figura 3. a) Configuración inicial de las simulaciones sobre la afinidad superficial de la calcita a los iones. b) Configuración inicial de las simulaciones sobre el efecto del SW sobre la afinidad superficial de la calcita a los modelos de petróleo crudo.....	31
Figura 4. Casos hipotéticos de gotas en una simulación por MD. a) Una gota que está en contacto directo con la superficie y tiene un ángulo de contacto. b) Una gota que no está en contacto directo con la superficie y tiene una altura H_{ds} sobre la superficie	36
Figura 5. Perfil unidimensional de la distribución de hidrógenos y oxígenos del agua, y perfil unidimensional de densidad de masa sobre la superficie (104) de la calcita. Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns	39
Figura 6. Perfil unidimensional de la distribución de carga de los iones de las sales de los modelos del SW y el perfil unidimensional de la densidad de masa del agua sobre la superficie (104) de la calcita a LSCC y HSCC. a) LSCC. b) HSCC. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns	43
Figura 7. Función de distribución radial rdf entre $Ca_{calcita}^{2+}$ $CO_{3,calcita}^{2-}$ y los cationes Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} de los modelos SW. A) NaCl. B) Na_2SO_4 . C) $CaCl_2$. D) $CaSO_4$. E) $MgCl_2$. F) $MgSO_4$. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns	46
Figura 8. Capturas de las dinámicas y los perfiles bidimensionales de la densidad de masa de dos modelos polares de petróleo crudo. a) Modelo de crudo polar disperso en el modelo del SW de	

NaCl a LSCC y pH \ll 4.4. b) Modelo de petróleo crudo polar disperso en el modelo del SW de NaCl a HSCC y pH \gg 4.4. La línea negra representa la superficie 48

Figura 9. Efecto de la salinidad de los modelos del SW sobre la altura de las gotas (H_{ds}) del modelo de petróleo crudo no polar (heptano) sobre la superficie (104) de la calcita. Cada H_{ds} se calculó para 1 ns y se promedió en 5 ns en la etapa de producción 50

Figura 10. Efecto de la salinidad de los modelos del SW a pH \gg 4.4 sobre la altura de las gotas (H_{ds}) del modelo de petróleo crudo polar (heptanoato - heptano) sobre la superficie (104) de la calcita. Cada H_{ds} se calculó para 1 ns y se promedió hasta 8 ns en la etapa de producción 52

Figura 11. Rdf entre el grupo carboxilato (COO^-) del heptanoato, los cationes de los modelos SW a pH \ll 4.4 y el Ca^{2+} de la superficie de calcita. a) NaCl y Na_2SO_4 a LSCC y HSCC. b) CaCl_2 y CaSO_4 en LSCC y HSCC. d) MgCl_2 y MgSO_4 a LSCC y HSCC. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns..... 55

Figura 12. Perfil unidimensional de la distribución de cationes, la distribución de grupos carboxilato, el número de heptanoatos entre 0 y 7.5 Å (área verde) y el perfil unidimensional de la densidad de masa del agua sobre la superficie de la calcita a 0 ppm. a) Na^+ como contraión. b) Ca^{2+} como contraión. C) Mg^{2+} como contraión. d) Explicación ilustrada del fenómeno. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns..... 56

Figura 13. Efecto del pH del modelo del SW de NaCl sobre la altura de la gota (H_{ds}) del modelo polar de petróleo crudo sobre la superficie (104) de la calcita. Cada H_{ds} se calculó para 1 ns y se promedió hasta 8 ns en la etapa de producción..... 58

Figura 14. Puentes de hidrógeno entre los grupos carboxílicos de los ácidos heptanoicos del modelo de petróleo crudo polar y los carbonatos de la superficie de calcita en el modelo del SW

de NaCl a pH \ll 4.4. a) *Adf* entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$, H_{COOH} y O_{COOH} ; distancia entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$ y O_{COOH} en el rango entre 1.2 y 3.3 Å. B) *Rdf* entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$ y O_{COOH} 59

Figura 15. Puentes de hidrógeno entre los grupos carboxílicos de los ácidos heptanoicos del modelo de petróleo crudo polar y los carbonatos de la superficie de calcita en el modelo del SW

de NaCl a pH = 4.4 a) *Adf* entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$, H_{COOH} y O_{COOH} ; distancia entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$ y O_{COOH} en el rango entre 1.2 y 3.3 Å. B) *Rdf* entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$ y O_{COOH} 59

Figura 16. Perfil unidimensional de distribución de los Na^+ de los modelos SW de NaCl y el perfil

unidimensional de la densidad de masa del agua a pH \ll 4.4; perfil unidimensional de la distribución de los grupos carboxilo, el número de ácidos heptanoicos entre 0 y 7.5 Å (área amarilla) de la gota del modelo polar de petróleo crudo (ácido heptanoico – heptano). A) A 0 ppm.

B) En LSCC. C) En HSCC. D) Explicación ilustrada del fenómeno. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns 61

Figura 17. Perfil unidimensional de la distribución de los Na^+ del NaCl del modelo del SW y el

perfil unidimensional de la densidad de masa del agua a pH = 4.4; perfil unidimensional de la distribución de los grupos carboxilo, el número de ácidos heptanoicos entre 0 y 7.5 Å (área amarilla) de la gota del modelo polar de petróleo crudo (ácido heptanoico – heptano). a) A 0 ppm.

b) En LSCC. c) En HSCC. d) Explicación ilustrada del fenómeno. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns 62

Listado de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Parámetros individuales de Lennard-Jones y Coulomb de las moléculas de los diferentes modelos	78
Apéndice B. Parámetros combinados de Lennard-Jones proporcionados por el ff de Xiao...	79
Apéndice C. Perfil unidimensional de la distribución de cationes, distribución de aniones, y el perfil de densidad unidimensional de masa del agua de los modelos del SW a LSCC sobre la superficie (104) de la calcita. A) NaCl. B) Na ₂ SO ₄ . C) CaCl ₂ . D) CaSO ₄ . E) MgCl ₂ . F) MgSO ₄ . Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns	80
Apéndice D. Perfil unidimensional de la distribución de cationes, distribución de aniones, y el perfil de densidad unidimensional de masa del agua de los modelos del SW a HSCC sobre la superficie (104) de la calcita. a) NaCl. b) Na ₂ SO ₄ . c) CaCl ₂ . d) CaSO ₄ . e) MgCl ₂ . f) MgSO ₄ . Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns.....	81
Apéndice E. a) <i>Rdf</i> normalizado entre Na ⁺ – –O _{H2O} , Ca ²⁺ – –O _{H2O} , Mg ²⁺ – –O _{H2O} , SO ₄ ²⁻ – –H _{H2O} y Cl ⁻ – –H _{H2O} a LSCC. B) Numero de coordinación entre Na ⁺ – –O _{H2O} , Ca ²⁺ – –O _{H2O} , Mg ²⁺ – –O _{H2O} , SO ₄ ²⁻ – –H _{H2O} y Cl ⁻ – –H _{H2O} a LSCC. Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns	82
Apéndice F. Altura de las gotas <i>H_{ds}</i> de los modelos de crudo no polar (heptano) en los modelos del SW at pH = 7 y 298.15 K contra el tiempo de simulación en etapa de producción. a) A LSCC. b) A HSCC	83
Apéndice G. Altura de la gota <i>H_{ds}</i> del modelo polar de petróleo crudo (heptanoato – heptano) en los modelos del SW a pH >> 4.4 contra el tiempo de simulación en la etapa de producción. A) A LSCC. B) A HSCC	84

Apéndice H. Altura de la gota H_{ds} del modelo polar de petróleo crudo (ácido heptanoico – heptanoato – heptano) en los modelos del SW a $\text{pH} = 4.4$ contra el tiempo de simulación en la etapa de producción	85
Apéndice I. Altura de la gota H_{ds} del modelo polar de petróleo crudo (ácido heptanoico – heptano) en los modelos del SW a $\text{pH} \ll 4.4$ contra el tiempo de simulación en la etapa de producción	86
Apéndice J. Perfil unidimensional de la distribución de cationes, distribución de aniones, la distribución de grupos carboxilato, el número de heptanoatos entre 0 y 7.5 Å (área verde) y la densidad unidimensional de masa del agua sobre la superficie de la calcita a LSSCC. a) NaCl. b) Na_2SO_4 . c) CaCl_2 . d) CaSO_4 . e) MgCl_2 . f) MgSO_4 . Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns	87
Apéndice K. Perfil unidimensional de la distribución de cationes, distribución de aniones, la distribución de grupos carboxilato, el número de heptanoatos entre 0 y 7.5 Å (área verde) y la densidad unidimensional de masa del agua sobre la superficie de la calcita a HSCC. a) NaCl. b) Na_2SO_4 . c) CaCl_2 . d) CaSO_4 . e) MgCl_2 . f) MgSO_4 . Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns	88

Glosario

Agua de salinidad ajustada: Smart Water (SW por su nombre en inglés). Corresponde al agua que se utiliza para inyectar a los yacimientos de petróleo en los procesos de recobro mejorado, la cual tiene una salinidad diseñada (tipo de sal y concentración) que le permite reducir la mojabilidad de la roca hacia al petróleo.

Recobro mejorado: Enhanced Oil Recovery (EOR, por su nombre en inglés). Métodos, técnicas y tecnologías que se usan para alterar las propiedades del yacimiento con el fin de aumentar la producción de petróleo a los límites mínimos de rentabilidad.

Mojabilidad: Es la preferencia que tiene una superficie sólida por un fluido en presencia de otro. Esta preferencia se puede determinar a través del ángulo de contacto que se genera entre la línea de contacto de las tres fases.

Dinámica molecular: Molecular Dynamics (MD, por su nombre en inglés). Método de simulación computacional que modela el movimiento y las interacciones de partículas atómicas o moleculares en sistemas físicos, permitiendo el estudio detallado de la materia a nivel nanométrico.

Campo de fuerza: función matemática y parámetros usados para describir las interacciones entre los átomos de un sistema, determinando las fuerzas y las energías en una simulación de dinámica molecular.

Resumen

Título: Evaluación mediante dinámica molecular de la mojabilidad de sistemas salmuera – hidrocarburo – carbonato de calcio *

Autor: Jorge Anderson Arboleda Lamus **

Palabras clave: Calcita, agua de salinidad ajustada, mojabilidad, dinámica molecular.

Descripción: La inyección de aguas de salinidad ajustada es una tecnología que permite modificar la mojabilidad de los yacimientos de petróleo y gas de forma barata y respetuosa con el medio ambiente en comparación con otros métodos tradicionales. En este trabajo, se estudió mediante dinámica molecular el efecto individual de algunas sales típicas sobre la afinidad de la superficie (104) de la calcita hacia modelos de crudo no polares y polares en función de la concentración de sal, del tipo de sal, y del pH. Los resultados obtenidos muestran que la doble capa eléctrica desempeña un papel importante en el desprendimiento de los modelos de petróleo crudo. Las sales de iones divalentes, es decir, CaCl_2 , CaSO_4 , MgCl_2 y MgSO_4 , no forman la doble capa eléctrica sobre la calcita, pero sí lo hacen las sales de NaCl y Na_2SO_4 . Por otra parte, la afinidad superficial de la calcita al petróleo crudo no polar no se ve afectada por la salinidad. Sin embargo, la afinidad de la superficie de calcita con el crudo polar se ve afectada por las condiciones de salinidad y pH de las aguas de salinidad ajustada. Esta investigación proporciona nuevos conocimientos sobre los mecanismos de acción que podrían ayudar a optimizar sus usos en la Recuperación Mejorada de Petróleo.

* Trabajo de grado: Maestría en química.

** Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director, Dr. Enrique Mejía Ospino. Codirector, Dr. Leonardo Muñoz Rugeles.

Abstract

Title: Molecular dynamics evaluation of wettability of brine - hydrocarbon - calcium carbonate systems *

Autor: Jorge Anderson Arboleda Lamus **

Keywords: Calcite, smart water, wettability, molecular dynamics.

Description: Smart water injection is a technology that allows modifying the wettability of oil and gas reservoirs in a cheap and environmentally friendly way compared to other traditional methods. In this work, the individual effect of some typical salts on the surface affinity of calcite towards non-polar and polar crude oil models was studied by molecular dynamics as a function of salt concentration, salt type, and pH. The obtained results shown that the electrical double layer plays an important role in the detachment of crude oil models. Divalent ion salts, i.e., CaCl_2 , CaSO_4 , MgCl_2 and MgSO_4 , do not form the electrical double layer on calcite, but NaCl and Na_2SO_4 salts do. On the other hand, the surface affinity of calcite to non-polar crude oil is not affected by salinity. However, the surface affinity of calcite to polar crude oil is affected by the salinity and pH conditions of the smart water. This research provides new insights into the mechanisms of action that could help optimise its uses in Enhanced Oil Recovery.

* Degree work: Master's degree in chemistry.

** Industrial University of Santander. Faculty of Science. Departament of Chemistry. Director, Dr. Enrique Mejía Ospino. Codirector, Dr. Leonardo Muñoz Rugeles.

Introducción

El petróleo crudo y el gas son recursos esenciales para el mundo moderno, ya que proporcionan una parte significativa de las necesidades energéticas mundiales. En 2021, alrededor del 32% del consumo mundial de energía primaria procedía del petróleo crudo (BP plc, 2022). Sin embargo, los recursos de crudo y gas son limitados, hecho que representa un gran reto para la industria implicada. En la actualidad, las tecnologías convencionales recuperan hasta un 35% del petróleo crudo original en sitio, calculado a través del factor de recobro (*Recovery Factor*, RF) (BP plc, 2022). Además, cada día se desarrollan e implementan técnicas de recobro mejorado (*Enhanced Oil Recovery*, EOR) para mejorar la recuperación de crudo, destacando la inyección de aguas de salinidad ajustada (*Smart Water*, SW) como una prometedora tecnología EOR que incrementa el FR (Afekare & Radonjic, 2017; Anvari & Choi, 2018; Bernard, 1967; Ghasemi et al., 2022; Goolsby & Anderson, 1964; Hussain et al., 2013; Lyu et al., 2022; Mahani et al., 2017, 2011; Rausch & Beaver, 1964).

EOR basado en la inyección de SW se caracteriza por ajustar la salinidad del agua para alterar la interacción petróleo-agua-roca. Los iones del SW pueden interactuar con las superficie de las rocas y con el crudo, lo que provoca varios efectos que pueden mejorar la recuperación de crudo (Moosavi et al., 2019; Rayhani et al., 2020). Por ejemplo, el SW puede reducir la tensión interfacial entre el crudo y el agua, favoreciendo el desplazamiento del crudo a través del yacimiento (Jackson et al., 2016; Katende & Sagala, 2019; Liu & Wang, 2020; Yue et al., 2020). Asimismo, el SW puede alterar la humectabilidad de la superficie de la roca, haciéndola más mojable al agua y, por tanto, desprendiendo fácilmente el crudo de la superficie de la roca. Es importante destacar que la eficacia del SW depende de las composiciones del crudo y de los minerales de roca (Katende & Sagala, 2019; Morrow et al., 1998), y se trata de una tecnología que

puede utilizarse sola o en sinergia con otras tecnologías de EOR, como las inyecciones de surfactantes y polímeros (Zallaghi & Khaz'ali, 2021). Al tratarse de una tecnología EOR prometedora, es necesario seguir investigando para optimizar sus usos y comprender sus mecanismos de acción. Entre los mecanismos propuestos para explicar la alteración de la humectabilidad inducida por el SW se encuentran el intercambio multi-iónico (*Multi-Ion Exchange*, MIE) (Bhicajee & Romero-Zerón, 2021; Pouryousefy et al., 2016; Shabani & Zivar, 2020), la migración de partículas finas (Al-Sarihi et al., 2018; Nguyen et al., 2020; Winoto et al., 2012), la expansión de la doble capa eléctrica (*Electrical Double Layer*, EDL) (Ligthelm et al., 2009; Mehana et al., 2020; Pourakaberian et al., 2021; Xie et al., 2019), los efectos del pH (Austad et al., 2010; McGuire et al., 2005), los efectos de la hidratación (Puchana-Rosero et al., 2016), etc. En particular, en el caso de los depósitos de carbonato de calcio, un mecanismo clave es la adsorción preferente de iones específicos en la superficie del carbonato, es decir, el MIE (Badizad et al., 2021; Koleini, Badizad, Kargozarfard, et al., 2019a). Además, algunos estudios han indicado que la presencia de iones divalentes en el agua de mar, como el anión sulfato (SO_4^{2-}), los cationes calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), pueden desplazar a los iones monovalentes (principalmente cationes Na^+) adsorbidos en la superficie de carbonato, lo que aumenta la humectabilidad al agua, mejorando la liberación de crudo y facilitando la producción de los pozos (Badizad et al., 2021).

Recientemente, se ha demostrado la eficacia del SW en el EOR tanto en estudios de laboratorio como de campo (Austad et al., 2010; Standnes & Austad, 2000; Tang & Morrow, 1999; Zhang et al., 2007; Zhang & Morrow, 2006). Por ejemplo, Zallaghi et al. estudiaron la sinergia que se produce cuando se inyectan SW y tensioactivos en núcleos procedentes de yacimientos carbonatados (Zallaghi & Khaz'ali, 2021). El ángulo de contacto (*Contact Angle*, CA) entre el petróleo crudo, el SW y un núcleo de carbonato de calcio, así como la tensión interfacial

(*Interfacial Tension*, IFT) entre los fluidos fue evaluada para encontrar la proporción óptima entre las sales del SW y el surfactante. Los autores diluyeron agua de mar hasta una concentración de ≈ 98 ppm y realizaron experimentos de inundación de núcleos e imbibición. Los resultados de sus experimentos mostraron que la inyección del SW incrementó el RF en un 10% más en comparación con la inyección de agua de mar concentrada. Además, la adición de un surfactante al SW puede recuperar entre un 6 y 15% más de crudo. Estos estudios subrayan la importancia del SW en el EOR y animan a seguir explorando su potencial en aplicaciones reales.

Las simulaciones de dinámica molecular (*Molecular Dynamics*, MD) y estructura electrónica han demostrado ser herramientas computacionales invaluable para comprender, a nivel atómico y molecular, los mecanismos de acción del SW en los yacimientos de crudo (Koleini, Badizad, & Ayatollahi, 2019; Koleini, Badizad, Ghatee, et al., 2019; Koleini, Badizad, Kargozarfard, et al., 2019b; Koleini et al., 2018, 2020; Santos et al., 2019; Wang et al., 2021; Zhao et al., 2019). Por ejemplo, utilizando métodos computacionales, los investigadores han obtenido información sobre las interacciones entre los iones acuosos, los minerales y los modelos de petróleo crudo, información que ha permitido comprender el papel del SW en la alteración de la humectabilidad de los minerales (Badizad et al., 2021; Koleini, Badizad, Ghatee, et al., 2019; Koleini et al., 2018). Badizad et al. proporcionaron una visión atomística del papel de los iones a salinidades entre 100000 y 300000 ppm sobre la modulación de las características microestructurales de la superficie (104) de calcita mojada por modelos de petróleo crudo (Badizad et al., 2021). En concreto, los autores concluyeron que el Ca^{2+} y el Mg^{2+} tienden a coordinar carboxilatos negativos en la región de bulbo del agua, facilitando el desprendimiento de los ácidos carboxílicos de la superficie de la calcita; asimismo, los iones SO_4^{2-} crean una capa negativa en la superficie mineral que repele los compuestos que contienen grupos carboxilato.

Por otro lado, Koleini et al. estudiaron el papel de las sales NaCl y MgCl₂ en la interacción entre el ácido benzoico (Benzoic Acid, BA) y la superficie (104) de la calcita en condiciones ácidas ($\text{pH} < \text{pKa}$) (Koleini, Badizad, Ghatee, et al., 2019). Se seleccionaron dos salinidades, 30000 ppm con $[\text{NaCl}] > [\text{MgCl}_2]$ (salinidad A) y 30000 ppm con $[\text{NaCl}] \approx [\text{MgCl}_2]$ (salinidad B). Para la salinidad A, los resultados mostraron que se formó una EDL conformada principalmente por iones Na⁺ y Cl⁻, lo que dificultó que BA estuviera cerca de la superficie de la calcita; además, la interacción entre BA y Mg²⁺ tiene lugar principalmente en el bulto del agua. Sin embargo, para la salinidad B, el Mg²⁺ se acercó a la superficie de la calcita y atrajo a las moléculas de BA. Ellos concluyeron que las soluciones con NaCl y bajas concentraciones de MgCl₂ son esenciales para desprender resinas y asfaltenos con grupos aromáticos y carboxílicos en la superficie de la calcita.

En este trabajo, se realizaron simulaciones MD para investigar el efecto de la salinidad y el pH sobre la afinidad de modelos de petróleo crudo a la superficie (104) de la calcita. En concreto, se probaron las sales NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂, CaSO₄, MgCl₂ y MgSO₄, y se ajustaron los valores de pH mediante el grado de protonación de los ácidos carboxílicos. Los resultados obtenidos aportan nuevos conocimientos sobre los mecanismos de acción del SW y ayudarán a optimizar sus usos en el EOR.

1. Marco Teórico

La Química Computacional es una parte de la química, la cual se basa en las teorías de la mecánica cuántica, la mecánica clásica y la termodinámica estadística, y que, por medio de modelos y simulaciones computacionales que representan sistemas, permite el estudio y la resolución de problemas químicos desde el punto de vista atómico y molecular (Cramer, 2014).

La determinación del uso de una teoría y modelo para calcular propiedades termodinámicas de los sistemas depende de la precisión deseada en los resultados (nivel de aproximación), el tiempo con el que se disponga (costo computacional), así como de los equipos (hardware) y programas (software) con los que se cuenta (Cramer, 2014). Por ejemplo, si se desea calcular una propiedad como un mínimo de energía potencial en una configuración de una molécula de unas pocas decenas de átomos, usar la mecánica cuántica es una opción más favorable que la mecánica clásica, ya que la primera es más precisa a la energía real de la molécula, a pesar de tener un costo computacional relativamente mayor. Mientras que, para calcular una propiedad de bulto como la densidad de un sistema representado por cientos o miles de átomos o moléculas, usar una aproximación basada en la mecánica molecular es la opción más favorable ya que sus costos computacionales son mucho menores que los de la mecánica cuántica y los resultados serán cercanos a los valores experimentales.

La dinámica molecular (*Molecular Dynamics*, MD) es un método de simulación en química computacional que se basa en la mecánica molecular, la segunda ley de Newton y la termodinámica estadística (Arboleda-Lamus et al., 2021).

