



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación de la interacción fluido – fluido y fluido - roca en procesos de inyección de agua de salinidad modificada (IASM) y su impacto en la recuperación de aceite en sistemas de areniscas

Gustavo Adolfo Maya Toro

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia

2023

Evaluación de la interacción fluido – fluido y fluido - roca en procesos de inyección de agua de salinidad modificada (IASM) y su impacto en la recuperación de aceite en sistemas de areniscas

Gustavo Adolfo Maya Toro

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Doctor en Ingeniería – Sistemas Energéticos

Director (a):

Ph.D., Farid Bernardo Cortés Correa

Línea de Investigación:

Recobro Mejorado – Inyección de Agua con Salinidad Modificada

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie “Michel Polanyi”

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2023

Solo con el conocimiento integral es responsable de grandes logros, no existe otra forma de asegurar que avancemos como especie, sin fracasar en el intento.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.


Nombre: Gustavo Adolfo Maya Toro

Fecha 31/01/2023

Agradecimientos

Gracias especiales a mi supervisor Farid B. Cortés, este trabajo no hubiera sido posible sin su valiosa guía tanto técnica como personal. Su confianza en este trabajo fue fundamental para su culminación.

Agradecimientos a MinCiencias por el apoyo suministrado mediante la convocatoria 758 – 2016 (Doctorado Nacional Empresa), contrato FP44842-338-2017 (Ecopetrol - Colciencias).

Reconocimiento especial también para Ecopetrol S.A. por el apoyo durante el desarrollo de esta investigación, tanto en tiempo como en recursos para pruebas y alineación con los planes de La Compañía.

Mis Padres y Hermanos, porque su sola existencia me ha formado.

Mi esposa y mis hijos, quienes fueron víctimas de tiempos de ausencia y estados de pensamiento distraído, pero aun así me apoyaron para seguir adelante.

Diferentes mentores, en distintas épocas, han sembrado en mí el deseo de entender lo que nos rodea, cada uno de ellos tiene responsabilidad en esta investigación.

Muchas personas ayudaron inmensamente con sugerencias y discusiones durante esta investigación, sería imposible nombrarlos a todos, pero deseo mencionar a Fabián Monares, Aurora L. Carreño y Eduardo Manrique.

Resumen

Evaluación de la interacción fluido – fluido y fluido - roca en procesos de inyección de agua de salinidad modificada (IASM) y su impacto en la recuperación de aceite en sistemas de areniscas

Los procesos de recobro mejorado son una familia de tecnologías que buscan obtener el mayor beneficio de los yacimientos de hidrocarburos; sin embargo, cada uno de ellos presenta dificultades de diversas índoles; técnicas, económicas y ambientales. La inyección de agua de salinidad controlada, o inyección de agua de baja salinidad como también se le conoce, ha resaltado en la industria por sus bajos impactos ambientales y beneficios económicos; sin embargo, no existe acuerdo científico en los fenómenos que lo gobiernan. Este estudio analiza los efectos en sistemas específicos de roca-crudo-salmuera al inyectar aguas de baja salinidad con diferentes composiciones, separando las interacciones fluido-fluido y roca-fluido para identificar los fenómenos hasta ahora propuestos en la literatura.

Los resultados obtenidos arrojan evidencias muy claras sobre la importancia de los mecanismos fluido-fluido. Desalado (*salting in / out*) y posible generación de microemulsiones cobran importancia frente a otros mecanismos propuestos en la literatura, en particular los mecanismos fluido-roca. La investigación permite también evidenciar que los mecanismos presentes en el proceso de recobro mejorado bajo estudio van más allá de la reducción de la salinidad del agua de inyección, y obedecen al manejo específico del contenido iónico de la misma. Esta investigación utilizó la técnica de electroforesis capilar para medición de iones disueltos en el agua a la ejecución de pruebas de desplazamiento de crudo en medios porosos, lo cual al momento no ha sido reportado en la literatura, siendo una mejora importante para el análisis de este tipo de procesos.