1.1. Mecánica molecular

La mecánica molecular es el uso de funciones de energía empíricas para el modelamiento de sistemas químicos (Hubbard, 1996). Las siguientes consideraciones son la base teórica de la mecánica molecular (Abascal et al., 2014):

- En el tratamiento atómico se considera que el núcleo y los electrones están agrupados en un mismo punto.
- La energía potencial es función de la posición de los núcleos y se divide en interacciones enlazantes y no enlazantes. Las interacciones enlazantes entre los átomos se modelan con potenciales armónicos y periódicos; estas interacciones se resumen en enlace, flexión angular, y flexión torsional. Mientras que, las interacciones no enlazantes son modeladas por potenciales que poseen términos atractivos y repulsivos; estas interacciones se resumen en Van der Waals y Coulomb. En algunos casos, se utilizan potenciales especiales para simular efectos como la polarización.
- Los parámetros de las funciones de energía potencial son optimizados con base en datos experimentales. Sin embargo, algunos parámetros, como por ejemplo la carga de un átomo en un grupo funcional específico, pueden ser calculados mediante mecánica cuántica.
- La energía potencial total del sistema es la suma de las energías potenciales de los pares de interacción formados por los n átomos que compone al sistema (ecuación 1).

$$E_{pot,tot} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n E_{Enl_{ij}} + E_{Ang_{ij}} + E_{Tor_{ij}} + E_{WdV_{ij}} + E_{Coul_{ij}} \quad (1)$$

Donde $E_{Enl_{ij}}$, $E_{Angl_{ij}}$, $E_{Tor_{ij}}$, $E_{VdW_{ij}}$ y $E_{Coul_{ij}}$ son las energías de pares entre los átomos i y j de enlace, angular, torsional, Van der Waals y de Coulomb, respectivamente.

En la mecánica molecular, el conjunto de parámetros y la forma funcional de los potenciales de interacción intramoleculares e intermoleculares usados para describir una especie química son conocidos como campo de fuerza (*force field, ff*) (Cygan et al., 2004). Para realizar estas simulaciones, se especifica el espacio fase, es decir, las posiciones y las velocidades iniciales, y el *ff* para cada especie de átomos del sistema; de tal forma que la fuerza a la que cada átomo es sometido se calcula con base en el negativo del gradiente de la energía potencial de pares $i j$ (ecuación (2)).

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}E_{ij} \quad (2)$$

Donde \vec{F}_i , $\vec{\nabla}$ y E_{ij} es la fuerza a la que cada átomo i es sometido en la interacción con el átomo j , el operador diferencial nabla y la energía potencial de interacción de pares $i j$, respectivamente.

1.2. Segunda ley de Newton

Para calcular la evolución temporal del espacio fase de cada átomo i que compone el sistema, esto es las posiciones y las velocidades atómicas, la segunda ley de Newton (ecuación (3)) es usada una vez se conoce la fuerza a la que cada átomo es sometido (ecuación (3)).

$$\vec{F}_{i(t)} = m_i \vec{a}_{i(t)} = m_i \frac{d^2 \vec{r}_{i(t)}}{dt^2} \quad (3)$$

Donde m_i es la masa, $\vec{a}_{i(t)}$ es la aceleración, y $\frac{d^2 \vec{r}_{i(t)}}{dt^2}$ la segunda derivada de la posición $\vec{r}_{i(t)}$ con respecto al tiempo de cada átomo i del sistema.

Uno de los métodos más usados para resolver de manera numérica la ecuación de movimiento de Newton (ecuación (3)) es el método de velocidad de Verlet, el cual realiza la integración temporal por medio de una serie de Taylor. Las ecuaciones 4 y 5 son los resultados de la integración numérica del método de velocidad de Verlet para calcular el espacio fase de cada átomo i que compone al modelo (Valenzuela-González, 2011).

$$\vec{r}_{i(t+\Delta t)} = \vec{r}_{i(t)} + \vec{v}_{i(t)}\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}_{i(t)}}{m_i} \Delta t^2 \quad (4)$$

$$\vec{v}_{i(t+\Delta t)} = \vec{v}_{i(t)} + \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{F}_{i(t)}}{m_i} + \frac{\vec{F}_{i(t+\Delta t)}}{m_i} \right) \Delta t \quad (5)$$

Donde $\vec{r}_{i(t+\Delta t)}$ y $\vec{v}_{i(t+\Delta t)}$ son la posición y la velocidad en un paso de tiempo Δt .

1.3. Termodinámica estadística

Para calcular el estado termodinámico y sus variables (energía interna, presión, volumen, temperatura), la MD hace uso de la termodinámica estadística para conectar el mundo microscópico con el macroscópico por medio de las ecuaciones 6 y 7 (Donald A. McQuarrie, 1997; McQuarrie, 1999).

$$U_{(N,V,T)} = \langle E_{(N,V,T)} \rangle_t = \sum_{j=1}^M p_{j(N,V,T)} E_{j(N,V)} \quad (6)$$

$$S_{(N,V,T)} = -k_B \sum_{j=1}^M p_{j(N,V,T)} \ln(p_{j(N,V,T)}) \quad (7)$$

Donde $U_{(N,V,T)}$ y $S_{(N,V,T)}$ son la energía interna del sistema y la entropía, respectivamente. $\langle E_{(N,V,T)} \rangle_t$ es el promedio temporal de las diferentes energías a las que el sistema puede acceder dada sus condiciones de número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T). $p_{j(N,V,T)}$ es la probabilidad de ocupación del microestado j compatible con el macroestado. M es el número de microestados compatibles con el macroestado. Mientras que, $E_{j(N,V)}$ es la energía del microestado

compatible con el macroestado y solo depende del número de partículas y del volumen. A partir de estas dos ecuaciones y con su correcto tratamiento, se calculan todas las variables termodinámicas, como la presión, la energía libre de Gibbs, la entalpía, etc.

Para solucionar las ecuaciones 6 y 7 es necesario tener en cuenta cuales son las condiciones del sistema y su interacción con los alrededores, lo cual conlleva a un concepto conocido como ensambles estadísticos, colectivos estadísticos o simplemente ensambles o colectivos. Entre otros, se pueden tener ensambles microcanónicos, canónicos, macrocanónicos, isotérmicos-isobáricos, los cuales suponen las siguientes condiciones (Atkins, 2010; Levine, 2009):

- Colectividad microcanónica: El sistema no intercambia energía ni materia con sus alrededores. Su energía, número de partículas y volumen son constantes. Se suele referir a este como ensamble NVE.
- Colectividad canónica: El sistema no intercambia materia con los alrededores, pero si calor. Su energía varía, pero su número de partículas, volumen y temperatura son constantes. Conocido como ensamble NVT.
- Colectividad macrocanónica: El sistema intercambia energía y materia con sus alrededores. El volumen, la temperatura y potencial químico son constantes en el tiempo.
- Colectividad isotérmica-isobárica: El sistema intercambia energía, pero no materia con sus alrededores. El volumen, la temperatura y la presión son constantes. Es conocido como ensamble NPT.

Desafortunadamente, los sistemas físicos reales no son ensambles microcanónicos donde NVE son constantes, con lo cual, bastaría resolver la ecuación de la segunda ley de Newton

(ecuación (3) para encontrar el espacio fase de cada átomo. Más bien, estos se encuentran más cercanos a ser sistemas NVT o NPT en los que se intercambia energía con los alrededores, produciéndose fluctuaciones energéticas del sistema. Por tanto, para realizar la integración en el tiempo de los átomos y encontrar el espacio fase (posiciones y velocidades), es necesario modificar la ecuación (3, introduciendo las condiciones del sistema y su interacción con los alrededores.

Para esto, diferentes algoritmos han sido creados para mantener constantes propiedades termodinámicas como la temperatura y la presión. Por ejemplo, cuando se tienen ensambles donde la temperatura y/o la presión son constantes, un algoritmo popular para realizar los tiempos de integración es el de Nosé-Hoover, el cual usa ecuaciones de movimiento no Hamiltonianas (ecuaciones 8 y 9) para calcular el espacio fase de cada átomo del sistema y mantener constante la temperatura (Hünenberger, 2005). Conceptualmente, el termostato de Nosé-Hoover es incluido dentro del modelo (Figura 1) a través de una variable ficticia ζ , la cual es una constante de fricción que frena las partículas para mantener la temperatura constante, por lo que es como si el sistema se encontrara sumergido en un baño térmico, con lo que la distribución de la temperatura se realiza de manera uniforme a cada uno de los átomos del modelo.

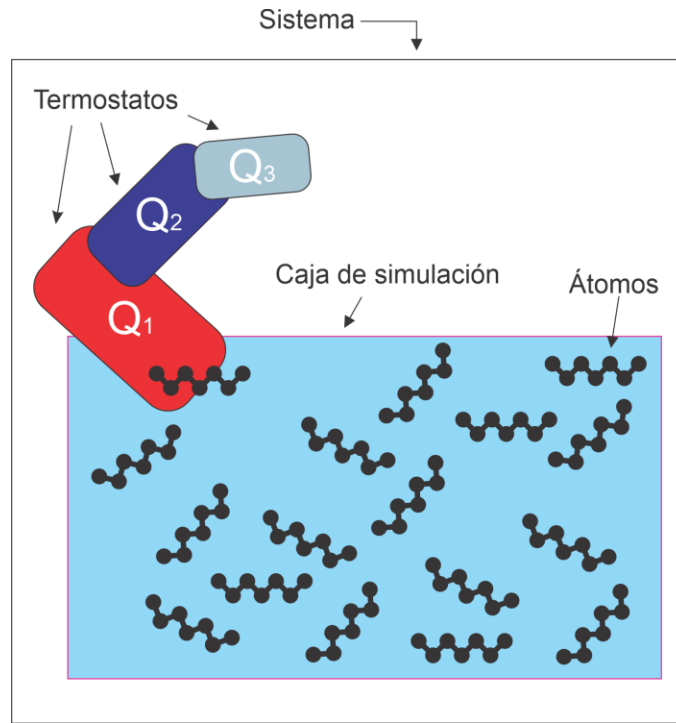
$$\vec{F}_{i(t)} - \zeta m_i \vec{v}_{i(t)} = m_i \vec{a}_{i(t)} = m_i \frac{d^2 \vec{r}_{i(t)}}{dt^2} \quad (8)$$

$$\frac{d\zeta(t)}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N m_i \frac{\vec{v}_{i(t)}^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right) \quad (9)$$

Donde Q es una constante de relajación, o constante de fricción. Mientras que k_B y T , son la constante de Boltzmann y la temperatura objetivo a la que el modelo debe mantenerse, respectivamente.

Figura 1

Representación conceptual del termostato de Nosé-Hoover. Adaptado de (Valenzuela-González, 2011)



Si en el sistema hay un solo termostato se dice que es el esquema inicial de Nosé-Hoover, pero si hay varios termostatos en forma de cadena se dice que es el esquema de las Cadenas de Nosé-Hoover. Las ecuaciones 8 y 9 pueden ser resueltas mediante el método de velocidad de Verlet asumiendo series de potencia y pasos discretos del tiempo. Los primeros cuatro pasos de la integración del algoritmo de velocidad de Verlet se calculan mediante las ecuaciones 10, 11 y 12 (Hünenberger, 2005).

$$\vec{r}_{i(t+\Delta t)} = \vec{r}_{i(t)} + \vec{v}_{i(t)}\Delta t + \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{F}_{i(t)}}{m_i} - \zeta_{(t)}\vec{v}_{i(t)}\right)\Delta t^2 \quad (10)$$

$$\vec{v}_{i(t+\frac{\Delta t}{2})} = \vec{v}_{i(t)} + \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{F}_{i(t)}}{m_i} - \zeta_{(t)}\vec{v}_{i(t)}\right)\Delta t \quad (11)$$

$$\zeta_{\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)} = \zeta_{(t)} + \frac{1}{2Q} \left(\sum_{i=1}^N m_i \frac{\vec{v}_{i(t)}^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right) \Delta t \quad (12)$$

Después de los primeros cuatro pasos de tiempo, la fricción y la velocidad se calculan mediante las ecuaciones 13 y 14 (Hünenberger, 2005).

$$\vec{v}_{i(t+\Delta t)} = \frac{\vec{v}_{i\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)} + \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{\vec{F}_{i(t+\Delta t)}}{m_i} \right)}{1 + \frac{\Delta t}{2} \zeta_{(t+\Delta t)}} \quad (13)$$

$$\zeta_{(t+\Delta t)} = \zeta_{\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)} + \frac{1}{2Q} \left(\sum_{i=1}^N m_i \frac{\vec{v}_{i\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)}^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right) \Delta t \quad (14)$$

Los manuales de buenas prácticas en MD sugieren el uso de ensambles termodinámicos NVE, NVT y NPT para las diferentes etapas de una simulación en MD (Braun et al., 2019; Grossfield et al., 2019). En la presente investigación los sistemas se simularon en los ensambles NVT y NPT para las etapas de equilibrio-estabilización y producción, usando los algoritmos de Nosé-Hoover en LAMMPS (Thompson et al., 2022).

2. Materiales y métodos

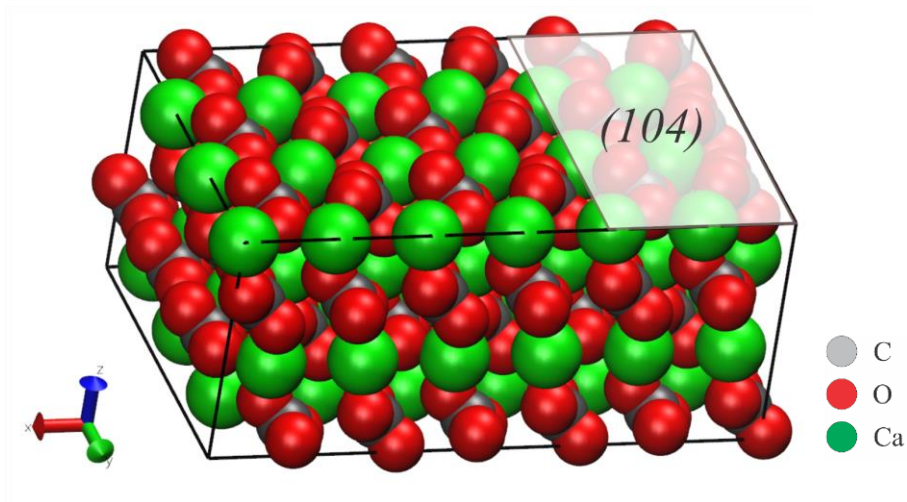
2.1. Fases y campos de fuerza

2.1.1. Modelo de la superficie de calcita

La calcita es el polimorfo mayoritario del mineral carbonatado de calcio (CaCO_3). Entre los diferentes planos superficiales de la calcita, se seleccionó el plano (104) por ser el plano de clivaje cristalográfico más estable de la misma (Figura 2) (Badizad et al., 2021).

Figura 2

La superficie (104) del mineral de la calcita



El ff desarrollado por Xiao et al (Xiao et al., 2011) fue seleccionado entre los diferentes ff disponibles para describir el mineral de calcita porque ha mostrado buenos resultados en investigaciones previas sobre propiedades de bulto e interfaciales de este mineral (Ali et al., 2020; Le et al., 2020). En el ff de Xiao, las interacciones Van der Waals son descritas por un potencial AB de Lennard – Jones (ecuación 15) el cual fue desarrollado con reglas geométricas (ecuaciones 16 y 17).

$$E_{LJ} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (15)$$

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} \quad (16)$$

$$B_{ij} = \sqrt{B_i B_j} \quad (17)$$

Donde A_i y B_i son las interacciones repulsivas y atractivas de Van der Waals, respectivamente; y r_{ij} corresponde a la distancia entre el átomo i y el átomo j .

Por otra parte, las interacciones electrostáticas de largo alcance se modelaron mediante el potencial de Coulomb (ecuación 18).

$$E_{Coul} = \frac{e^2 q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (18)$$

Donde q_i y q_j son las cargas de los átomos i y j , e es la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad del vacío.

Particularmente, para el anión carbonato, las interacciones angulares y las interacciones diédricas impropias se describen mediante un potencial armónico (ecuación 19) y un potencial periódico (ecuación 20), respectivamente.

$$E_{ang} = k_{\theta,ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{0,ijk})^2 \quad (19)$$

$$E_{impr-CO_3^{2-}} = k_{\psi,ijkl} (1 - \cos(2\psi_{ijk})) \quad (20)$$

Donde los parámetros $k_{\theta,ijk}$ y $\theta_{0,ijk}$ describen la constante de fuerza y la constante de ángulo de equilibrio entre tres átomos i, j y k que poseen un enlace, respectivamente, en este caso $O_i-C_j-O_k$. Y el parámetro $k_{\psi,ijkl}$ es la constante de fuerza del ángulo impropio entre los planos formados por los átomos $O_i-C_j-O_k$ y por los átomos $C_j-O_k-O_l$.

2.1.2. Modelos de petróleo crudo

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos que puede caracterizarse como Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos mediante el método de fraccionamiento SARA. En este trabajo, se seleccionaron dos tipos de modelos de petróleo crudo: un modelo de petróleo crudo

no polar y un modelo de petróleo crudo polar. El modelo de petróleo crudo no polar se modeló con heptano, y el modelo de petróleo crudo polar fue una mezcla de ácido heptanoico y heptano. La variación del pH se simuló cambiando el grado de protonación del ácido heptanoico, el cual tiene un $pK_a = 4.4$. Así, a $pH \ll 4.4$ (mucho menor que el pK_a) el modelo de crudo polar era una mezcla entre ácido heptanoico – heptano, a $pH = 4.4$ (igual que el pK_a) era una mezcla de ácido heptanoico – heptanoato – heptano, y a $pH \gg 4.4$ (mucho mayor que el pK_a) era una mezcla de heptanoato – heptano. Es importante señalar que, a medida que aumenta el pH aumenta la polaridad del modelo de petróleo crudo.

Los modelos de petróleo crudo fueron descritos por el *ff* de Potenciales Optimizados para Simulaciones de Líquidos – Todos los Átomos (*Optimized Potentials for Liquid Simulations – All Atoms*, OPLS-AA) (Jorgensen et al., 1996) que es compatible con el Xiao *ff*. Por lo tanto, el *ff* OPLS-AA utiliza las mismas ecuaciones 15, 16, 17, 18 y 19 que el *ff* de Xiao pero añade un potencial armónico para las interacciones de enlace entre dos átomos (ecuación 21), un potencial periódico para las interacciones diédricas propias (ecuación 22) y un potencial armónico para las interacciones diédricas impropias (ecuación 23).

$$E_{enl} = k_{r,ij}(r_{ij} - r_{0,ijk})^2 \quad (21)$$

$$E_{die-pro} = V_{0,ijkl}(1 + \cos(\varphi_{ijkl})) + V_{1,ijkl}(1 - \cos(2\varphi_{ijkl})) + V_{2,ijkl}(1 + \cos(3\varphi_{ijkl})) + V_{3,ijkl}(1 - \cos(4\varphi_{ijkl})) \quad (22)$$

$$E_{die-impro} = k_{\Phi,ijkl}(\Phi_{ijkl} - \Phi_{0,ijkl})^2 \quad (23)$$

Donde $k_{r,ij}$ y $r_{0,ijk}$ son la constante de fuerza y la distancia de equilibrio entre dos átomos enlazados i y j , respectivamente. $V_{0,ijkl}$, $V_{1,ijkl}$, $V_{2,ijkl}$, $V_{3,ijkl}$ son las constantes de fuerza del diedro propio formado por los cuatro átomos i , j , k , y l . Del mismo modo, $k_{\Phi,ijkl}$ y $\Phi_{0,ijkl}$ son la constante

de fuerza y el ángulo impropio de equilibrio entre los dos planos formados por los átomos i, j , y k , y los átomos j, k , y l , cuando los átomos i, k y l están enlazados al átomo central j .

2.1.3. Modelos de aguas de salinidad ajustada

Con el fin de comprender los efectos individuales de algunos iones presentes en el agua de formación y en el agua utilizada en las técnicas de inyección de agua del EOR, se seleccionaron las sales NaCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, CaSO₄ y MgSO₄ para construir los modelos del SW.

Los iones de Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, y Cl⁻ fueron descritos con el *ff* OPLS-AA (ecuaciones 15, 16, 17 y 18) (Jorgensen et al., 1996). En el caso del SO₄²⁻, las interacciones intermoleculares, es decir, Lennard-Jones y Coulomb (ecuaciones 15, 16, 17 y 18) fueron descritas por el *ff* Cannon (Cannon et al., 1994); mientras que, las interacciones intramoleculares, es decir, enlace (ecuación 21) y enlace angular (ecuación 19) fueron descritas por el *ff* de Williams (Williams et al., 2014). Además, se utilizó el *ff* TIP3P (Jorgensen et al., 1983) para describir el modelo del agua (ecuaciones 15, 16, 17, 19 y 21) porque el *ff* de Xiao se parametrizó para que fuera compatible con el *ff* TIP3P (Xiao et al., 2011). Todos los parámetros intermoleculares se indican en el Apéndice A y el Apéndice B.

2.2. Distribución de iones sobre la superficie (104) de la calcita y la doble capa eléctrica

Para evaluar la afinidad superficial de la superficie de calcita hacia los iones SW, así como la formación de la EDL, se construyeron cajas de simulación con una configuración inicial como la mostrada en la Figura 3a. Para ello se utilizaron los programas PACKMOL (Martínez et al., 2009) y VMD (Humphrey et al., 1996).

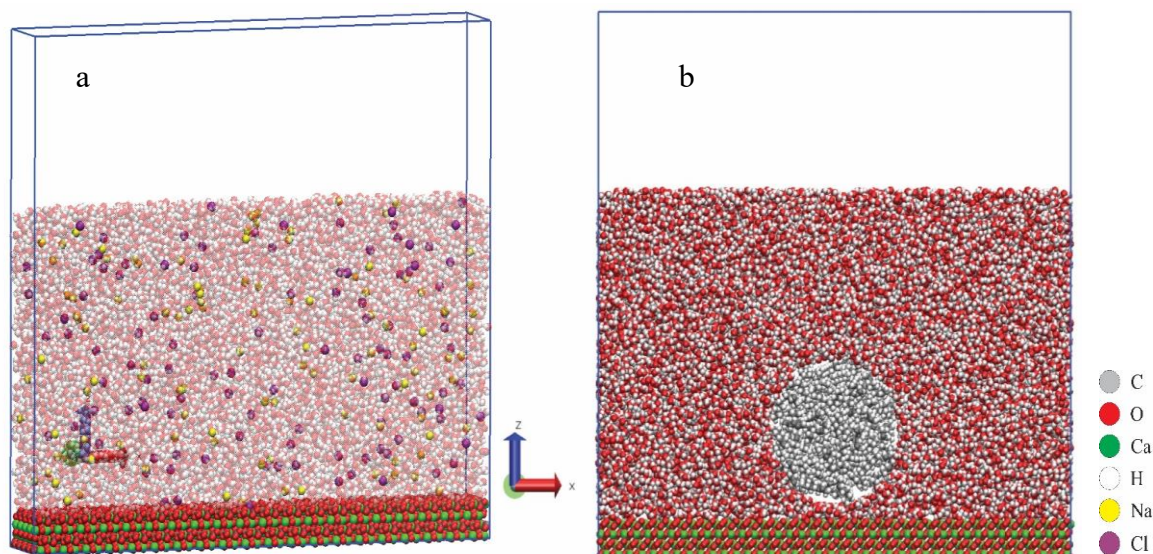
Las dimensiones de las cajas de simulación fueron 161.9180 x 24.9500 x 153.6724 Å³, donde 161.9180 x 24.9500 x 10.6724 Å³ pertenecían a la superficie de la calcita, 161.9180 x 24.9500 x 90 Å³ pertenecían a los modelos SW (cada uno con 11777 moléculas de agua), y

161.9180 x 24.9500 x 53 Å³ pertenecían al espacio de vacío que asegura la no interacción del sistema con su réplica en el eje z.