Palabras clave: Recobro mejorado, baja salinidad, salinidad modificada.

Abstract

Evaluation of fluid-fluid and fluid-rock interaction in salinity-modified water injection processes (IASM) and its impact on oil recovery in sandstone

Enhanced recovery processes are a family of technologies that seek to obtain the most significant benefit from hydrocarbon deposits; however, each presents various technical, economic, and environmental difficulties. Controlled salinity water injection, or low salinity water injection as it is also known, has stood out in the industry for its low environmental impacts and economic benefits; however, there is no scientific agreement on the phenomena that govern it. This study analyzes the effects on specific rock-oil-brine systems when injecting low-salinity waters with different compositions, separating fluid-fluid and rock-fluid interactions to identify the phenomena so far proposed in the literature.

The results obtained provide unequivocal evidence of the importance of fluid-fluid mechanisms. Desalination (salting in / out) and possible generation of microemulsions gain importance compared to other mechanisms proposed in the literature, particularly fluid-rock mechanisms. The investigation also makes it possible to demonstrate that the mechanisms present in the improved recovery process under study go beyond the reduction of the salinity of the injection water and obey the specific management of its ionic content.

This research used the capillary electrophoresis technique to measure dissolved ions in the water to carry out displacement tests of crude oil in porous media, which at the moment has not been reported in the literature, being an essential improvement for the analysis of this type of process.

Keywords: Enhanced oil recovery (EOR), low salinity, modified salinity.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Abstract.....	X
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas	XVIII
Lista de abreviaturas.....	XX
Introducción	1
1. Estudio de humectabilidad y caracterización del sistema crudo-roca-salmuera	5
1.1 Materiales	7
1.1.1 Roca.....	7
1.1.2 Crudo.....	9
1.1.3 Agua de formación.....	11
1.1.4 Salmueras sintéticas.....	12
1.1.4.1 Formulaciones salinas exploratorias	12
1.1.4.2 Diluciones de la salmuera sintética de formación 2b y enriquecimiento del agua de captación 1b	16
1.1.4.3 Intervalo de salinidad para formulaciones individuales de sales de cloruros.....	19
1.2 Metodología	21
1.2.1 Determinación de la humectabilidad del sistema de yacimiento.....	21
1.2.1.1 Pretratamiento de los componentes COBR.....	21
1.2.1.2 Envejecimiento de las rocas y optimización de los parámetros de medición del CA.	22
1.2.1.3 Medición del Potencial Zeta en la Interfase Roca:Salmuera.....	26
1.3 Interacciones Fluido-Roca A en los sistemas Crudo A-Salmueras 1a-24a	26
1.4 Interacciones Fluido-Roca B en los sistemas Crudo B-Salmueras 1b, 2b y 4b-8b	37
1.5 Interacciones Fluido-Roca B en los sistemas Crudo B-Salmueras 1c-17c.....	42
1.6 Conclusiones Parciales	47
1.7 Referencias Bibliográficas	49
2. Estudio de compatibilidad e interacciones fluido-fluido.....	55
2.1 Materiales	55
2.2 Metodología	55
2.2.1 Determinación de la tensión interfacial para los sistemas crudo-salmuera.....	55

XII Evaluación de la interacción fluido – fluido y fluido - roca en procesos de inyección de agua de salinidad modificada (IASM) y su impacto en la recuperación de aceite en sistemas de areniscas