Los modelos del SW evaluados fueron las sales de NaCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄ y MgSO₄ a 3000 ppm y 30000 ppm y la sal de CaSO₄ a 2600 ppm y 26000 ppm. Las sales de NaCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄ y MgSO₄ tienen solubilidades máximas por encima de 30000 ppm (National Center for Biotechnology Information, 2023a, 2023e, 2023f, 2023c, 2023b). Mientras que CaSO₄ tiene una solubilidad máxima de alrededor de 2600 ppm (National Center for Biotechnology Information, 2023d). Sin embargo, es sabido que, en los fenómenos interfaciales, cerca de la interfase, la concentración de una sal puede ser mayor o menor que la concentración en la región de bulto. Por lo tanto, para entender y tratar de reproducir el efecto de la alta salinidad del CaSO₄ en la interfase entre la superficie (104) de la calcita y el SW, el CaSO₄ a 26000 ppm fue simulada.

Figura 3

- a) Configuración inicial de las simulaciones sobre la afinidad superficial de la calcita a los iones.
- b) Configuración inicial de las simulaciones sobre el efecto del SW sobre la afinidad superficial de la calcita a los modelos de petróleo crudo



2.3. Efectos del agua de salinidad ajustada sobre la afinidad superficial de la calcita hacia los modelos de petróleo crudo

En este trabajo se utilizó la configuración de la gota cilíndrica de petróleo crudo (Tenney & Cygan, 2014) para evaluar la afinidad de la superficie (104) de la calcita hacia los modelos de crudo estudiados. En concreto, los modelos de crudo de forma cilíndrica se dispusieron a 5 Å por encima de la superficie de la calcita y se rodearon de agua o SW, como muestra la Figura 3b. La geometría cilíndrica de las gotas proporciona ventajas para calcular el ángulo de contacto a nano escala, al reducir la tensión en la triple interfase y la curvatura de la gota (Klauser et al., 2022). Además, las condiciones periódicas de frontera en el eje y se aprovechan para reducir el tamaño de la simulación y el costo computacional.

Las dimensiones de las cajas de simulación fueron 161.9180 x 24.9500 x 153.6724 Å³, donde 161.9180 x 24.9500 x 10.6724 Å³ pertenecían a la superficie de la calcita, 161.9180 x 24.9500 x 110 Å³ pertenecían a los modelos del SW (cada uno con 11777 moléculas de agua), y 161.9180 x 24.9500 x 43 Å³ pertenecían al espacio de vacío que garantiza la no interacción del sistema con su réplica en el eje z. Las gotas cilíndricas tenían un radio de 22 Å y una anchura de 24.9500 Å.

La Tabla 1 muestra todos los sistemas en los que se evaluó la afinidad de la superficie de calcita a los modelos de petróleo crudo. Para las simulaciones con heptanoato (modelo de petróleo crudo polar a pH = 4.4 y pH >> 4.4), fue necesario añadir cationes adicionales a los modelos del SW buscando neutralizar la carga del sistema. Es importante señalar que estos cationes añadidos no se incluyeron en el cálculo de la concentración del SW. Del mismo modo, no se tuvieron en cuenta los efectos del pH sobre el mineral de calcita y las sales de sulfato. El mineral de calcita se mantuvo fijo mediante el uso del comando -setforce- en LAMMPS.

Las concentraciones de sal de 2600 ppm y 3000 ppm fueron consideradas como condiciones de baja concentración de sal (*Low Salinity Concentration Condition*, LSCC), y de 26000 ppm y 30000 ppm como condiciones de alta concentración de sal (*High Salinity Concentration Condition*, HSCC).

Tabla 1

Sistemas evaluados en la afinidad superficial de la calcita a los modelos de petróleo crudo dispersos en diferentes modelos del SW

	Composición del modelo de petróleo crudo (fase dispersa) / Composición inteligente del agua (fase continua)	Número de moléculas	Concentración de compuestos polares (ppm) / concentración de sal (ppm)	pH
Modelo de petróleo crudo no	Agua/heptano	1453 / 1264	----/----	
	Heptano/agua	156 / 11777	----/----	
	Heptano/NaCl – agua	156 / (11 ⁺ 11 ⁻) – 11777	---- / 3000	
		156 / (112 ⁺ 112 ⁻) – 11777	---- / 30000	
	Heptano/CaCl ₂ – agua	156 / (6 ⁺ 12 ⁻) – 11777	---- / 3000	
		156 / (59 ⁺ 118 ⁻) – 11777	---- / 30000	----
	Heptano/CaSO ₄ – agua	156 / (4 ⁺ 4 ⁻) – 11777	---- / 2600	
		156 / (42 ⁺ 42 ⁻) – 11777	---- / 26000	
	Heptano/MgSO ₄ – agua	156 / (5 ⁺ 5 ⁻) – 11777	---- / 3000	
		156 / (55 ⁺ 55 ⁻) – 11777	---- / 30000	
Modelo de petróleo crudo polar	Heptanoato – heptano/Na ⁺ – agua	30 – 156 / 30 – 11777	198652 / ----	
	Heptanoato – heptano/Ca ²⁺ – agua	30 – 156 / 15 – 11777	198652 / ----	
	Heptanoato – heptano/Mg ²⁺ – agua	30 – 156 / 15 – 11777	198652 / ----	
	Heptanoato – heptano/NaCl – agua	30 – 156 / (11 ⁺ 11 ⁻) – 11777	198652 / 3000	
		30 – 156 / (112 ⁺ 112 ⁻) – 11777	198652 / 30000	
	Heptanoato – heptano/Na ₂ SO ₄ – agua	30 – 156 / (38 ⁺ 4 ⁻) – 11777	198652 / 3000	>> 4.4
		30 – 156 / (122 ⁺ 46 ⁻) – 11777	198652 / 30000	
	Heptanoato – heptano/CaCl ₂ – agua	30 – 156 / (6 ⁺ 12 ⁻) – 11777	198652 / 3000	
	30 – 156 / (59 ⁺ 118 ⁻) – 11777	198652 / 30000		
	Heptanoato – heptano/CaSO ₄ – agua	30 – 156 / (4 ⁺ 4 ⁻) – 11777	198652 / 2600	

	$30 - 156 / (42^+ 42^-) - 11777$	$198652 / 26000$	
Heptanoato – heptano/MgCl ₂ – agua	$30 - 156 / (22^+ 14^-) - 11777$	$198652 / 3000$	
	$30 - 156 / (83^+ 136^-) - 11777$	$198652 / 30000$	
Heptanoato – heptano/MgSO ₄ – agua	$30 - 156 / (5^+ 5^-) - 11777$	$198652 / 3000$	
	$30 - 156 / (55^+ 55^-) - 11777$	$198652 / 30000$	
Ácido heptanoico – heptanoato – heptano/Na ⁺ – agua	$15 - 15 - 156 / 15 - 11777$	$100023 - 99249 / ----$	
Ácido heptanoico – heptanoato – heptano/NaCl – agua	$15 - 15 - 156 / (26^+ 11^-) -$ 11777	$100023 - 99249 / 3000$ $100023 - 99249 / 30000$	$= 4.4$
	$15 - 15 - 156 / (127^+ 112^-) -$ 11777		
Ácido heptanoico – heptano/agua	$15 - 156 / 11777$	$199892 / ----$	
Ácido heptanoico – heptano/NaCl – agua	$15 - 156 / (11^+ 11^-) - 11777$	$199892 / 3000$	$<< 4.4$
	$15 - 156 / (112^+ 112^-) - 11777$	$199892 / 30000$	

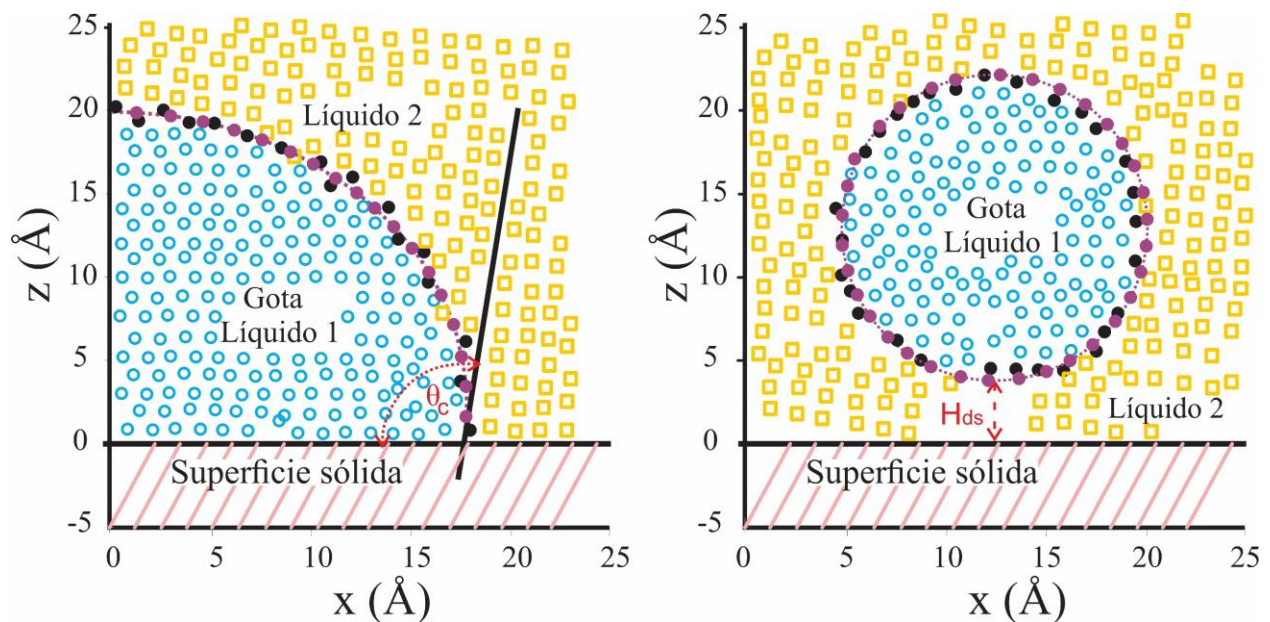
Nota: ⁺ y ⁻ por encima de los números corresponden al número de cationes y aniones en el agua, respectivamente. Las concentraciones en los modelos de petróleo crudo corresponden a las moléculas polares en el heptano. = igual a, << mucho menor que, y >> mucho mayor que.

2.3.1. Estimación de la afinidad superficial de la calcita hacia las gotas de petróleo crudo

La Figura 4 muestra dos casos hipotéticos de gotas sobre una superficie, simulados por MD. Como muestran, algunas gotas pueden estar en contacto directo con la superficie (Figura 4a) o no (Figura 4b). Para las gotas que están en contacto directo con la superficie, el ángulo de contacto es una medida de la afinidad superficial de la superficie a la gota. En el caso de las gotas que no están en contacto directo con la superficie, nosotros propusimos un enfoque alternativo para evaluar la afinidad superficial mediante el cálculo de la altura de las gotas sobre la superficie (H_{ds}).

Figura 4

Casos hipotéticos de gotas en una simulación por MD. a) Una gota que está en contacto directo con la superficie y tiene un ángulo de contacto. b) Una gota que no está en contacto directo con la superficie y tiene una altura H_{ds} sobre la superficie



En nuestra metodología, el perfil de masa de densidad de la gota se utiliza para delimitar las interfaces. Inicialmente, los parámetros X_e , ρ , y w de la ecuación 24 se ajustan a la densidad

$\rho(X)|_Z$ de cada altura Z en el eje Z . A continuación, los parámetros X_c , R , y Z_c de la ecuación 25 se ajustan a los puntos X_e y Z . Por último, la altura de las gotas (H_{ds}) se calculan con la ecuación 26.

$$\rho(X)|_Z = \frac{\rho}{2} (1 - \tanh(\frac{2(X-X_e)}{w})) \quad (24)$$

$$R^2 = (X_e - X_c)^2 + (Z - Z_c)^2 \quad (25)$$

$$H_{ds} = Z_c - R \quad (26)$$

Donde X_e es el centro de la interfase, w es el espesor de la interfase y ρ es la densidad media de la gota. R , X_c , y Z_c son el radio y el centro de la circunferencia en los ejes X y Z , respectivamente. Los puntos negros de la Figura 4 son los pares de puntos X_e y Z (mitad de la interfase gota - SW) de las gotas y los puntos morados son los puntos ajustados a los puntos negros por la ecuación 25. Las gotas con H_{ds} entre 1.5 y 5 Å (1/2 del *cutoff* o corte) se consideran que interaccionan fuertemente con la superficie (104) de la calcita, mientras que las gotas con H_{ds} superiores a 5 Å se consideran que interaccionan débilmente.

Adicionalmente, se calcularon perfiles de densidad unidimensionales y bidimensionales (densidad másica y densidad numérica), funciones de distribución angular (*angular distribution function, adf*) y funciones de distribución radial (*radial distribution function, rdf*) para cada fase durante la etapa de producción con resoluciones espaciales y temporales de 0.2 Å, 1.8 grados y 1 fs, respectivamente; estos valores termodinámicos se promediaron cada 1 ns o todo el tiempo de la etapa producción a lo largo de toda la etapa de producción.

2.4. Condiciones de simulación

Todas las simulaciones se realizaron utilizando el software LAMMPS (Thompson et al., 2022) con una temperatura, presión y *cutoff* establecidos en 298.15 K, 1 atm y 10 Å, respectivamente. Las simulaciones de la sección 2.2, centradas en la EDL sobre la superficie de la

calcita, siguieron estas etapas: 1 ns en un ensamble NVT, 1 ns en un ensamble NPT y 4 ns en un ensamble NVT, todo durante la etapa de estabilización. Por último, 8 ns en un ensamble NVT durante la etapa de producción.

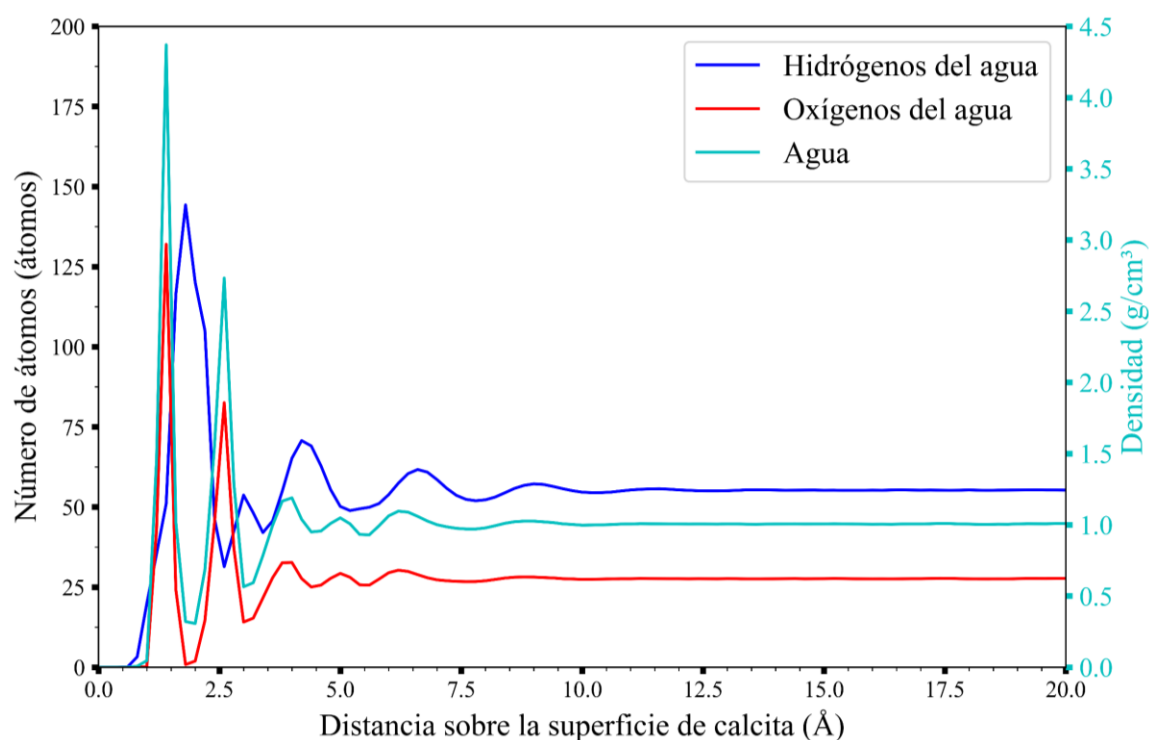
En el contexto de las simulaciones de la afinidad superficial de la calcita hacia las gotas modelo de petróleo crudo de la sección 2.3, se exploraron diferentes condiciones de simulación. Cuando se empleó el modelo de petróleo crudo no polar, las simulaciones progresaron a través de varias etapas: comenzando con 1 ns en un ensamble NVT, seguido de 1 ns en un ensamble NPT, luego 1 ns en un ensamble NVT para la estabilización, y finalmente 5 ns en un ensamble NVT para la producción. Por otra parte, cuando se utilizó el modelo de crudo polar, las etapas de simulación fueron las siguientes: 1 ns en un ensamble NVT, 1 ns en un ensamble NPT, 8 ns en un ensamble NVT para la estabilización y 8 ns en un ensamble NVT para la producción. Además, para evaluar si el tiempo de producción fue lo suficientemente largo para alcanzar el equilibrio termodinámico, el modelo de crudo polar disperso en el SW de NaCl a 3000 ppm y MgSO₄ a 30000 ppm ambos a pH >> 4.4, se les permitió evolucionar 12 ns adicionales durante la etapa de producción.

3. Resultados y discusión

3.1. Doble capa eléctrica sobre la superficie (104) de la calcita

Figura 5

Perfil unidimensional de la distribución de hidrógenos y oxígenos del agua, y perfil unidimensional de densidad de masa sobre la superficie (104) de la calcita. Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns



Una de las características más destacadas de los resultados de las simulaciones es que aparentemente el agua se dispone en una doble capa de hidratación (*Double Hydration Layer*, DHL) entre 1.0 y 3.0 Å sobre la superficie de la calcita. Al realizar un perfil unidimensional de densidad de masa del agua, se observaron dos máximos de alta densidad de aproximadamente 4 y 2.5 g/cm³ sobre la superficie de la calcita como muestran las líneas de color cian en la Figura 5 y la Figura 6, así como en el Apéndice C y Apéndice D. Además, al calcular los perfiles

unidimensionales de la distribución de los oxígenos e hidrógenos de las moléculas de agua sobre la superficie de calcita (Figura 5), se encontró que la distribución de los átomos sobre la superficie seguía el siguiente orden: oxígenos (1.4 Å), hidrógenos (1.8 Å), oxígenos (2.5 Å) e hidrógenos (3.0 Å). En la cual, el primer máximo de distribución atómica del hidrógeno es por poco más alto que la de los oxígenos, pero que por su forma ancha y con un hombro, aparentemente está compuesta por la superposición de dos máximos de distribución, con lo cual, es posible inferir que en la primera capa de la DHL las moléculas de agua se encuentran orientadas mayoritariamente con los oxígenos hacia la superficie, mientras que en la segunda capa, las moléculas de agua se encuentran mayoritariamente orientadas con los hidrógenos hacia la superficie. Este fenómeno del aparente ordenamiento de las moléculas de agua en una DHL puede ser explicado a través de la estructura química de la calcita y ha sido encontrado antes en estudios experimentales (Brugman et al., 2020; Fenter et al., 2000, 2013; Fenter & Sturchio, 2012; Geissbühler et al., 2004; Heberling et al., 2011; Magdans et al., 2007).

Debido a su proporción estequiométrica de $Ca_{calcite}^{2+}$ y $CO_{3,calcite}^{2-}$, la superficie (104) de la calcita no tiene carga eléctrica neta. Sin embargo, por la distribución espacial de sus iones, esta presenta una leve polaridad; la cual fue confirmada mediante el cálculo del momento dipolar, dando como resultado el vector $-2.6724 * 10^{-31}\hat{i} - 1.1151 * 10^{-40}\hat{j} + 2.6724 * 10^{-31}\hat{k}$ (C * m), que como se evidencia, tiene una componente positiva que apunta sobre la superficie (104) de la calcita con una dirección de 135, 90 y 45 grados con respecto a los ejes x, y, y z, respectivamente. Adicionalmente, la superficie (104) de la calcita tiene sitios receptores de cargas positivas ($CO_{3,calcite}^{2-}$) y sitios receptores de cargas negativas ($Ca_{calcite}^{2+}$) que pueden interactuar fuertemente con las moléculas de agua a través de las interacciones electrostáticas $Ca_{calcite}^{2+} - -OH_2$ e interacciones de puente de hidrógeno $CO_{3,calcite}^{2-} - -H_2O$. De esta manera, esto sugiere que el

efecto combinado entre un momento dipolar cuyas líneas de campo apuntan hacia arriba de la superficie y sitios receptores de cargas positivas y negativas, podrían explicar porque las moléculas de agua se organizan en una DHL con los oxígenos apuntando hacia la superficie en la primera capa, y los hidrógenos en la segunda. Estos resultados muestran la fuerte afinidad de la superficie de la calcita por el agua, lo que concuerda con investigaciones anteriores (Badizad et al., 2021; Koleini, Badizad, Ghatee, et al., 2019).

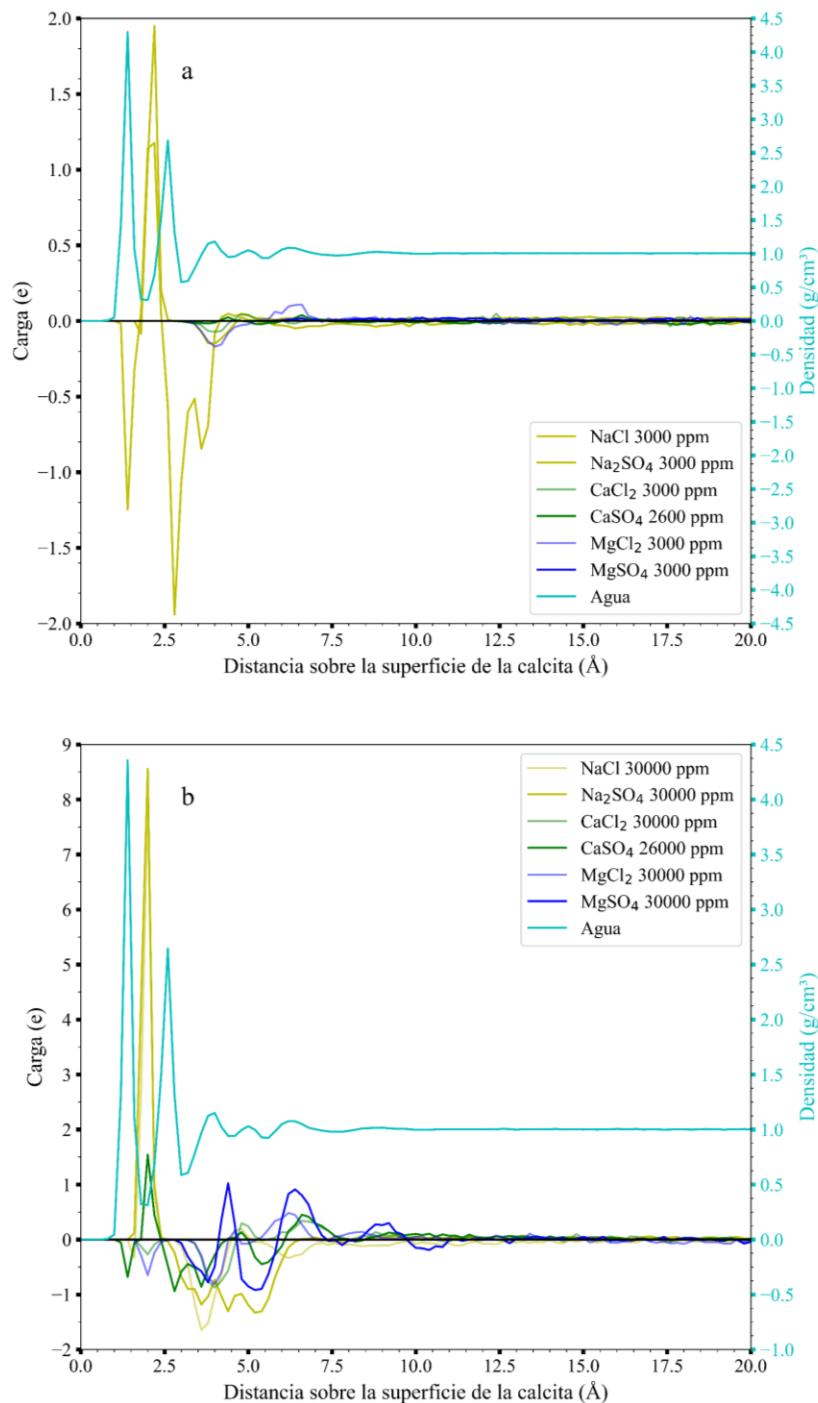
Los modelos del SW de las sales NaCl y Na₂SO₄ formaron la doble capa eléctrica (EDL) con la capa Stern compuesta por Na⁺ y la capa Difusa compuesta por Cl⁻ o SO₄²⁻ sobre la superficie (104) de la calcita a LSCC y HSCC, como se muestra en el perfil unidimensional de la distribución de cargas de la Figura 6a y la distribución de iones del Apéndice Ca-b y el Apéndice Da-b. El modelo del SW de la sal de NaCl a LSCC y HSCC formó un primer máximo de carga positiva alrededor de 2.3 Å; asimismo, un segundo máximo de carga negativa alrededor de 3.5 Å (Figura 6a-b, Apéndice Ca-b, Apéndice Da-b). De forma similar, el modelo del SW de la sal Na₂SO₄ a HSCC mostró un primer máximo cargado positivamente alrededor de 2.3 Å y segundo máximo cargado negativamente alrededor de 4.0 Å (Figura 6b, Apéndice Db). Estos dos máximos cargados positiva (Na⁺) y negativamente (Cl⁻ o SO₄²⁻) de los modelos SW de NaCl y Na₂SO₄, se encontraban dentro de la DHL del agua y pueden considerarse como las capas Stern y Difusa de la EDL, respectivamente. Por otro lado, y en particular, el modelo del SW de la sal Na₂SO₄ a LSCC mostró un primer máximo débil de carga negativa alrededor de 1.5 Å, seguido de un máximo más alto cargado positivamente alrededor de 2.3 Å, y un tercer máximo más alto cargado negativamente alrededor de 3.3 Å (Figura 6a, Apéndice Ca). Teniendo en cuenta que la altura del primer máximo de carga del Na₂SO₄ estaba alrededor de -1.3 e (2/3 de la carga del SO₄²⁻), y que el segundo y el tercer máximo son más altos que esta, nosotros consideramos que el segundo y el tercer máximo

pueden ser considerados como las capas de Stern y Difusa de la EDL, respectivamente. Adicionalmente, es de destacar, que los Na^+ , los cuales formaron la capa de Stern, se encontraban entre el primer y el segundo máximo de distribución de los oxígenos de la DHL; mientras que, los Cl^- y SO_4^{2-} , que formaban la capa difusa, estaban justo después del segundo máximo de distribución de los hidrógenos de la DHL.

Contrariamente a los modelos del SW de NaCl y Na_2SO_4 , los modelos del SW de las sales CaCl_2 , CaSO_4 , MgCl_2 y MgSO_4 no formaron la doble capa eléctrica (EDL) sobre la superficie (104) de la calcita a LSCC y HSCC, como muestran la Figura 6 y el Apéndice Cc-f y Apéndice Dc-f. Los iones de las sales CaCl_2 , CaSO_4 , MgCl_2 y MgSO_4 a LSCC no penetraron en la DHL del agua y permanecieron lejos de la superficie de la calcita en una distribución aleatoria (Figura 6a, Apéndice Cc-f). Además, al aumentar la concentración hasta HSCC, algunos iones de estas sales penetraron en la DHL del agua debido al aumento de la saturación en la región de la masa de agua (Figura 6b, Apéndice Db), formando varios máximos débiles, consecutivos y cargados negativa y positivamente sobre la superficie de la calcita, pero sin mostrar unas capas Stern y Difusa claras.

Figura 6

Perfil unidimensional de la distribución de carga de los iones de las sales de los modelos del SW y el perfil unidimensional de la densidad de masa del agua sobre la superficie (104) de la calcita a LSCC y HSCC. a) LSCC. b) HSCC. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns



El Apéndice E muestra la *rdf* normalizada y el número de coordinación entre $Na^+ - O_{H_2O}$, $Ca^{2+} - O_{H_2O}$, $Mg^{2+} - O_{H_2O}$, $SO_4^{2-} - H_{H_2O}$ y $Cl^- - H_{H_2O}$ de los modelos del SW a LSCC. Adicionalmente, la Tabla 2 resume el radio y el número de moléculas de agua de la primera capa de hidratación del Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} y Cl^- ; y la Figura 7 muestra la *rdf* entre el $CO_{3,calcita}^{2-} - Na^+$, $Ca_{calcita}^{2+} - Na^+$, $CO_{3,calcita}^{2-} - Ca^{2+}$, $Ca_{calcita}^{2+} - Ca^{2+}$, $CO_{3,calcita}^{2-} - Ca^{2+}$, $Ca_{calcita}^{2+} - Mg^{2+}$. Estos datos nos permiten comprender por qué los modelos del SW de las sales NaCl y Na_2SO_4 formaron la EDL sobre la superficie (104) de la calcita y las sales $CaCl_2$, $CaSO_4$, $MgCl_2$ y $MgSO_4$ no. Como muestra la *rdf* de la Figura 7, el radio y el primer máximo de probabilidad entre los iones $CO_{3,calcite}^{2-}$ y Na^+ es más corta y más intensa que las del $CO_{3,calcita}^{2-}$ con el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , respectivamente; por lo que es posible deducir que el equilibrio de fuerzas entre las interacciones de Van der Waals y electrostáticas de los iones $CO_{3,calcita}^{2-}$ y $Ca_{calcita}^{2+}$ con el Na^+ es más favorable que Ca^{2+} y Mg^{2+} . Además, como se muestra en la Tabla 2, entre los cationes, el Na^+ tiene la esfera de hidratación más débil, donde su baja carga y su gran radio de hidratación (de la primera y segunda esfera) lo coordinan a una menor cantidad de moléculas de agua, con lo cual, su esfera de hidratación es menos rígida que la del Ca^{2+} y el Mg^{2+} , sugiriendo que debido a esto pueden penetrar y situarse en el mínimo entre los dos máximos de la DHL del agua más fácilmente.

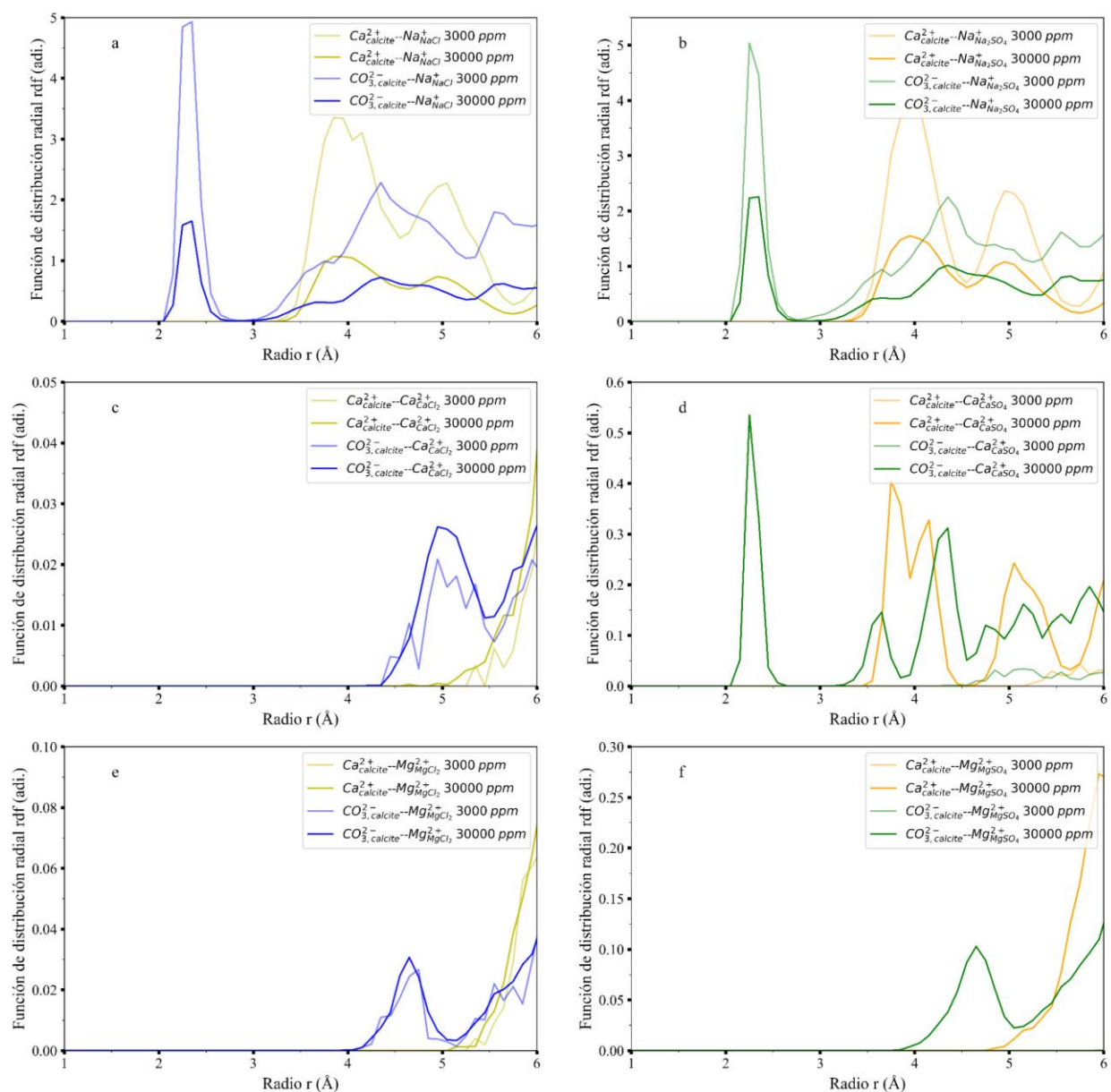
Tabla 2

Radio y número de coordinación (moléculas de agua) de la primera y segunda esfera de hidratación de los iones

Ion	Primera esfera de hidratación		Segunda esfera de hidratación	
	Radio (Å)	Moléculas de agua coordinadas	Radio (Å)	Moléculas de agua coordinadas
Cl ⁻	2.25	1.4288	3.55	6.170
SO ₄ ²⁻	2.85	2.9041	4.15	11.3534
Na ⁺	2.45	3.1779	4.55	12.369
Mg ²⁺	1.95	3.4406	4.25	12.2353
Ca ²⁺	2.35	3.8426	4.65	15.1538

Figura 7

Función de distribución radial rdf entre $Ca_{calcita}^{2+}$ $CO_{3,calcita}^{2-}$ y los cationes Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} de los modelos SW. A) NaCl. B) Na_2SO_4 . C) $CaCl_2$. D) $CaSO_4$. E) $MgCl_2$. F) $MgSO_4$. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns

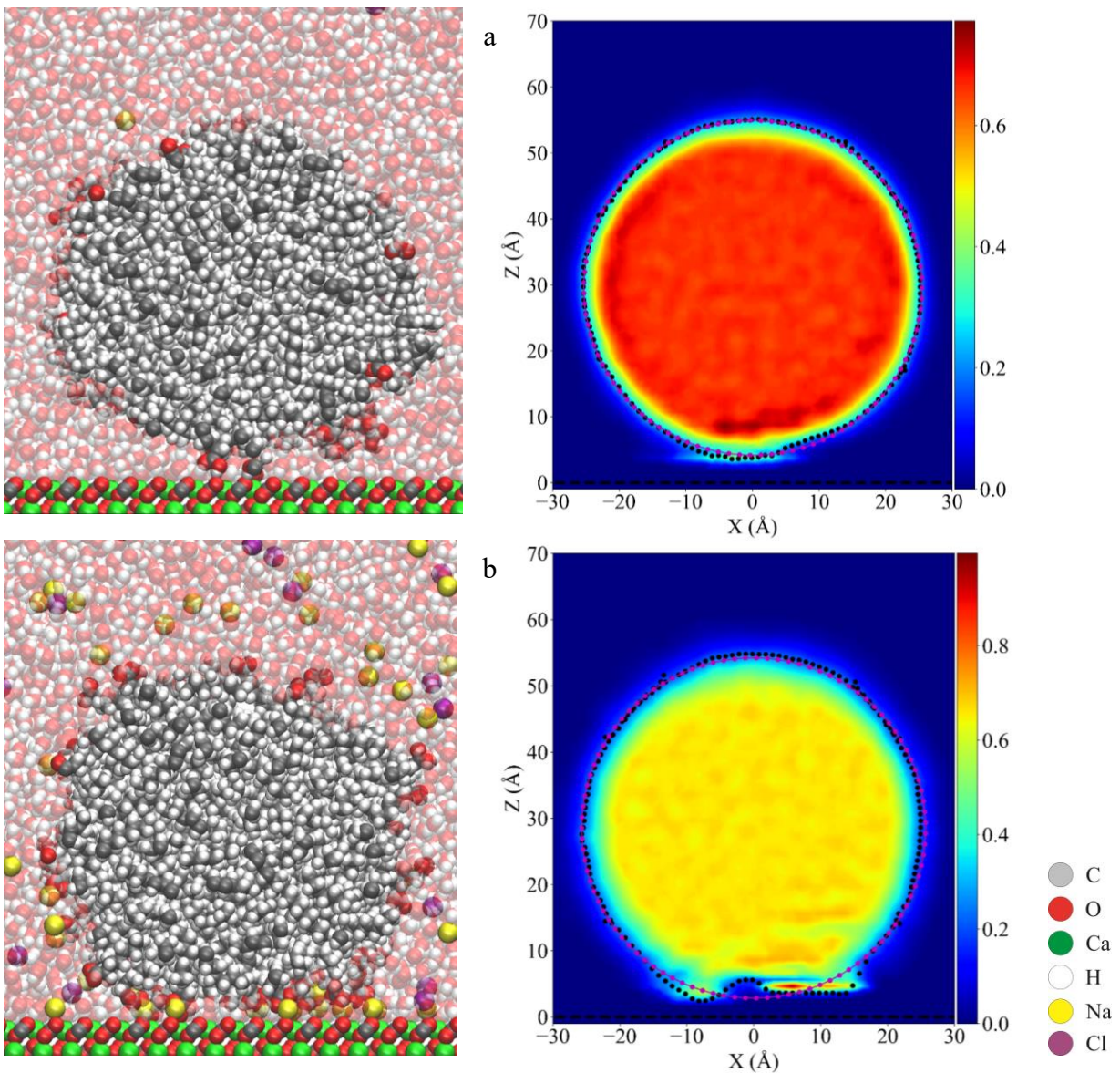


3.2. Efectos de la salinidad y el pH sobre la afinidad entre la superficie de la calcita (104) y los modelos del petróleo crudo

En la sección anterior, se demostró que la superficie (104) de la calcita estaba fuertemente mojada por el agua en todas las condiciones evaluadas. Cabe destacar que, los resultados muestran que los modelos de gotas de petróleo crudo tuvieron variaciones en sus alturas (H_{ds}) en función de las condiciones de salinidad y pH. Ese comportamiento característico permitió analizar el alcance desde una perspectiva diferente: el descriptor H_{ds} puede seguirse a lo largo de la etapa de producción a unos valores determinados de pH y salinidad. La Figura 8 muestra las capturas de las dinámicas y los perfiles bidimensionales de la densidad de masa de dos modelos de gotas de petróleo crudo dispersos en los modelos del SW de NaCl: en primer lugar, el modelo de crudo polar (ácido heptanoico – heptano) a LSCC y pH $\ll 4.4$ (Figura 8a); y, en segundo lugar, el modelo de crudo polar (heptanoato – heptano) a HSCC y pH $\gg 4.4$ (Figura 8b). Para garantizar que las simulaciones habían alcanzado el equilibrio termodinámico, se utilizó la evolución temporal de H_{ds} como descriptor de equilibrio y, significativamente, sus valores fueron casi constantes a lo largo de la etapa de producción, como se muestra en el Apéndice F, Apéndice G, Apéndice H y Apéndice I.

Figura 8

Capturas de las dinámicas y los perfiles bidimensionales de la densidad de masa de dos modelos polares de petróleo crudo. a) Modelo de crudo polar disperso en el modelo del SW de NaCl a LSCC y $pH \ll 4.4$. b) Modelo de petróleo crudo polar disperso en el modelo del SW de NaCl a HSCC y $pH \gg 4.4$. La línea negra representa la superficie



3.2.1. Efecto del agua de salinidad ajustada sobre la afinidad de la calcita hacia el petróleo crudo no polar

Los efectos de la salinidad de los modelos del SW, es decir, la concentración de sal y el tipo de sal, no afectaron a la afinidad superficial de la superficie (104) de la calcita hacia el modelo de crudo no polar. La Tabla 3 y la Figura 9 muestran el efecto de los modelos del SW sobre el descriptor H_{ds} : la gota se situó entre 8 y 14 Å sobre la superficie del mineral en todos los casos estudiados, lo que significa que el crudo no polar interactúa débilmente con la superficie de la calcita independientemente del tipo de la salinidad. En general, la alta afinidad de la superficie de la calcita por el agua, y la débil interacción entre el heptano, los iones y la superficie de la calcita fueron condiciones suficientes para que el crudo no polar no interaccionara con la superficie de la calcita.

Tabla 3

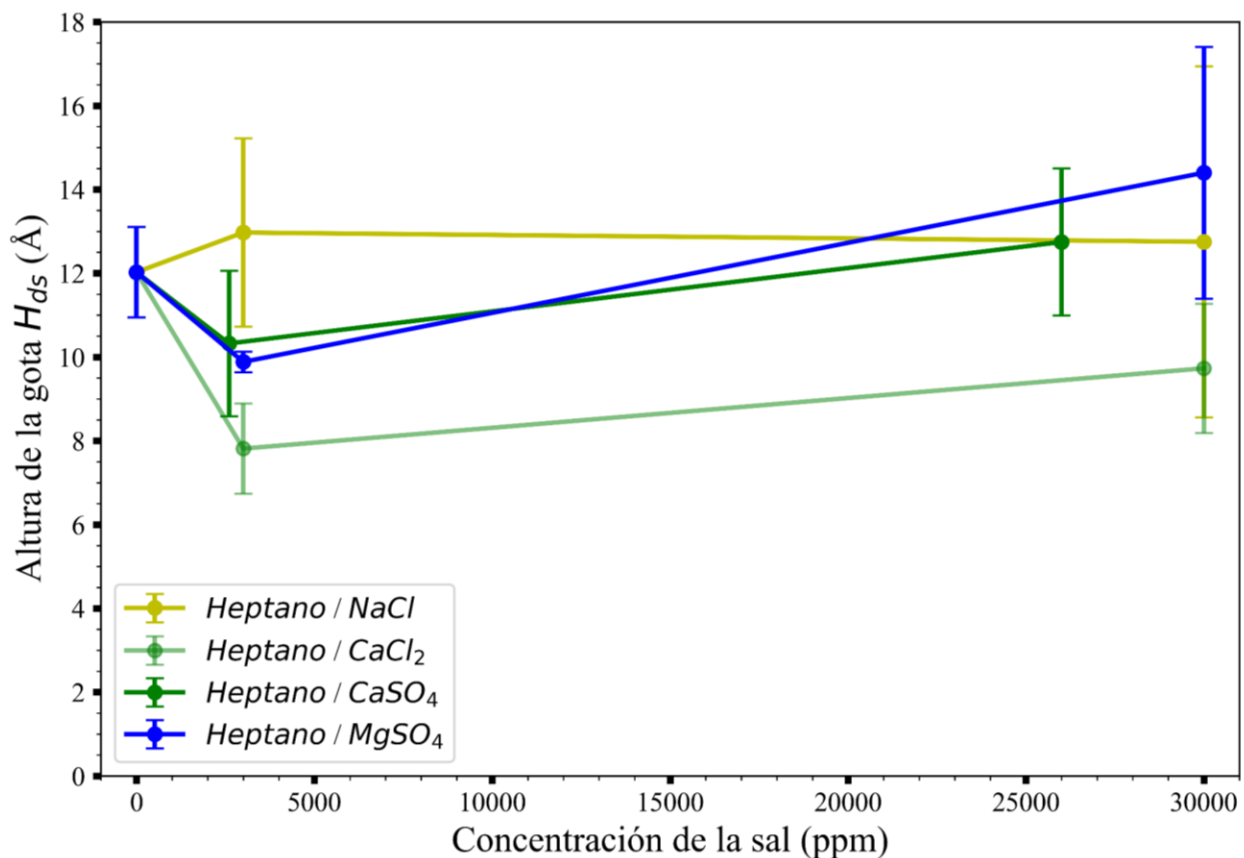
Efecto de la salinidad de los modelos del SW sobre la altura de las gotas (H_{ds}) del modelo de petróleo crudo no polar (heptano) sobre la superficie (104) de la calcita

Agua de salinidad ajustada (SW)	Altura de la gota sobre la superficie H_{ds} (Å)	
	LSCC	HSCC
NaCl	12.9720 ± 2.2467	12.7521 ± 4.1906
CaCl ₂	7.8149 ± 1.0767	9.7317 ± 1.5392
CaSO ₄	10.3242 ± 1.7373	12.7472 ± 1.7542
MgSO ₄	9.8850 ± 0.2453	14.3997 ± 3.0057

Nota: El H_{ds} de la gota a 0 ppm fue 12.0266 ± 1.0785 Å.