2.2.2	Ensayos fluido-fluido.....	56
2.3	Resultados FF para sistemas crudo A-salmueras 1a-24a.....	58
2.4	Resultados FF para sistemas crudo B-salmueras 1b-5b, 7-8b y 11b.....	59
2.5	Resultados FF para sistemas crudo B-salmueras 1c-17c.....	78
2.6	Conclusiones Parciales.....	100
3.	Ensayos de eficiencia de desplazamiento.....	105
3.1	Sección Experimental.....	108
3.2	Resultados y Análisis.....	115
3.2.1	Etapa 1. Desplazamientos LB y E1.....	116
3.2.2	Etapa 2. Desplazamientos E2-E4.....	135
3.2.3	Etapa 3. Desplazamientos E5-E9.....	155
3.2.4	Etapa 4. Desplazamientos E10-E14.....	167
3.3	Conclusiones Parciales.....	179
3.4	Referencias Bibliográficas.....	181
A.	Anexo: Interacciones Fluido-Fluido en sistemas crudo:salmuera.....	191

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Contenido de metales en los crudos A y B.....	10
Figura 1-2: Distribución de la composición de los crudos A y B en función del número de carbonos.....	11
Figura 1-3: Procedimiento para la imbibición de la roca con agua de formación (<i>FW</i>) y medición $CA \theta_i$	23
Figura 1-4: (a) Esquema general de los componentes de un tensiómetro óptico DSA. (b) Montaje requerido para la medición del ángulo de contacto (técnica de la gota cautiva).....	23
Figura 1-5: (a) Componentes del sistema de yacimiento en la celda y medición de CA. (b) Escala de humectabilidad en medios acuosos.....	24
Figura 1-6: Procedimiento para la imbibición de la roca con crudo (<i>CO</i>) y medición $CA \theta_o$	25
Figura 1-7: Procedimiento para el envejecimiento de las rocas en las formulaciones salinas (<i>SW</i>) y medición $CA \theta_f$	26
Figura 1-8: Evaluación del volumen de la gota en la medición del ángulo de contacto.....	27
Figura 1-9: Evaluación del tiempo de estabilización de la gota en la medición del ángulo de contacto.....	28
Figura 1-10: Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera 1a –Crudo A-Roca A (saturada con salmuera 1a).....	28
Figura 1-11: Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera 1a –Crudo A-Roca A (saturada con crudo A).....	29
Figura 1-12: Ángulo de contacto para los sistemas: Salmueras 1a-13a –Crudo A-Roca A (saturada con crudo A).....	32
Figura 1-13: Ángulo de contacto para los sistemas: Salmueras 14a-23a –Crudo A-Roca A (saturada con crudo A).....	33
Figura 1-14: Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras de cloruros 2a-13a	35
Figura 1-15: Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras de sulfatos 14a-23a	36
Figura 1-16: Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera 2b –Crudo B-Roca B (saturada con salmuera 2b).....	37
Figura 1-17: Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera 2b –Crudo B-Roca B (saturada con crudo B).....	38