Figura 9

Efecto de la salinidad de los modelos del SW sobre la altura de las gotas (H_{ds}) del modelo de petróleo crudo no polar (heptano) sobre la superficie (104) de la calcita. Cada H_{ds} se calculó para 1 ns y se promedió en 5 ns en la etapa de producción



3.2.2. Efectos del agua de salinidad ajustada sobre la afinidad de la calcita hacia el petróleo crudo polar

3.2.2.1. Efectos del agua de salinidad ajustada a $\text{pH} \gg 4.4$ sobre la afinidad de la calcita hacia el petróleo crudo polar. La salinidad de los modelos del SW a $\text{pH} \gg 4.4$ afectó en gran medida a la interacción entre la calcita y el modelo de crudo polar (heptanoato – heptano), en comparación con el modelo de crudo no polar (sección 3.2.1). El descriptor H_{ds} se resume en la Tabla 4 y en la Figura 10 para las salinidades estudiadas. Como puede observarse, la gota en el

modelo del SW de NaCl y Na₂SO₄ a LSCC y HSCC, y la sal MgSO₄ a LSCC, interactuaron fuertemente con la superficie de calcita ($H_{ds} < 5 \text{ \AA}$). Mientras que la gota en los modelos del SW de las sales de CaCl₂, CaSO₄, y MgCl₂ a LSCC y HSCC, y el SW de MgSO₄ a LSCC, interactuaron débilmente con la superficie de la calcita ($H_{ds} > 5 \text{ \AA}$).

Tabla 4

Efecto de la salinidad de los modelos del SW a pH >> 4.4 sobre la altura de las gotas (H_{ds}) del modelo de petróleo crudo polar (heptanoato – heptano) sobre la superficie (104) de la calcita

Agua de salinidad ajustada (SW)	Altura de la gota sobre la superficie H_{ds} (Å)	
	LSCC	HSCC
NaCl	2.4188 ± 0.7294	3.0064 ± 0.8523
Na ₂ SO ₄	2.1481 ± 0.8031	1.4290 ± 0.4007
CaCl ₂	8.577 ± 2.3559	6.6293 ± 0.5893
CaSO ₄	6.2444 ± 1.0389	7.7679 ± 0.4637
MgCl ₂	8.0563 ± 1.0638	6.2841 ± 0.6540
MgSO ₄	14.4417 ± 2.7514	3.2031 ± 0.6274

Nota: Las H_{ds} del modelo de gota de petróleo crudo polar (heptanoato – heptano) en el SW con Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ como contraiones a pH >> 4.4 y 0 ppm fueron 4.5401 ± 0.6181, 7.8086 ± 1.10190 y 6.5083 ± 1.0435 Å, respectivamente. Cada H_{ds} se calculó para 1 ns y se promedió hasta 8 ns en la etapa de producción.

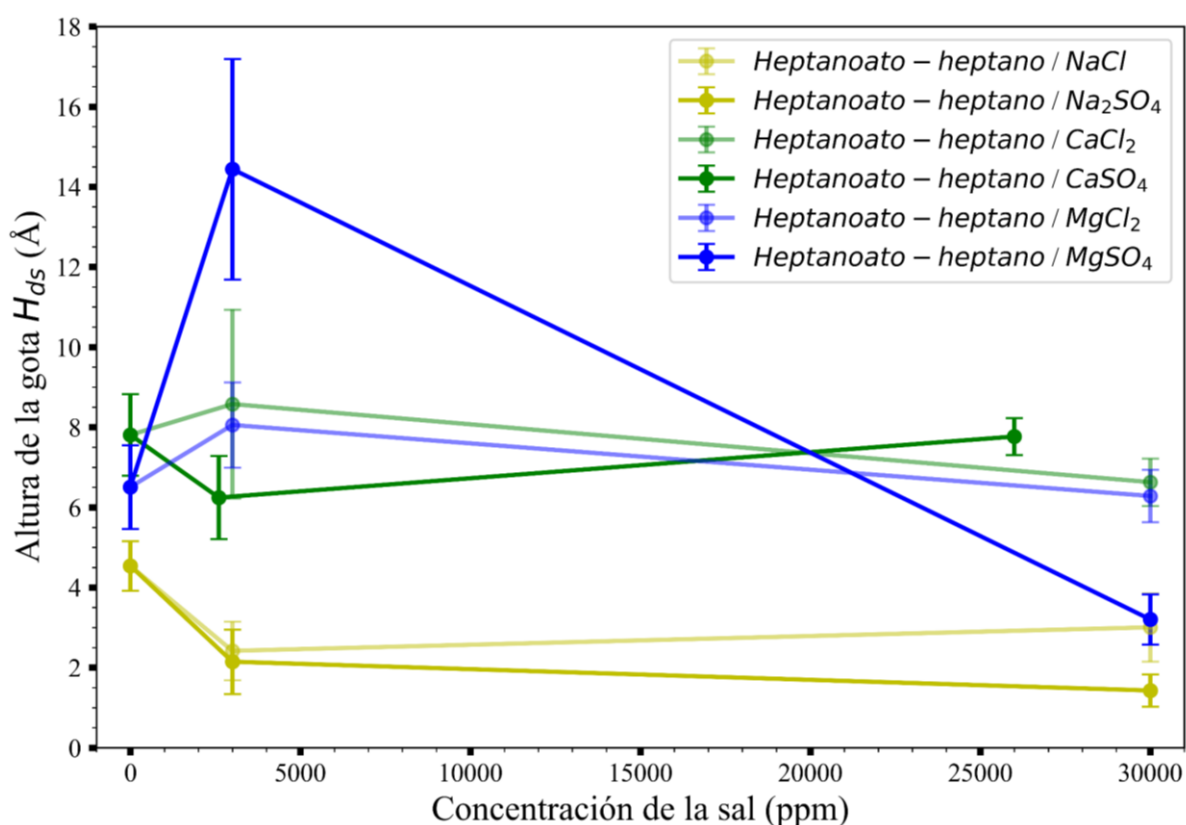
Los modelos del SW con sales que contienen el catión Na⁺ (NaCl y Na₂SO₄) interaccionaron fuertemente con la superficie de calcita y el modelo polar de crudo en condiciones de LSCC y HSCC. Además, la variación más importante en el descriptor H_{ds} tiene lugar cuando la salinidad del MgSO₄ cambia de LSCC a HSCC, es decir, se observa una disminución de más de 10 Å. Este importante efecto podría estar relacionado con el SO₄²⁻, sin embargo, es necesario buscar más razones. Debido a la condición de pH, es decir, la formación de heptanoato, el efecto del MgSO₄ probablemente esté relacionado con el catión Mg²⁺. En el caso de los modelos del SW

de las sales CaCl_2 , CaSO_4 y MgCl_2 , la variación del descriptor H_{ds} es lo suficientemente pequeña como para pensar que el efecto de la salinidad es insignificante.

Figura 10

Efecto de la salinidad de los modelos del SW a $\text{pH} \gg 4.4$ sobre la altura de las gotas (H_{ds}) del modelo de petróleo crudo polar (heptanoato - heptano) sobre la superficie (104) de la calcita.

Cada H_{ds} se calculó para 1 ns y se promedió hasta 8 ns en la etapa de producción



Notablemente, la interacción entre la superficie de la calcita y la gota del modelo de petróleo crudo polar (heptanoato - heptano) estuvo mediada por la EDL creada por los modelos del SW a $\text{pH} \gg 4.4$, como puede observarse en la Figura 11 que muestra la *rdf* entre el COO^- del heptanoato, los cationes SW y el $\text{Ca}_{calcita}^{2+}$. El radio más corto y la mayor altura entre los máximos de probabilidad del *rdf* del COO^- y los cationes del SW en comparación con el COO^- y el $\text{Ca}_{calcita}^{2+}$

confirmaron que el grupo funcional polar (COO^-) del heptanoato tiene preferencia por los cationes de los modelos del SW en lugar del $\text{Ca}_{\text{calcita}}^{2+}$ de la superficie de la calcita. Además, como puede verse en la Figura 12a-c y en el Apéndice J y el Apéndice K, que muestran el perfil de la distribución de iones de los modelos SW, la distribución de COO^- , el número de heptanoatos entre 0 y 7.5 \AA (7.5 \AA es la distancia a la que el agua termina su variabilidad de densidad unidimensional de masa), y el perfil unidimensional de la masa del agua sobre la superficie de la calcita, el máximo más alto de distribución de moléculas de heptanoato se localizó justo después del máximo más alto de distribución de cationes. Por lo tanto, se puede afirmar que el heptanoato es atraído a la superficie de la calcita muy probablemente a través de interacciones puente con los cationes de la sal (indirectas) más que a través de su interacción directa con los iones de la superficie de la calcita, como intenta esquematizar la Figura 12d. Del mismo modo, teniendo en cuenta que el heptano no interactuó con los iones superficiales ni con los iones del SW (sección 3.2.1), el heptano se acerca a la superficie de la calcita a través de la interacción oleófila con el heptanoato.

Finalmente, como se mencionó en los resultados de la sección 3.1, los cationes Na^+ interactuaron fuertemente con la superficie de la calcita y penetraron fácilmente en la DHL del agua debido a su pequeña esfera de hidratación y la polarización de la superficie, generando la EDL un primer máximo de carga positiva fuerte, que en este caso permitió que una parte significativa del heptanoato (alrededor del 33%) se depositara cerca de la superficie de la calcita y atrajera el restante de la gota por oleofilia (Apéndice Jc-f, el Apéndice Kc-f). Por otro lado, los modelos de sales CaCl_2 , CaSO_4 , MgCl_2 a LSCC y HSCC, y MgSO_4 a LSCC no formaron la EDL debido a la gran esfera de hidratación y a la débil interacción de Ca^{2+} y Mg^{2+} con la superficie de la calcita (sección 3.1), por lo tanto, el heptanoato se asentó lejos de la superficie de la calcita porque no tenía máximo de carga positiva que permitiera que una parte significativa del heptanoato

se asentara cerca de la superficie de la calcita y pudiera atraer la gota. Como caso particular, para el modelo del SW de MgSO_4 a HSCC, el Mg^{2+} apareció con primer y segundo máximo de carga positiva sobre la superficie, permitiendo que una parte significativa del heptanoato (alrededor del 24%) se acercara a la superficie y atrajera al resto de la gota (Apéndice Kf).

Figura 11

Rdf entre el grupo carboxilato (COO^-) del heptanoato, los cationes de los modelos SW a $\text{pH} \ll 4.4$ y el Ca^{2+} de la superficie de calcita. a) NaCl y Na_2SO_4 a LSCC y HSCC. b) CaCl_2 y CaSO_4 en LSCC y HSCC. d) MgCl_2 y MgSO_4 a LSCC y HSCC. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns

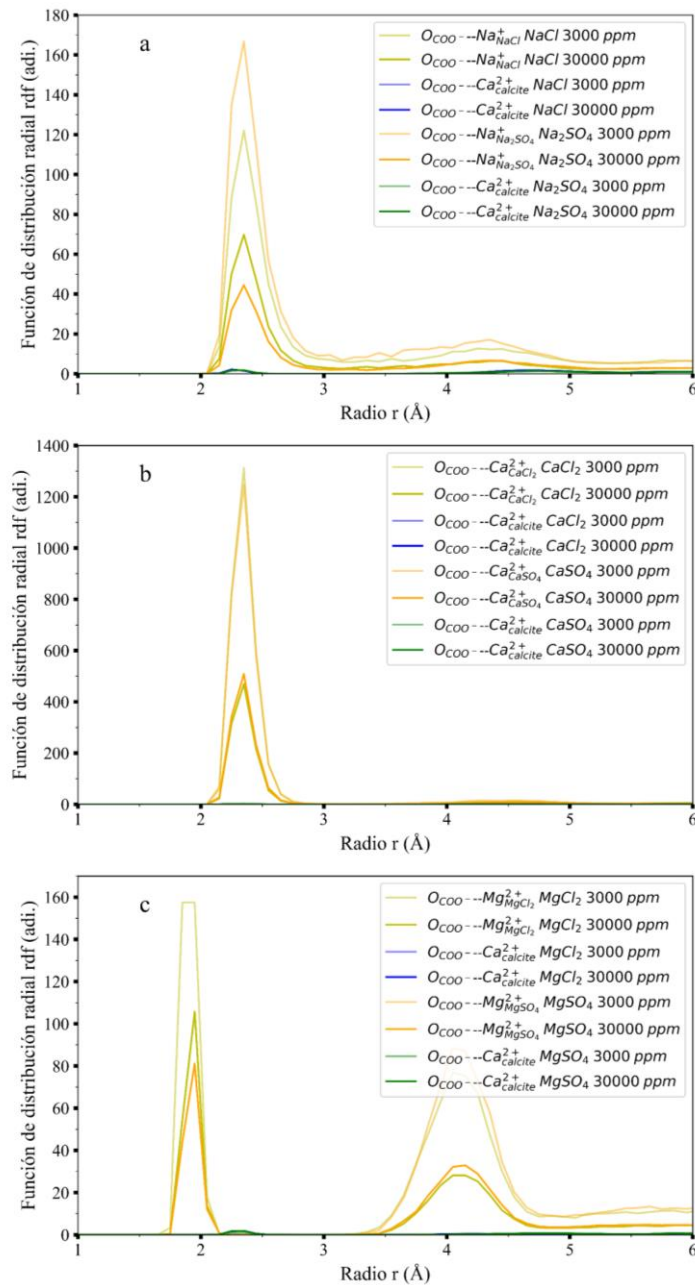
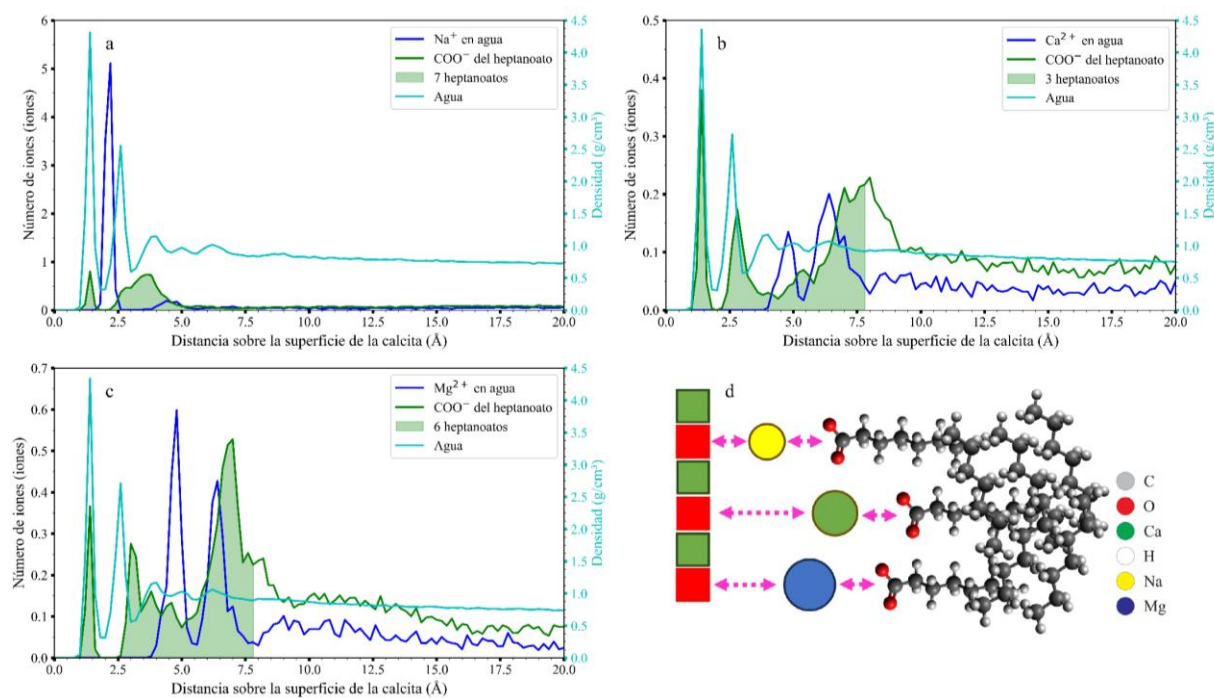


Figura 12

Perfil unidimensional de la distribución de cationes, la distribución de grupos carboxilato, el número de heptanoatos entre 0 y 7.5 Å (área verde) y el perfil unidimensional de la densidad de masa del agua sobre la superficie de la calcita a 0 ppm. a) Na^+ como contraíón. b) Ca^{2+} como contraíón. c) Mg^{2+} como contraíón. d) Explicación ilustrada del fenómeno. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns



3.2.2.2. Efectos del agua de salinidad ajustada a $\text{pH} = 4.4$ y $\text{pH} \ll 4.4$ sobre la afinidad de la superficie de calcita hacia el petróleo crudo polar. La Tabla 5 y la Figura 13 muestran el efecto de la salinidad del modelo del SW de NaCl a $\text{pH} \ll 4.4$, $\text{pH} = 4.4$ y $\text{pH} \gg 4.4$ sobre el descriptor H_{ds} de la gota del modelo de petróleo crudo polar: ácido heptanoico - heptano, ácido heptanoico - heptanoato - heptano, heptanoato - heptano, respectivamente.

Tabla 5

Efecto del pH del modelo del SW de NaCl sobre la altura de la gota (H_{ds}) del modelo polar de petróleo crudo sobre la superficie (104) de la calcita

SW de NaCl pH	Altura de las gotas sobre la superficie H_{ds} (Å)		
	0 ppm	LSCC	HSCC
<< 4.4	2.0976 ± 0.2619	4.1070 ± 0.5536	16.5031 ± 3.1179
= 4.4	3.9174 ± 0.4620	4.1613 ± 0.6531	3.0692 ± 0.7234
>> 4.4	4.5401 ± 0.6181	2.4188 ± 0.7294	3.0064 ± 0.8523

Nota: Los modelos polares de petróleo crudo con moléculas de heptanoato fueron neutralizados con Na^+ en el modelo del SW a pH = 4.4 y pH >> 4.4. Cada H_{ds} se calculó para 1 ns y se promedió hasta 8 ns en la etapa de producción.

Como puede observarse en la Tabla 5 y la Figura 13, el descriptor H_{ds} sólo es sensible al efecto de la salinidad cuando el pH << 4.4 y la concentración de NaCl aumentó a HSCC. Cuando el sistema se somete a HSCC y pH << 4.4, la H_{ds} aumentó más de 12 Å, lo que probablemente se debe a que la gota no tenía carga eléctrica neta que le favoreciera la interacción con la superficie de calcita, mediada por el catión Na^+ . Por el contrario, cuando aumentó la concentración de heptanoato, lo que supone un aumento del pH (pH = 4.4 o pH >> 4.4), se favorece la interacción entre la superficie de la calcita y la gota, muy probablemente porque el Na^+ del modelo SW de NaCl se adhirió a la superficie y permitió que el heptanoato se aproxime a la superficie de la calcita.

Sin embargo, existe otra posibilidad que debe tenerse en cuenta para el pH ácido, la cual es la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos y los grupos carbonato que sin duda tienen lugar. La Figura 14 y la Figura 15 muestran el *adf* y el *rdf* entre el oxígeno del ion carbonato de la calcita ($\text{O}_{\text{CO}_3^-, \text{calcita}}$), el hidrógeno del grupo carboxílico del ácido heptanoico (H_{COOH}) y el oxígeno del grupo carboxílico del ácido heptanoico (O_{COOH}) para la gota en el modelo del SW NaCl a pH << 4.4 y pH = 4.4, respectivamente. Como se observa, de acuerdo con la

definición de enlace de hidrógeno (Mosapour Kotena et al., 2013), los máximos de probabilidad angular de 130 y 170 grados de los gráficos *adf*, y el máximo *rdf* alrededor de 2.5 Å en los gráficos *rdf* corresponden a enlaces de hidrógeno intermedios y fuertes, respectivamente.

Figura 13

Efecto del pH del modelo del SW de NaCl sobre la altura de la gota (H_{ds}) del modelo polar de petróleo crudo sobre la superficie (104) de la calcita. Cada H_{ds} se calculó para 1 ns y se promedió hasta 8 ns en la etapa de producción

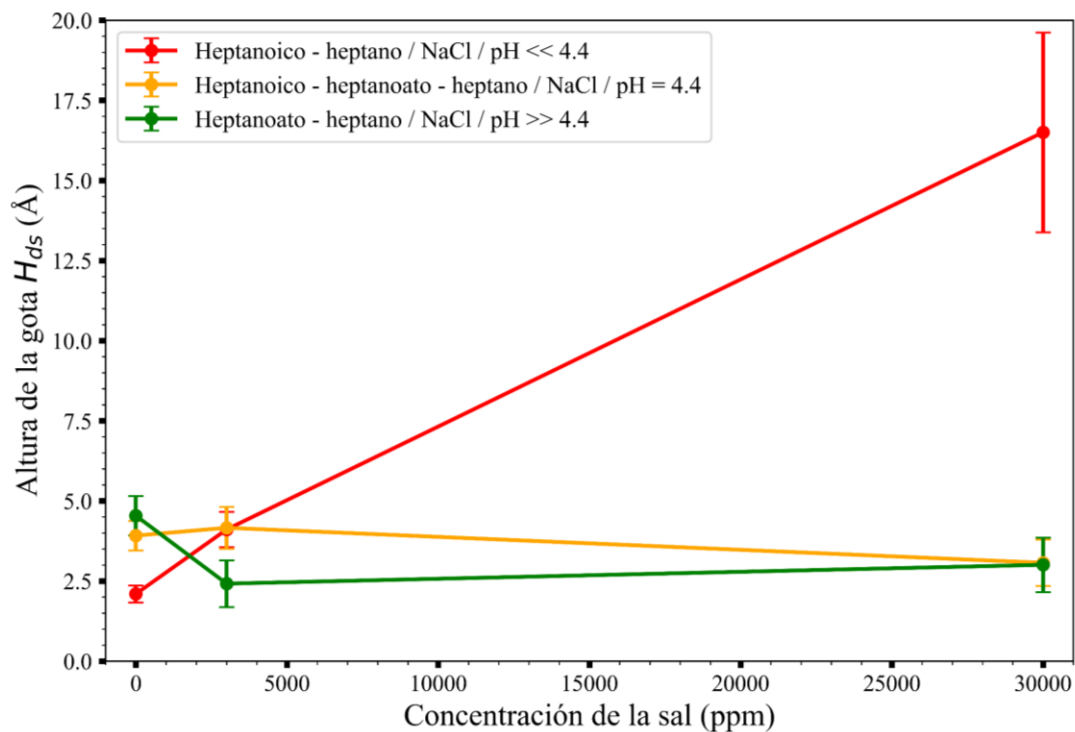
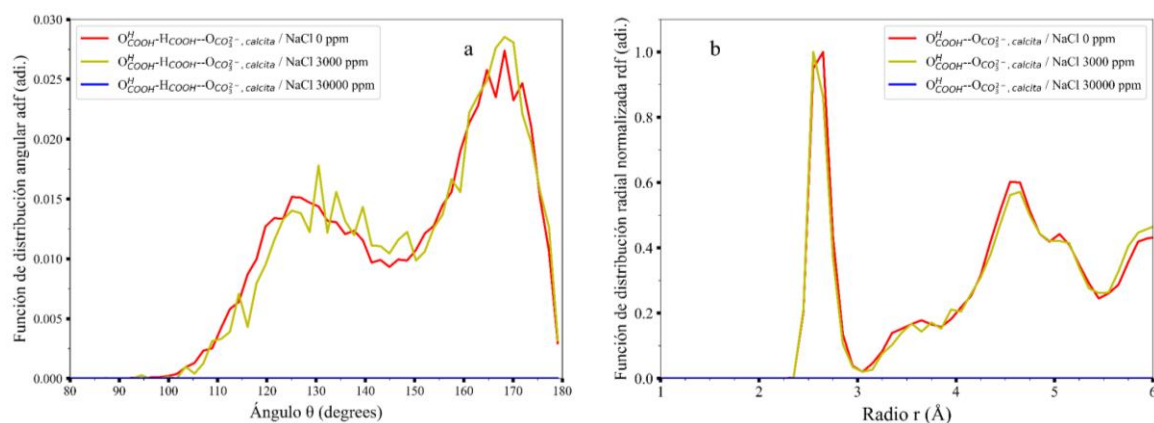
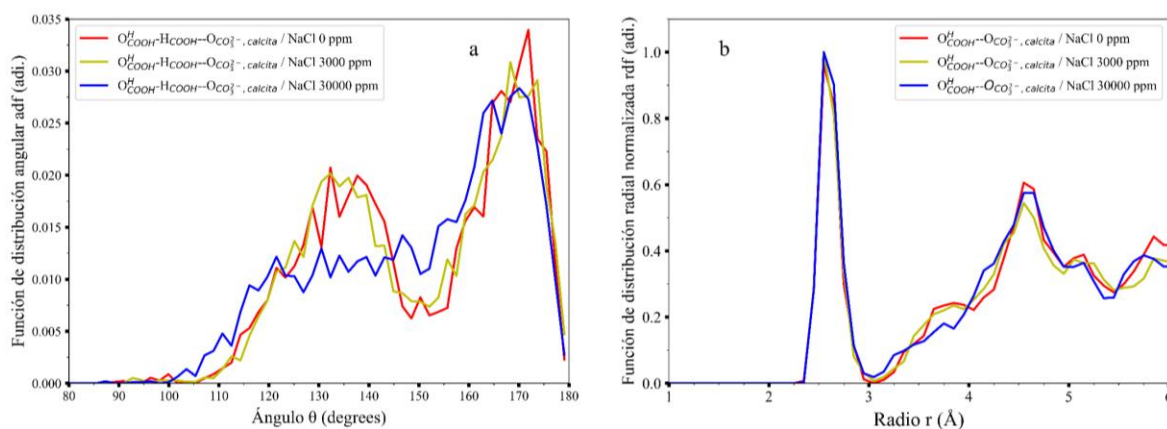


Figura 14

Puentes de hidrógeno entre los grupos carboxílicos de los ácidos heptanoicos del modelo de petróleo crudo polar y los carbonatos de la superficie de calcita en el modelo del SW de NaCl a $pH \ll 4.4$. a) Adf entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$, H_{COOH} y O_{COOH} ; distancia entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$ y O_{COOH} en el rango entre 1.2 y 3.3 Å. b) Rdf entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$ y O_{COOH}

**Figura 15**

Puentes de hidrógeno entre los grupos carboxílicos de los ácidos heptanoicos del modelo de petróleo crudo polar y los carbonatos de la superficie de calcita en el modelo del SW de NaCl a $pH = 4.4$. a) Adf entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$, H_{COOH} y O_{COOH} ; distancia entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$ y O_{COOH} en el rango entre 1.2 y 3.3 Å. b) Rdf entre $O_{CO_3^{2-}, calcita}$ y O_{COOH}



En resumen, la afinidad de la superficie (104) de la calcita hacia el modelo de petróleo crudo polar estuvo mediada por el efecto individual o combinado de los enlaces de hidrógeno o la EDL de las interacciones del modelo del SW de NaCl a $\text{pH} \ll 4.4$, $\text{pH} = 4.4$ y $\text{pH} \gg 4.4$. A $\text{pH} \gg 4.4$, la gota se acercó a la superficie de calcita debido a la fuerte interacción entre la superficie, Na^+ y los heptanoatos como se explicó en la sección 3.2.2.1. A $\text{pH} \ll 4.4$, la HSCC del modelo del SW de NaCl afectó a la H_{ds} de la gota debido a la alta concentración de carga eléctrica asociada a la EDL sobre la superficie (104) de la calcita impidiendo el acercamiento de las moléculas de ácido heptanoico a la superficie como se muestra en la Figura 16c, y como la Figura 17d intenta esquematizar. Sin embargo, a las condiciones LSCC y 0 ppm del modelo del SW de NaCl, la EDL era menor, permitiendo a las moléculas de ácido heptanoico interactuar con la superficie de la calcita (alrededor del 57%) a través de enlaces de hidrógeno (Figura 16a-b). En el caso de la gota en el modelo del SW de NaCl a $\text{pH} = 4.4$, la LSCC, así como la HSCC, no afectaron al descriptor H_{ds} de las gotas debido al efecto combinado entre los enlaces de hidrógeno entre los ácidos heptanoicos y el ion carbonato de la calcita, y la fuerte interacción entre la superficie, Na^+ , y los heptanoatos (alrededor del 33% de las moléculas polares) como se muestra en la Figura 17a-d.

Figura 16

Perfil unidimensional de distribución de los Na^+ de los modelos SW de NaCl y el perfil unidimensional de la densidad de masa del agua a $\text{pH} \ll 4.4$; perfil unidimensional de la distribución de los grupos carboxilo, el número de ácidos heptanoicos entre 0 y 7.5 Å (área amarilla) de la gota del modelo polar de petróleo crudo (ácido heptanoico – heptano). A) A 0 ppm. B) En LSCC. C) En HSCC. D) Explicación ilustrada del fenómeno. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns

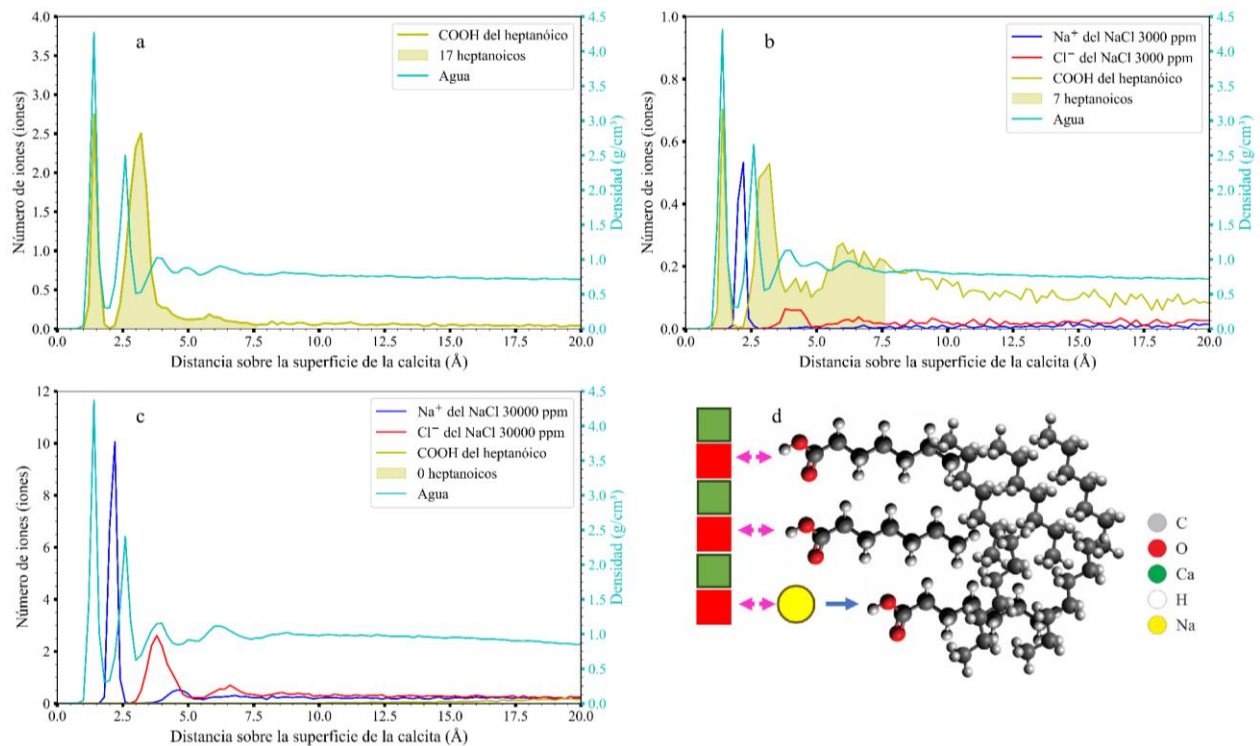
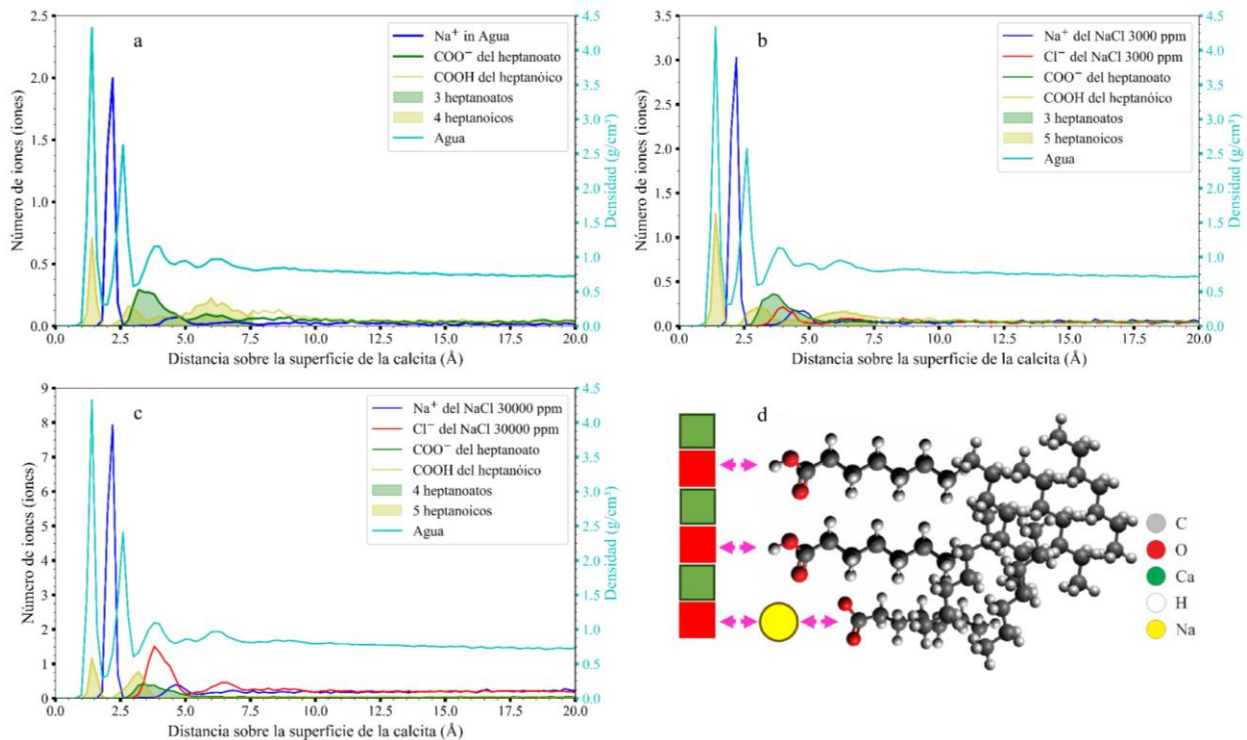


Figura 17

Perfil unidimensional de la distribución de los Na^+ del NaCl del modelo del SW y el perfil unidimensional de la densidad de masa del agua a $\text{pH} = 4.4$; perfil unidimensional de la distribución de los grupos carboxilo, el número de ácidos heptanoicos entre 0 y 7.5 \AA (área amarilla) de la gota del modelo polar de petróleo crudo (ácido heptanoico – heptano). a) A 0 ppm. b) En LSCC. c) En HSCC. d) Explicación ilustrada del fenómeno. Estos perfiles se promediaron durante 8 ns



4. Conclusiones

Los resultados de este estudio demostraron que las sales NaCl y Na₂SO₄ forman la EDL sobre la superficie de la calcita (104), debido a las interacciones favorables entre los iones de la superficie de la calcita ($Ca_{calcita}^{2+}$ y $CO_{3,calcita}^{2-}$) y Na⁺, la polaridad de la superficie, y a la pequeña esfera de hidratación del Na⁺ que le permite situarse cerca de la superficie dentro de la DHL del agua a LSCC y HSCC. Por otro lado, las sales CaCl₂, CaSO₄, MgCl₂, MgSO₄ no forman la EDL sobre la superficie de la calcita debido a las interacciones desfavorables entre los iones de la superficie de la calcita y los cationes Ca²⁺ o Mg²⁺, y la gran esfera de hidratación de Ca²⁺ y Mg²⁺ a LSCC y HSCC.

La afinidad superficial de la calcita hacia el crudo no polar no es afectada por las condiciones de salinidad del SW de NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂, CaSO₄, MgCl₂, y MgSO₄. La alta hidrofiliidad de la superficie (104) de la calcita, y la débil interacción entre el hidrocarburo no polar con los iones de las sales NaCl, CaCl₂, CaSO₄, y MgSO₄ del SW a LSCC y HSCC, son condiciones suficientes para que las gotas de heptano estén siempre alejadas de la superficie (104) de la calcita.

Por otro lado, la afinidad superficial de la calcita hacia el crudo polar (petróleo crudo polar) es afectada por el pH y las condiciones de salinidad del SW. El SW compuesta por las sales de CaCl₂, CaSO₄, y MgCl₂ a pH >> 4.4 y LSCC y HSCC, son eficaces en la reducción de la afinidad de la superficie (104) de la calcita hacia el crudo polar debido a la no formación de su EDL sobre la superficie. Mientras que, la dilución de la sal MgSO₄ de HSCC a LSCC en el SW a pH >> 4.4 es efectiva en la reducción de la afinidad de la superficie de calcita hacia el crudo polar debido a que los dos máximos de distribución de Mg²⁺ cargados positivamente generados a HSCC son eliminados permitiendo que el crudo polar (cargado) se desprenda de la superficie.

Por el contrario, el SW de sales de NaCl y Na₂SO₄ a HSCC y LSCC, y pH \gg 4.4 y pH = 4.4, no desprende el crudo polar de la superficie de calcita debido a los efectos individuales o combinados entre las interacciones Na⁺ – heptanoato – carbonato de calcita y el enlace de hidrógeno ácido heptanoico – carbonato de calcita. Sin embargo, cuando la sal de NaCl en el SW se concentra de LSCC a HSCC a un pH \ll 4.4, el petróleo crudo polar se desprende de la superficie de la calcita debido a la elevada concentración de carga eléctrica asociada a la EDL en la superficie de la calcita que impide que las moléculas de ácido heptanoico y el petróleo crudo polar se acerquen a la superficie (104) de la calcita.

5. Recomendaciones

Se recomienda realizar simulaciones adicionales donde se calcule el efecto de la combinación sales sobre la afinidad superficial de la calcita hacia los modelos de crudo evaluados. Por ejemplo, tomar el archivo de salida de la simulación del efecto del SW de cloruro de sodio a $\text{pH} \gg 4.4$ en el crudo polar y agregarle sal de MgSO_4 a bajas concentraciones para evaluar si este logra desprender la gota de la superficie.

Adicionalmente, se recomienda evaluar otros tipos de sales que también se encuentran presentes en las aguas de formación y diferentes tipos de modelos de petróleo de los yacimientos de petróleo y gas.

Referencias bibliográficas

- Abascal, F., Aguirre, J., Andres-Leon, E., Bajic, D., Bau, D., Bueren-Calabuig, J. A., Cortes-Cabrera, A., Dotu, I., Fernandez, J. M., Santos, H. G. D., Garcia-Jimenez, B., Guantes, R., Irisarri, I., Jimenez-Lozano, N., Klett, J., Mendez, R., Morreale, A., Pascual-Garcia, A., Perona, A., ... Zardoya, R. (2014). *Bioinformática con N* (A. P. García, Ed.).
- Afekare, D. A., & Radonjic, M. (2017). From Mineral Surfaces and Coreflood Experiments to Reservoir Implementations: Comprehensive Review of Low-Salinity Water Flooding (LSWF). *Energy & Fuels*, *31*(12), 13043–13062. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02730>
- Ali, A., Le, T. T. B., Striolo, A., & Cole, D. R. (2020). Salt Effects on the Structure and Dynamics of Interfacial Water on Calcite Probed by Equilibrium Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, *124*(45), 24822–24836. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07621>
- Al-Sarihi, A., Zeinijahromi, A., Genolet, L., Behr, A., Kowollik, P., & Bedrikovetsky, P. (2018). Effects of Fines Migration on Residual Oil during Low-Salinity Waterflooding. *Energy & Fuels*, *32*(8), 8296–8309. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01732>
- Anvari, M. H., & Choi, P. (2018). Salt-Induced Phase Separation of Water and Cyclohexane within a Kaolinite Nanopore: A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, *122*(42), 24215–24225. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09615>
- Arboleda-Lamus, A., Muñoz-Rugeles, L., & Mejia-Ospino, E. (n.d.). *Calculo del angulo de contacto en sistemas agua-illita y aceite-illita en los planos (010) y (001) mediante dinamica molecular*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2021/181190.pdf>
- Atkins, P. W. (2010). *Physical chemistry*. W.H. Freeman and Co.

- Austad, T., RezaeiDoust, A., & Puntervold, T. (2010). Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoirs. *All Days*, SPE-129767-MS. <https://doi.org/10.2118/129767-MS>
- Badizad, M. H., Koleini, M. M., Greenwell, H. C., Ayatollahi, S., & Ghazanfari, M. H. (2021). Atomistic Insight into the Behavior of Ions at an Oil-Bearing Hydrated Calcite Surface: Implication to Ion-Engineered Waterflooding. *Energy & Fuels*, 35(16), 13039–13054. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01357>
- Bernard, G. G. (1967). Effect of Floodwater Salinity on Recovery Of Oil from Cores Containing Clays. *All Days*, SPE-1725-MS. <https://doi.org/10.2118/1725-MS>
- Bhicajee, P., & Romero-Zerón, L. (2021). Effect of different low salinity flooding schemes and the addition of alkali on the performance of low-salinity waterflooding during the recovery of heavy oil from unconsolidated sandstone. *Fuel*, 289, 119981. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119981>
- BP plc. (2022). *Statistical Review of World Energy 2022*. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>
- Braun, E., Gilmer, J., Mayes, H. B., Mobley, D. L., Monroe, J. I., Prasad, S., & Zuckerman, D. M. (2019). Best Practices for Foundations in Molecular Simulations [Article v1.0]. *Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(1). <https://doi.org/10.33011/livecoms.1.1.5957>
- Brugman, S. J. T., Raiteri, P., Accordini, P., Megens, F., Gale, J. D., & Vlieg, E. (2020). Calcite (104) Surface–Electrolyte Structure: A 3D Comparison of Surface X-ray Diffraction and

- Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(34), 18564–18575.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04094>
- Cannon, W. R., Pettitt, B. M., & McCammon, J. A. (1994). Sulfate Anion in Water: Model Structural, Thermodynamic, and Dynamic Properties. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(24), 6225–6230. <https://doi.org/10.1021/j100075a027>
- Cramer, C. J. (2014). *Essentials of computational chemistry: Theories and models* (2. ed). Wiley.
- Cygan, R. T., Liang, J.-J., & Kalinichev, A. G. (2004). Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(4), 1255–1266. <https://doi.org/10.1021/jp0363287>
- Donald A. McQuarrie, J. D. S. (1997). *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. UNIV SCIENCE BOOKS.
https://www.ebook.de/de/product/3742863/donald_a_mcquarrie_john_d_simon_physical_chemistry_a_molecular_approach.html
- Fenter, P., Geissbühler, P., DiMasi, E., Srajer, G., Sorensen, L. B., & Sturchio, N. C. (2000). Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7), 1221–1228. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00403-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00403-2)
- Fenter, P., Kerisit, S., Raiteri, P., & Gale, J. D. (2013). Is the Calcite–Water Interface Understood? Direct Comparisons of Molecular Dynamics Simulations with Specular X-ray Reflectivity Data. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(10), 5028–5042.
<https://doi.org/10.1021/jp310943s>
- Fenter, P., & Sturchio, N. C. (2012). Calcite (1 0 4)–water interface structure, revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97, 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.021>

- Geissbühler, P., Fenter, P., DiMasi, E., Srajer, G., Sorensen, L. B., & Sturchio, N. C. (2004). Three-dimensional structure of the calcite–water interface by surface X-ray scattering. *Surface Science*, 573(2), 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.09.036>
- Ghasemi, M., Shafiei, A., & Foroozesh, J. (2022). A systematic and critical review of application of molecular dynamics simulation in low salinity water injection. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300, 102594. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102594>
- Goolsby, J. L., & Anderson, R. C. (1964). Pilot Water Flooding in a Dolomite Reservoir, The McElroy Field. *Journal of Petroleum Technology*, 16(12), 1345–1350. <https://doi.org/10.2118/853-PA>
- Grossfield, A., Patrone, P. N., Roe, D. R., Schultz, A. J., Siderius, D., & Zuckerman, D. M. (2019). Best Practices for Quantification of Uncertainty and Sampling Quality in Molecular Simulations [Article v1.0]. *Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(1). <https://doi.org/10.33011/livecoms.1.1.5067>
- Heberling, F., Trainor, T. P., Lützenkirchen, J., Eng, P., Denecke, M. A., & Bosbach, D. (2011). Structure and reactivity of the calcite–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(2), 843–857. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.10.047>
- Hubbard, R. E. (1996). Molecular Graphics and Modeling: Tools of the Trade. In *Guidebook on Molecular Modeling in Drug Design* (pp. 19–54). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012178245-0/50003-2>
- Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14, 33–38.

- Hünenberger, P. H. (2005). Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations. In *Advanced Computer Simulation* (pp. 105–149). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/b99427>
- Hussain, F., Zeinijahromi, A., Bedrikovetsky, P., Badalyan, A., Carageorgos, T., & Cinar, Y. (2013). An experimental study of improved oil recovery through fines-assisted waterflooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *109*, 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.08.031>
- Jackson, M. D., Vinogradov, J., Hamon, G., & Chamerois, M. (2016). Evidence, mechanisms and improved understanding of controlled salinity waterflooding part 1: Sandstones. *Fuel*, *185*, 772–793. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.075>
- Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W., & Klein, M. L. (1983). Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, *79*(2), 926–935. <https://doi.org/10.1063/1.445869>
- Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S., & Tirado-Rives, J. (1996). Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, *118*(45), 11225–11236. <https://doi.org/10.1021/ja9621760>
- Katende, A., & Sagala, F. (2019). A critical review of low salinity water flooding: Mechanism, laboratory and field application. *Journal of Molecular Liquids*, *278*, 627–649. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.037>
- Klauser, W., Von Kleist-Retzow, F. T., & Fatikow, S. (2022). Line Tension and Drop Size Dependence of Contact Angle at the Nanoscale. *Nanomaterials*, *12*(3), 369. <https://doi.org/10.3390/nano12030369>

- Koleini, M. M., Badizad, M. H., & Ayatollahi, S. (2019). An atomistic insight into interfacial properties of brine nanofilm confined between calcite substrate and hydrocarbon layer. *Applied Surface Science*, 490, 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.337>
- Koleini, M. M., Badizad, M. H., Ghatee, M. H., & Ayatollahi, S. (2019). An atomistic insight into the implications of ion-tuned water injection in wetting preferences of carbonate reservoirs. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111530. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111530>
- Koleini, M. M., Badizad, M. H., Hartkamp, R., Ayatollahi, S., & Ghazanfari, M. H. (2020). The Impact of Salinity on the Interfacial Structuring of an Aromatic Acid at the Calcite/Brine Interface: An Atomistic View on Low Salinity Effect. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(1), 224–233. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.9b06987>
- Koleini, M. M., Badizad, M. H., Kargozarfard, Z., & Ayatollahi, S. (2019a). Interactions between Rock/Brine and Oil/Brine Interfaces within Thin Brine Film Wetting Carbonates: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Energy & Fuels*, 33(9), 7983–7992. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00496>
- Koleini, M. M., Badizad, M. H., Kargozarfard, Z., & Ayatollahi, S. (2019b). The impact of salinity on ionic characteristics of thin brine film wetting carbonate minerals: An atomistic insight. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 571, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.070>
- Koleini, M. M., Mehraban, M. F., & Ayatollahi, S. (2018). Effects of low salinity water on calcite/brine interface: A molecular dynamics simulation study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 537, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.024>

- Le, T. T. B., Striolo, A., & Cole, D. R. (2020). Supercritical CO₂ Effects on Calcite Wettability: A Molecular Perspective. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(34), 18532–18543. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03210>
- Levine, I. (2009). *Physical chemistry*. McGraw-Hill.
- Ligthelm, D. J., Gronsveld, J., Hofman, J. P., Brussee, N. J., Marcelis, F., & Van Der Linde, H. A. (2009). Novel Waterflooding Strategy by Manipulation of Injection Brine Composition. *All Days*, SPE-119835-MS. <https://doi.org/10.2118/119835-MS>
- Liu, F., & Wang, M. (2020). Review of low salinity waterflooding mechanisms: Wettability alteration and its impact on oil recovery. *Fuel*, 267, 117112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117112>
- Lyu, C., Zhong, L., Ning, Z., Chen, M., & Cole, D. R. (2022). Review on Underlying Mechanisms of Low Salinity Waterflooding: Comparisons between Sandstone and Carbonate. *Energy & Fuels*, 36(5), 2407–2423. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04248>
- Magdans, U., Torrelles, X., Angermund, K., Gies, H., & Rius, J. (2007). Crystalline Order of a Water/Glycine Film Coadsorbed on the (104) Calcite Surface. *Langmuir*, 23(9), 4999–5004. <https://doi.org/10.1021/la0636659>
- Mahani, H. ., Sorop, T. G., Ligthelm, D. ., Brooks, A. D., Vledder, P. ., Mozahem, F. ., & Ali, Y. . (2011). Analysis of Field Responses to Low-Salinity Waterflooding in Secondary and Tertiary Mode in Syria. *All Days*, SPE-142960-MS. <https://doi.org/10.2118/142960-MS>
- Mahani, H., Menezes, R., Berg, S., Fadili, A., Nasralla, R., Voskov, D., & Joekar-Niasar, V. (2017). Insights into the Impact of Temperature on the Wettability Alteration by Low Salinity in Carbonate Rocks. *Energy & Fuels*, 31(8), 7839–7853. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00776>

- Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, *30*(13), 2157–2164. <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>
- McGuire, P. L., Chatham, J. R., Paskvan, F. K., Sommer, D. M., & Carini, F. H. (2005). Low Salinity Oil Recovery: An Exciting New EOR Opportunity for Alaska's North Slope. *All Days*, SPE-93903-MS. <https://doi.org/10.2118/93903-MS>
- McQuarrie, D. (1999). *Molecular thermodynamics*. University Science Books.
- Mehana, M., Fahes, M., Kang, Q., & Viswanathan, H. (2020). Molecular simulation of double layer expansion mechanism during low-salinity waterflooding. *Journal of Molecular Liquids*, *318*, 114079. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114079>
- Moosavi, S. R., Rayhani, M., Malayeri, M. R., & Riazi, M. (2019). Impact of monovalent and divalent cationic and anionic ions on wettability alteration of dolomite rocks. *Journal of Molecular Liquids*, *281*, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.078>
- Morrow, N. R., Tang, G., Valat, M., & Xie, X. (1998). Prospects of improved oil recovery related to wettability and brine composition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *20*(3–4), 267–276. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00030-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00030-8)
- Mosapour Kotena, Z., Behjatmanesh-Ardakani, R., Hashim, R., & Manickam Achari, V. (2013). Hydrogen bonds in galactopyranoside and glucopyranoside: A density functional theory study. *Journal of Molecular Modeling*, *19*(2), 589–599. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1576-z>
- National Center for Biotechnology Information. (2023a). *PubChem Compound Summary for CID 5234, Sodium Chloride*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-Chloride>

National Center for Biotechnology Information. (2023b). *PubChem Compound Summary for CID 24083, Magnesium Sulfate*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Magnesium-Sulfate>

National Center for Biotechnology Information. (2023c). *PubChem Compound Summary for CID 24436, Sodium Sulfate*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-Sulfate>

National Center for Biotechnology Information. (2023d). *PubChem Compound Summary for CID 24497, Calcium sulfate*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-sulfate>

National Center for Biotechnology Information. (2023e). *PubChem Compound Summary for CID 5284359, Calcium Chloride*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-Chloride>

National Center for Biotechnology Information. (2023f). *PubChem Compound Summary for CID 5360315, Magnesium Chloride*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Magnesium-Chloride>

Nguyen, N., Dang, C., Gorucu, S. E., Nghiem, L., & Chen, Z. (2020). The role of fines transport in low salinity waterflooding and hybrid recovery processes. *Fuel*, 263, 116542. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116542>

Pourakaberian, A., Mahani, H., & Niasar, V. (2021). The impact of the electrical behavior of oil-brine-rock interfaces on the ionic transport rate in a thin film, hydrodynamic pressure, and low salinity waterflooding effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 620, 126543. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126543>

Pouryousefy, E., Xie, Q., & Saeedi, A. (2016). Effect of multi-component ions exchange on low salinity EOR: Coupled geochemical simulation study. *Petroleum*, 2(3), 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.05.004>

- Puchana-Rosero, M. J., Adebayo, M. A., Lima, E. C., Machado, F. M., Thue, P. S., Vaghetti, J. C. P., Umpierrez, C. S., & Gutterres, M. (2016). Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 504, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.059>
- Rausch, R. W., & Beaver, K. W. (1964). Case History of Successfully Water Flooding a Fractured Sandstone. *Journal of Petroleum Technology*, 16(11), 1233–1237. <https://doi.org/10.2118/825-PA>
- Rayhani, M., Simjoo, M., & Chahardowli, M. (2020). Insights into effects of water chemistry on the sandstone wetting characteristics. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195, 107929. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107929>
- Santos, M. S., Castier, M., & Economou, I. G. (2019). Molecular dynamics simulation of electrolyte solutions confined by calcite mesopores. *Fluid Phase Equilibria*, 487, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.01.001>
- Shabani, A., & Zivar, D. (2020). Detailed analysis of the brine-rock interactions during low salinity water injection by a coupled geochemical-transport model. *Chemical Geology*, 537, 119484. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119484>
- Standnes, D. C., & Austad, T. (2000). Wettability alteration in chalk. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 28(3), 111–121. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00083-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00083-8)
- Tang, G.-Q., & Morrow, N. R. (1999). Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 24(2–4), 99–111. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(99\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(99)00034-0)

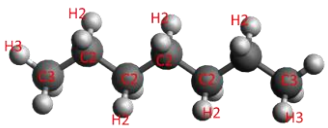
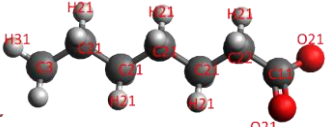
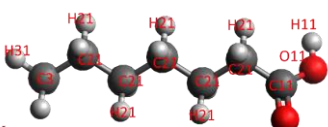
- Tenney, C. M., & Cygan, R. T. (2014). Molecular Simulation of Carbon Dioxide, Brine, and Clay Mineral Interactions and Determination of Contact Angles. *Environmental Science & Technology*, 48(3), 2035–2042. <https://doi.org/10.1021/es404075k>
- Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271, 108171. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
- Valenzuela-González, G. (2011). *Efectos de termostatos Berendsen y de Cadenas de Nose-Hoover en dinámica molecular*. Universidad de Concepcion. http://www2.udec.cl/~gevalenzuela/R_magister.pdf
- Wang, J., Bai, Y., Sui, H., Li, X., & He, L. (2021). Understanding the effects of salinity on bitumen-calcite interactions. *Fuel Processing Technology*, 213, 106668. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106668>
- Williams, C. D., Burton, N. A., Travis, K. P., & Harding, J. H. (2014). The Development of a Classical Force Field To Determine the Selectivity of an Aqueous Fe^{3+} -EDA Complex for TcO_4^- and SO_4^{2-} . *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(8), 3345–3353. <https://doi.org/10.1021/ct500198c>
- Winoto, W., Loahardjo, N., Xie, X. (Sheena), Yin, P., & Morrow, N. R. (2012). Secondary and Tertiary Recovery of Crude Oil from Outcrop and Reservoir Rocks by Low Salinity Waterflooding. *All Days*, SPE-154209-MS. <https://doi.org/10.2118/154209-MS>

- Xiao, S., Edwards, S. A., & Gräter, F. (2011). A New Transferable Forcefield for Simulating the Mechanics of CaCO₃ Crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(41), 20067–20075. <https://doi.org/10.1021/jp202743v>
- Xie, Q., Liu, F., Chen, Y., Yang, H., Saeedi, A., & Hossain, M. M. (2019). Effect of electrical double layer and ion exchange on low salinity EOR in a pH controlled system. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, 418–424. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.050>
- Yue, L., Pu, W., Zhao, S., Zhang, S., Ren, F., & Xu, D. (2020). Insights into mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoir from interfacial features of oil/brine/rock via intermolecular forces. *Journal of Molecular Liquids*, 313, 113435. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113435>
- Zallaghi, M., & Khaz'ali, A. R. (2021). Experimental and modeling study of enhanced oil recovery from carbonate reservoirs with smart water and surfactant injection. *Fuel*, 304, 121516. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121516>
- Zhang, Y., & Morrow, N. R. (2006). Comparison of Secondary and Tertiary Recovery with Change in Injection Brine Composition for Crude Oil/Sandstone Combinations. *All Days*, SPE-99757-MS. <https://doi.org/10.2118/99757-MS>
- Zhang, Y., Xie, X., & Morrow, N. R. (2007). Waterflood Performance by Injection of Brine With Different Salinity for Reservoir Cores. *All Days*, SPE-109849-MS. <https://doi.org/10.2118/109849-MS>
- Zhao, J., Yao, G., Ramiseti, S. B., Hammond, R. B., & Wen, D. (2019). Molecular dynamics investigation of substrate wettability alteration and oil transport in a calcite nanopore. *Fuel*, 239, 1149–1161. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.089>

Apéndices

Apéndice A

Parámetros individuales de Lennard-Jones y Coulomb de las moléculas de los diferentes modelos

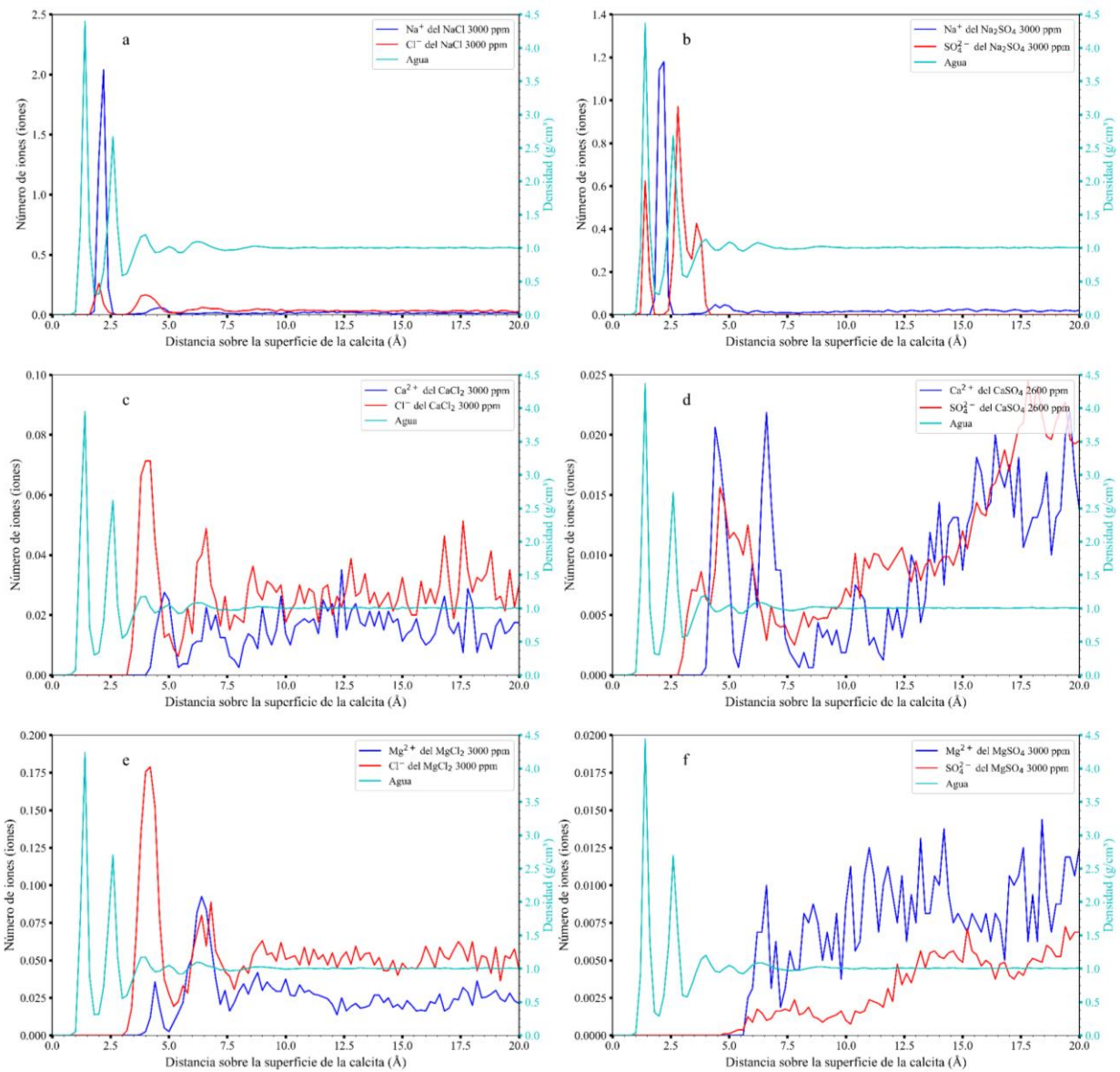
Fase	Tipo de átomo	Carga (e)	A12 (kcal/mol)	B6 (kcal/mol)
Carbonato	C_calcita	-0.999	3441682.6004	1101.8164
	Ca_calcita	+1.668	60229.4455	339.3881
	O_calcita	-0.889	423040.1530	485.1816
Sales	Na ⁺	+1	20648.4015	15.1310
	Ca ²⁺	+2	69748.1484	354.1901
	Mg ²⁺	+2	1368.9918	69.2222
	Cl ⁻	-1	26000401.2760	3500.0486
	O_ion_sulfato	-1.1	954391.6818	976.9297
	S_ion_sulfato	+2.4	4006270.2004	2001.5669
Agua	H_agua	+0.417	0.0000	0.0000
	O_agua	-0.834	582202.1981	595.1570
Heptano 	C2	-0.12	892114.2141	485.3021
	C3	-0.18	892114.2141	485.3021
	H2	+0.06	7152.5574	29.2969
	H3	+0.06	7152.5574	29.2969
Heptanoato 	C11	+0.7	3248063.4400	1167.9840
	C21	-0.12	892114.2141	485.3021
	C22	-0.12	892114.2141	485.3021
	C31	-0.18	811012.9219	441.1838
	H21	+0.06	7152.5574	29.2969
	H31	+0.06	7152.5574	29.2969
Ácido heptanoico 	O21	-0.8	379996.6945	564.9754
	C11	+0.52	3248063.4400	1167.9840
	C21	-0.12	892114.2141	485.3021
	C31	-0.18	892114.2141	485.3021
	H11	+0.45	0.0000	0.0000
	H21	+0.06	7152.5574	29.2969
	H31	+0.06	7152.5574	29.2969
	O11	-0.53	578580.8310	627.2439
O12	-0.44	379996.6945	564.9754	

Apéndice B*Parámetros combinados de Lennard-Jones proporcionados por el ff de Xiao*

Tipo de átomo 1	Tipo de átomo 2	A12 (kcal/mol)	B6 (kcal/mol)
C_calcita	C_calcita	1101816.44359	3417.78203
C_calcita	Ca_calcita	0.00000	0.00000
C_calcita	O_calcita	216.06119	73.61377
Ca_calcita	Ca_calcita	0.00000	0.00000
Ca_calcita	O_calcita	226816.44359	0.00000
O_calcita	O_calcita	141969.40727	12.45220
C_calcita	H_agua	0.00000	0.00000
C_calcita	O_agua	1412523.90057	810.22945
Ca_calcita	H_agua	0.00000	0.00000
Ca_calcita	O_agua	211520.07648	478.01147
O_calcita	H_agua	1907.26577	0.23064
O_calcita	O_agua	494741.87380	537.76291

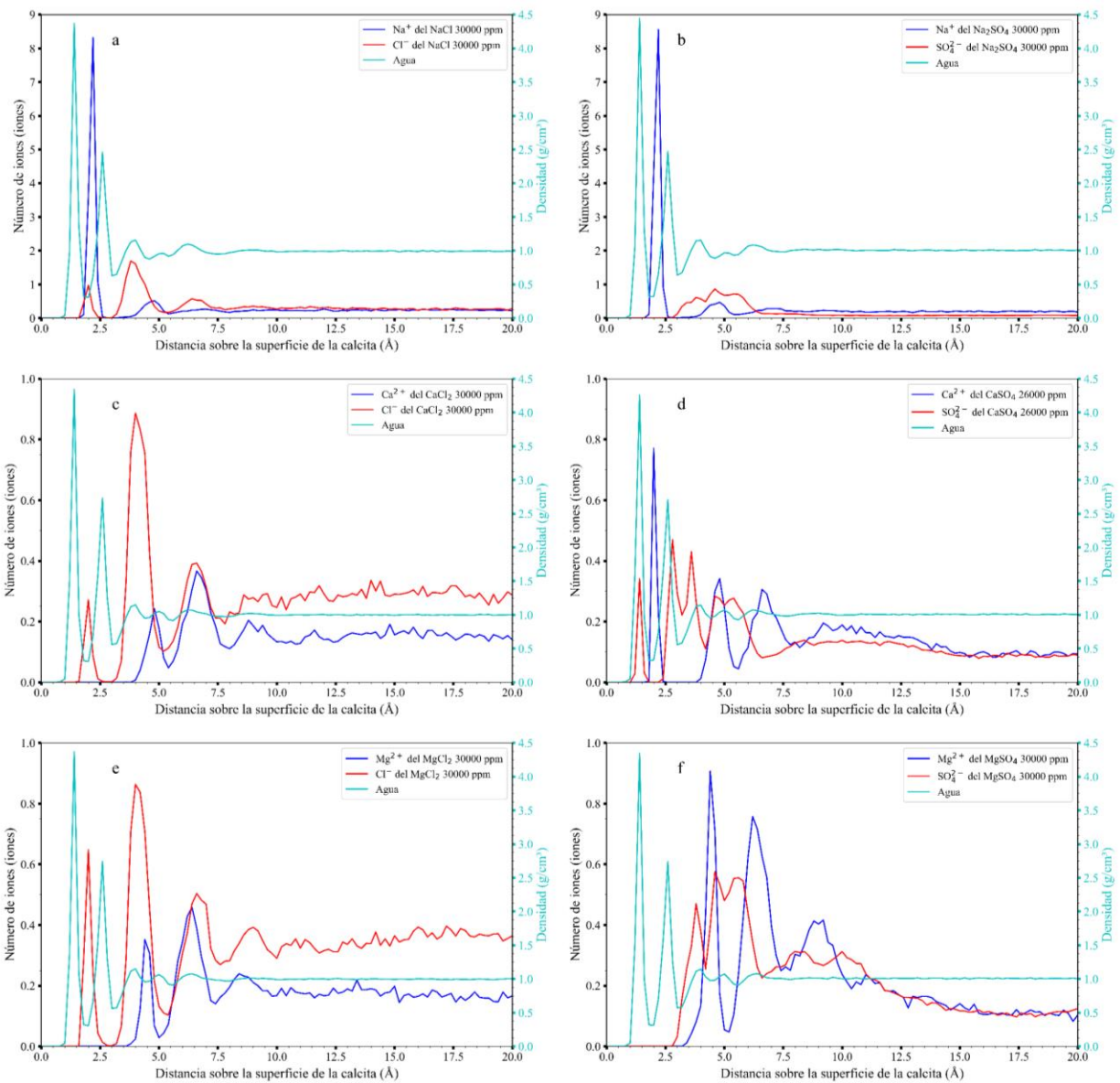
Apéndice C

Perfil unidimensional de la distribución de cationes, distribución de aniones, y el perfil de densidad unidimensional de masa del agua de los modelos del SW a LSCC sobre la superficie (104) de la calcita. A) NaCl. B) Na₂SO₄. C) CaCl₂. D) CaSO₄. E) MgCl₂. F) MgSO₄. Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns



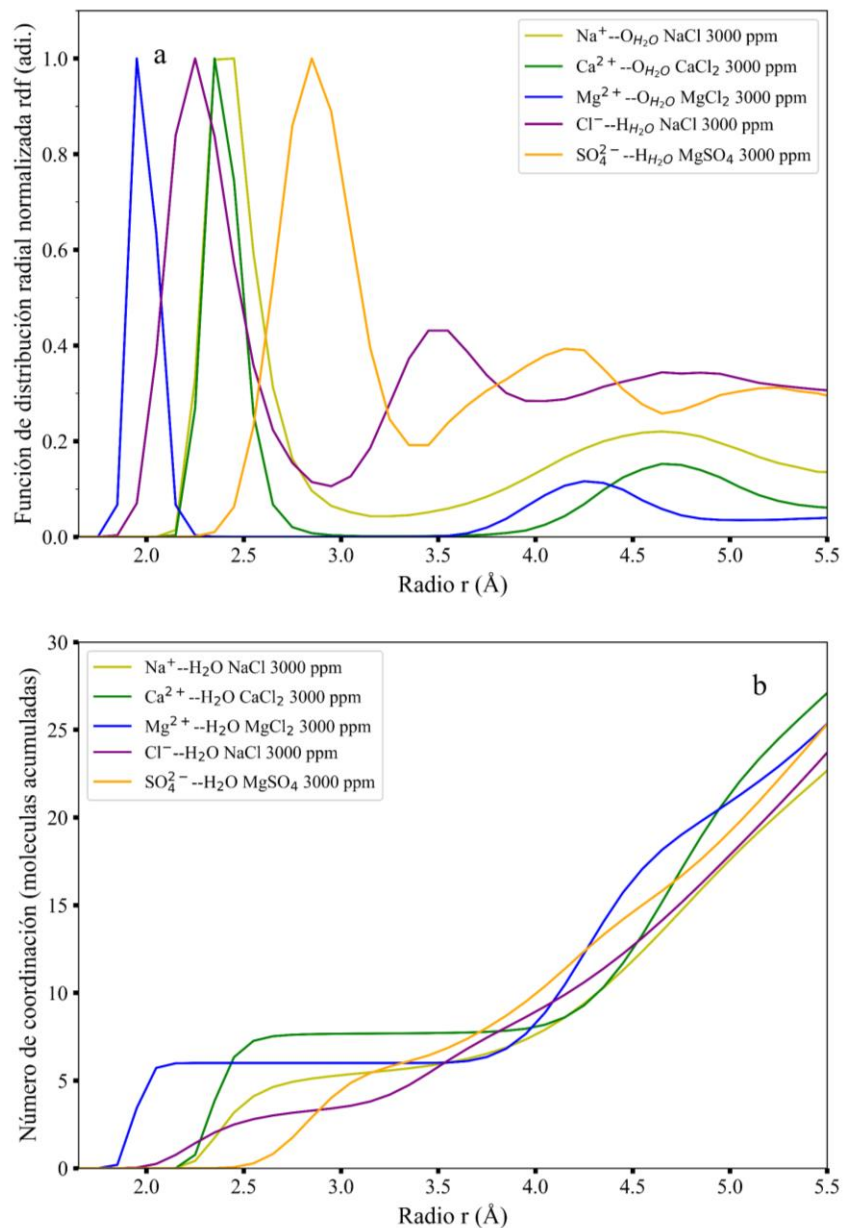
Apéndice D

Perfil unidimensional de la distribución de cationes, distribución de aniones, y el perfil de densidad unidimensional de masa del agua de los modelos del SW a HSCC sobre la superficie (104) de la calcita. a) NaCl. b) Na₂SO₄. c) CaCl₂. d) CaSO₄. e) MgCl₂. f) MgSO₄. Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns



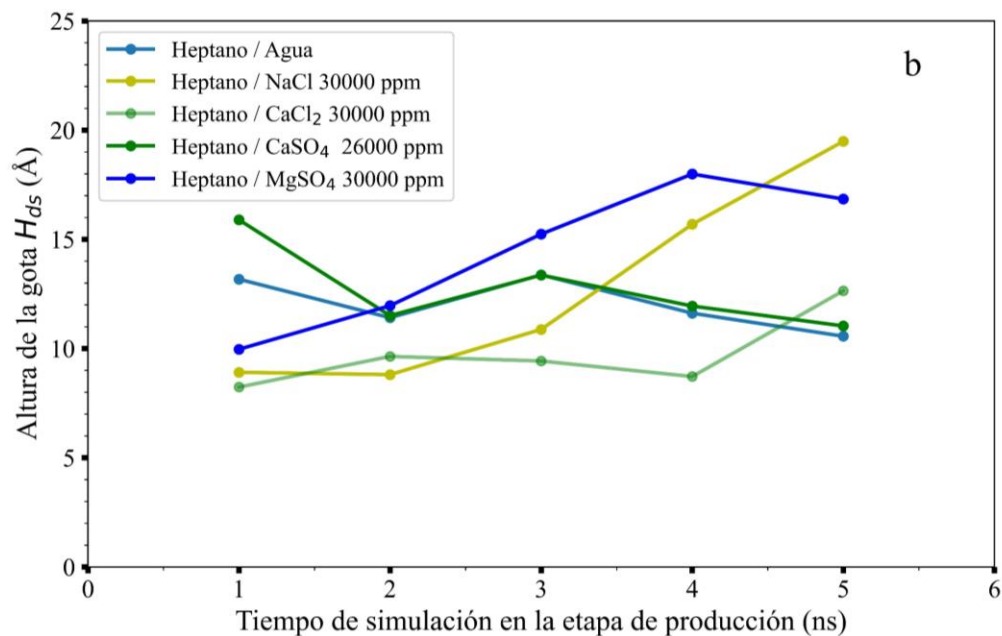
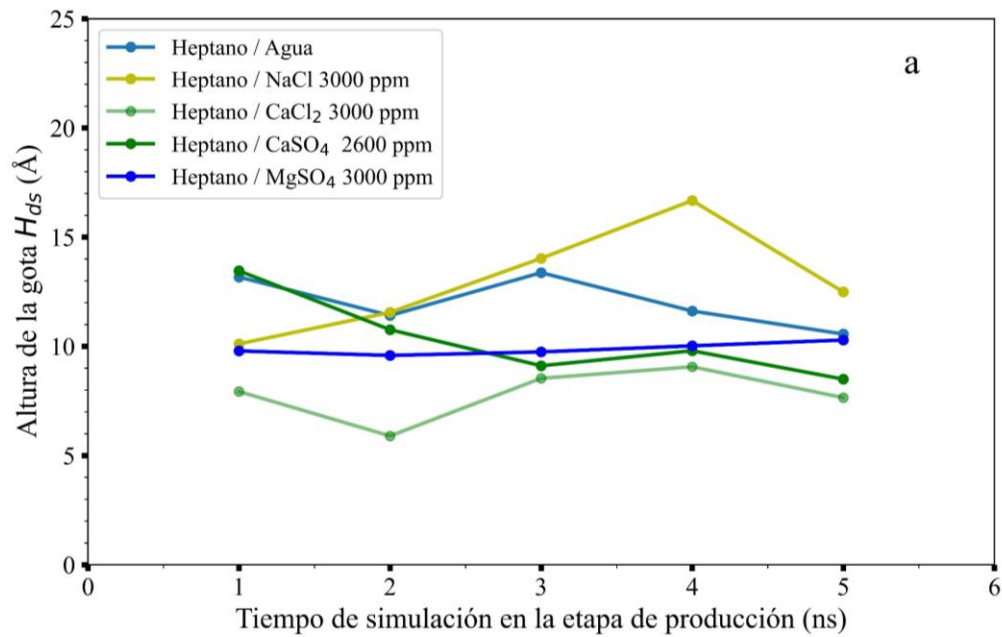
Apéndice E

a) *Rdf* normalizado entre $\text{Na}^+ - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{Mg}^{2+} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\text{Cl}^- - \text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ a LSCC. B) Número de coordinación entre $\text{Na}^+ - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{Mg}^{2+} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\text{Cl}^- - \text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ a LSCC. Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns



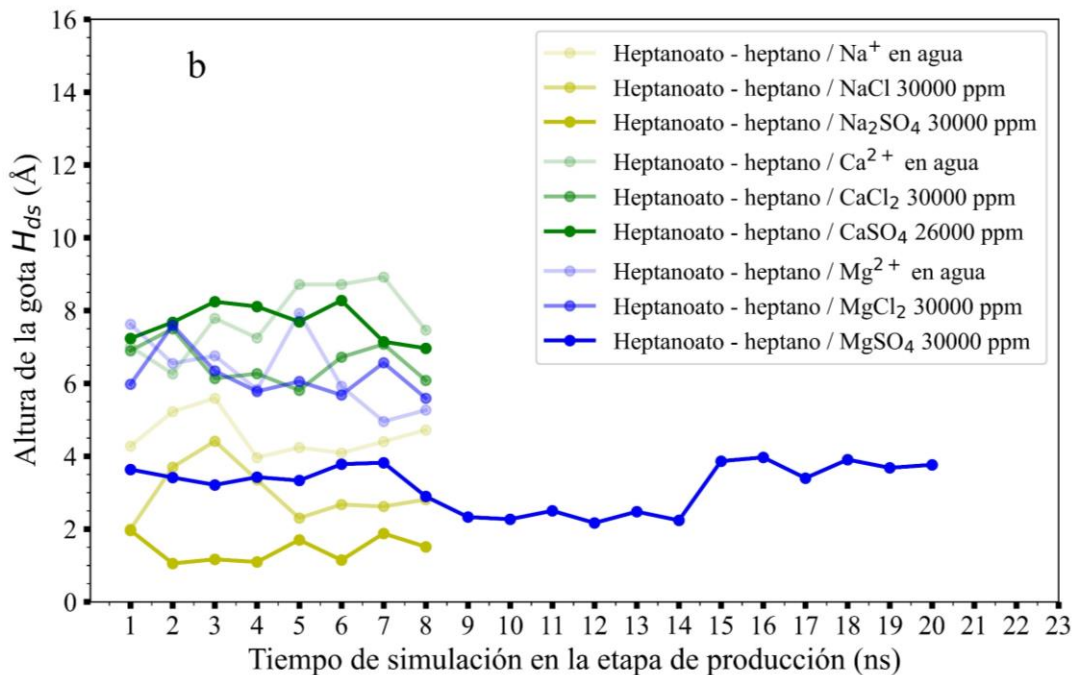
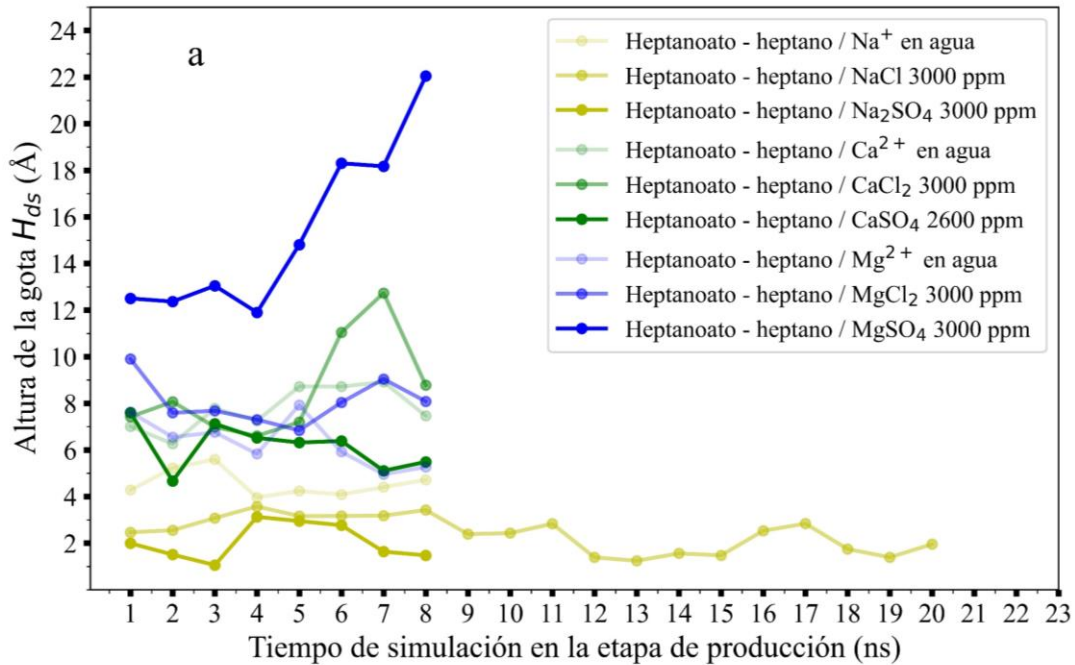
Apéndice F

Altura de las gotas H_{ds} de los modelos de crudo no polar (heptano) en los modelos del SW at pH = 7 y 298.15 K contra el tiempo de simulación en etapa de producción. a) A LSCC. b) A HSCC



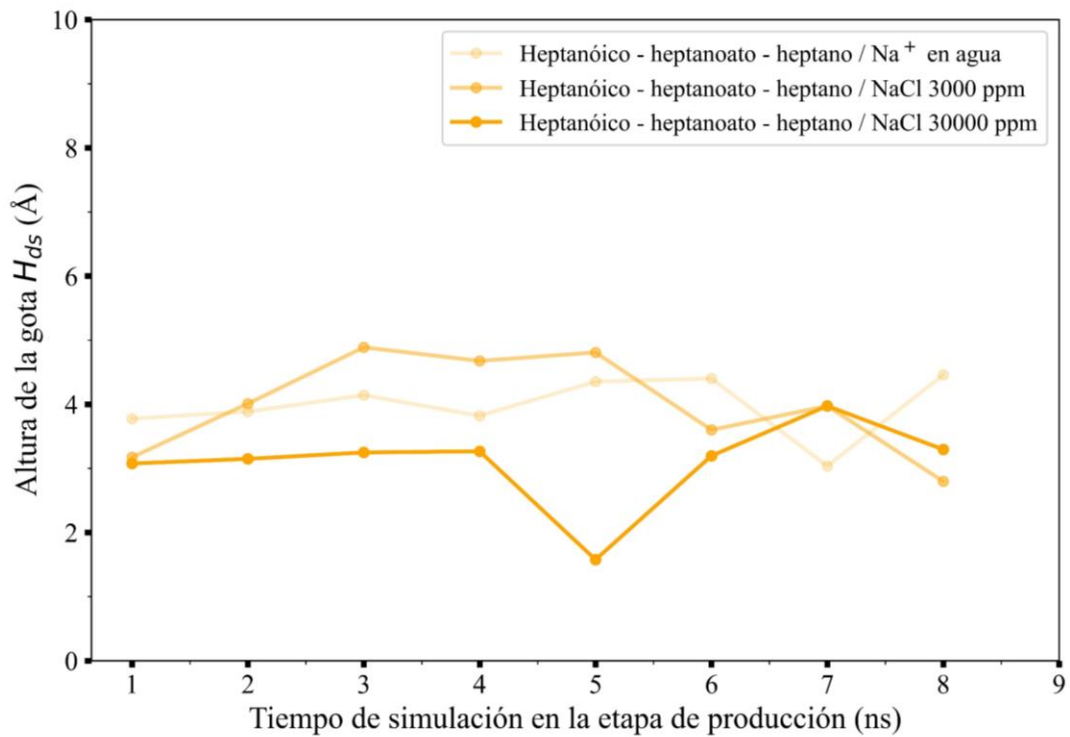
Apéndice G

Altura de la gota H_{ds} del modelo polar de petróleo crudo (heptanoato – heptano) en los modelos del SW a $\text{pH} \gg 4.4$ contra el tiempo de simulación en la etapa de producción. A) A LSCC. B) A HSCC



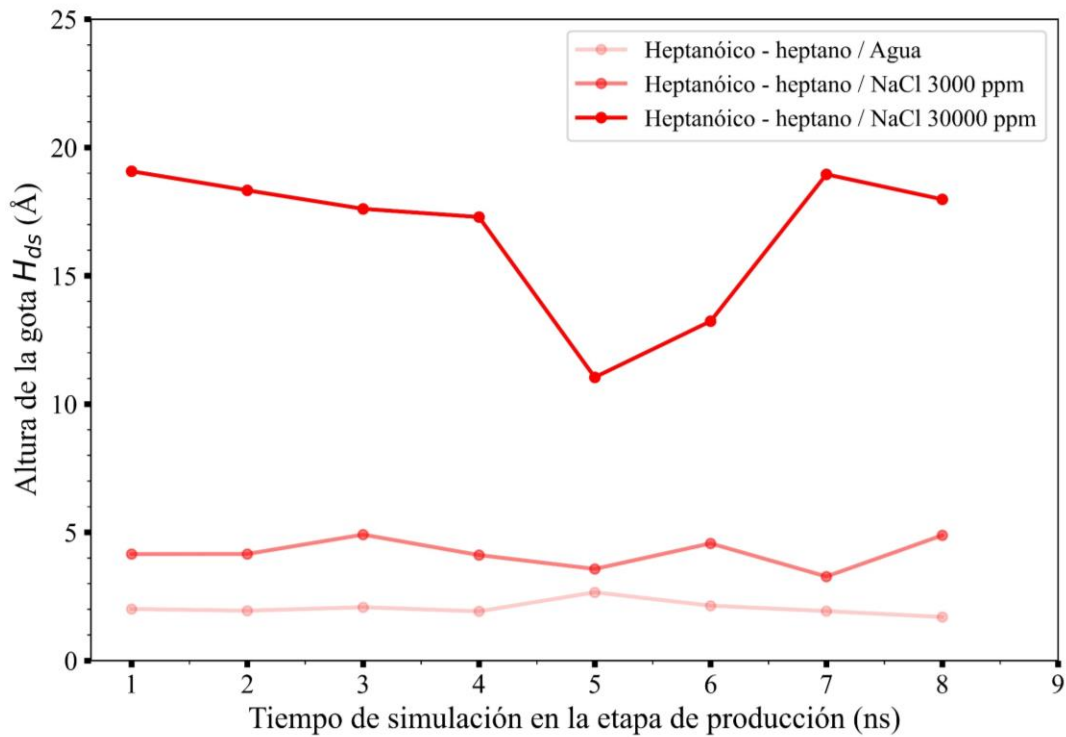
Apéndice H

Altura de la gota H_{ds} del modelo polar de petróleo crudo (ácido heptanoico – heptanoato – heptano) en los modelos del SW a $pH = 4.4$ contra el tiempo de simulación en la etapa de producción



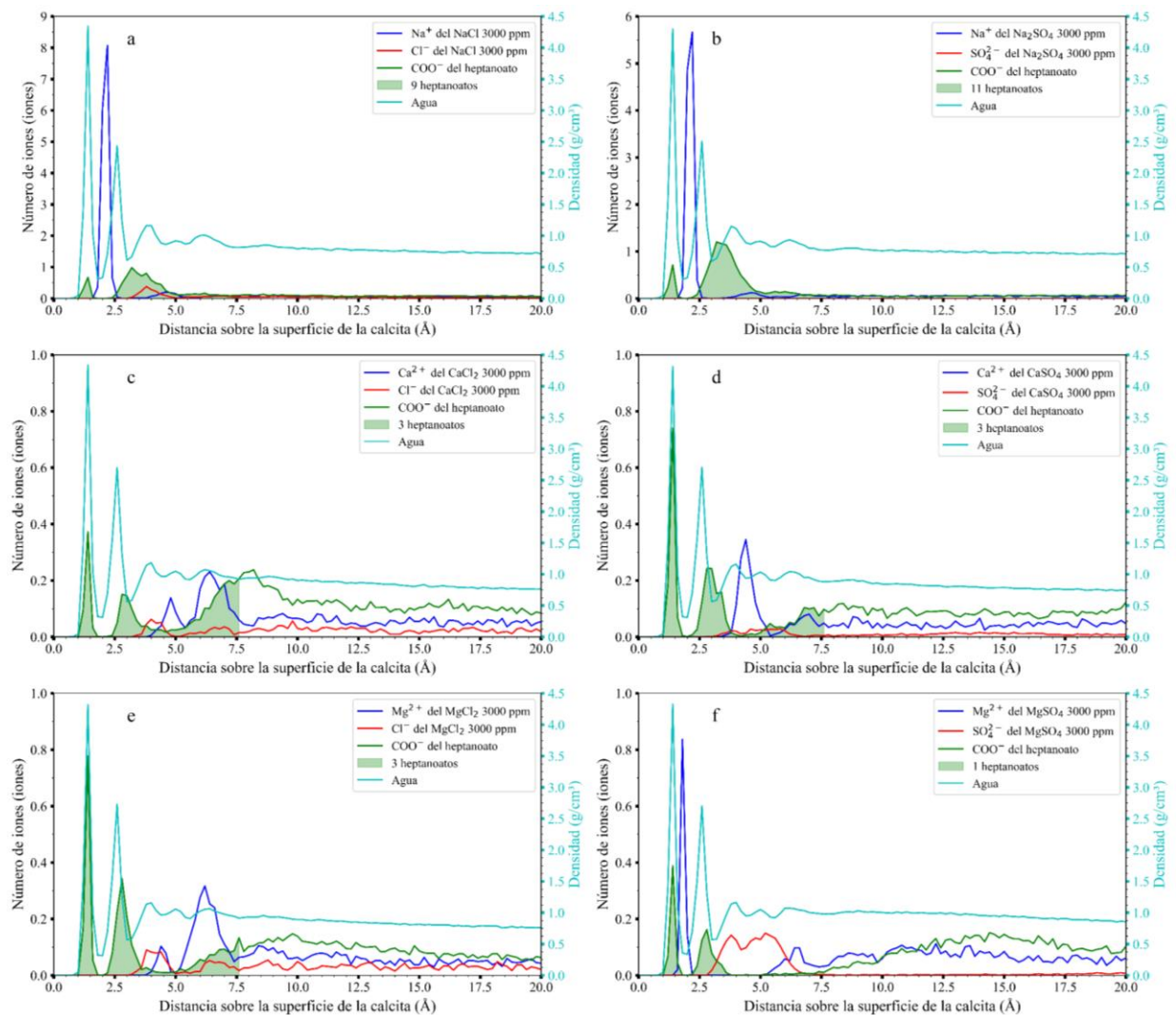
Apéndice I

Altura de la gota H_{ds} del modelo polar de petróleo crudo (ácido heptanoico – heptano) en los modelos del SW a $pH \ll 4.4$ contra el tiempo de simulación en la etapa de producción



Apéndice J

Perfil unidimensional de la distribución de cationes, distribución de aniones, la distribución de grupos carboxilato, el número de heptanoatos entre 0 y 7.5 Å (área verde) y la densidad unidimensional de masa del agua sobre la superficie de la calcita a LSSCC. a) NaCl. b) Na₂SO₄. c) CaCl₂. d) CaSO₄. e) MgCl₂. f) MgSO₄. Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns



Apéndice K

Perfil unidimensional de la distribución de cationes, distribución de aniones, la distribución de grupos carboxilato, el número de heptanoatos entre 0 y 7.5 Å (área verde) y la densidad unidimensional de masa del agua sobre la superficie de la calcita a HSCC. a) NaCl. b) Na₂SO₄. c) CaCl₂. d) CaSO₄. e) MgCl₂. f) MgSO₄. Estos perfiles fueron promediados durante 8 ns