Figura 1-18:	Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras 1b-8b y 11b	41
Figura 1-19:	Izquierda. Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera 1c –Crudo B-Roca B (saturada con salmuera 1c). Derecha. Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera 9c –Crudo B-Roca B (saturada con salmuera 9c).....	43
Figura 1-20:	Izquierda. Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera 1c –Crudo B-Roca B (saturada con crudo B). Derecha. Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera 9c –Crudo B-Roca B (saturada con crudo B).	43
Figura 1-21:	Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras 1c-16c y 17c	46
Figura 2-1:	Metodología empleada en el diseño experimental de las compatibilidades crudo:salmueras.	58
Figura 2-2:	Registro fotográfico del ensayo EA de la etapa I. Relación 50:50 crudo B:salmuera 2b	60
Figura 2-3:	Registro fotográfico del ensayo EB de la etapa I. Relación 80:20 crudo B:salmuera 2b	60
Figura 2-4:	Registro fotográfico del ensayo EC de la etapa I. Relación 20:80 crudo B:salmuera 2b	61
Figura 2-5:	Curvas de pH para los ensayos EA, EB y EC (etapa I) con los sistemas crudo B:salmueras 2b-5b	62
Figura 2-6:	Curvas de pH para los ensayos EA, EB y EC (etapa I) con los sistemas crudo B:salmueras 1b, 7b-8b y 11b	62
Figura 2-7:	Espectro de masas para la fracción acuosa 11b (agua desionizada)..	63
Figura 2-8:	Espectro de masas para la fracción acuosa 2b (salmuera 44469 ppm).....	64
Figura 2-9:	Curvas de conductividad para los ensayos EA, EB y EC (etapa I) con los sistemas crudo B:salmueras 2b-5b	65
Figura 2-10:	Curvas de conductividad para los ensayos EA, EB y EC (etapa I) con los sistemas crudo B:salmueras 1b, 7b-8b y 11b	65
Figura 2-11:	Contenido iónico de Na ⁺ antes y después del ensayo de compatibilidad EA 2b-5b	66
Figura 2-12:	Contenido iónico de Na ⁺ antes y después del ensayo de compatibilidad EA 1b y 7b-8b	67
Figura 2-13:	Contenido iónico de Ca ²⁺ antes y después del ensayo de compatibilidad EA 2b-5b	67
Figura 2-14:	Contenido iónico de Ca ²⁺ antes y después del ensayo de compatibilidad EA 1b y 7b-8b	68
Figura 2-15:	Fraciones de agua, obtenidas mediante BSW, de las fases oleosas colectadas en los ensayos EA, EB y EC.	70
Figura 2-16:	Curvas de densidad para los crudos empleados en los ensayos EA, EB y EC para las salmueras 2b-5b	71
Figura 2-17:	Modelo propuesto para la distribución de iones calcio en la interfase crudo B:salmueras.	72

Figura 2-18:	Diferencias de iones sodio obtenidas en los ensayos EA, EB y EC para las salmueras 2b-5b	73
Figura 2-19:	Diferencias de iones sodio obtenidas en los ensayos EA, EB y EC para las salmueras 1b y 7b-8b	74
Figura 2-20:	Diferencias de iones calcio obtenidas en los ensayos EA, EB y EC para las salmueras 2b-5b	75
Figura 2-21:	Diferencias de iones calcio obtenidas en los ensayos EA, EB y EC para las salmueras 1b y 7b-8b	75
Figura 2-22:	Comportamiento interfacial de las mezclas crudo B:salmueras 2b-5b para todos los ensayos de la etapa I.	77
Figura 2-23:	Comportamiento interfacial de las mezclas crudo B:salmueras 1b , 7b-8b y 11b para todos los ensayos de la etapa I.	77
Figura 2-24:	Registro fotográfico del ensayo EA de la etapa II. Relación 50:50 crudo B:salmuera 1c	79
Figura 2-25:	Registro fotográfico del ensayo EA de la etapa II. Relación 50:50 crudo B:salmuera 9c	79
Figura 2-26:	Comportamiento del pH en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones 1c-8c	81
Figura 2-27:	Comportamiento del pH en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones 9c-16c	82
Figura 2-28:	Comportamiento de la conductividad en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones 1c-4c	84
Figura 2-29:	Comportamiento de la conductividad en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones 5c-8c	84
Figura 2-30:	Comportamiento de la conductividad en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones 9c-12c	85
Figura 2-31:	Comportamiento de la conductividad en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones 13c-17c	86
Figura 2-32:	Comportamiento de IFT en función de la concentración antes y después de los ensayos FF para las formulaciones 1c-8c y 17c	87
Figura 2-33:	Comportamiento de IFT en función de la concentración antes y después de los ensayos FF para las formulaciones 9c-17c	89
Figura 2-34:	Contenido de ácidos orgánicos en función de TDS antes y después de los ensayos FF para las formulaciones de sodio 1c-8c y 17c	94
Figura 2-35:	Contenido de ácidos orgánicos en función de TDS antes y después de los ensayos FF para las formulaciones de calcio 9c-17c	95
Figura 2-36:	Micrografía a escala de 200 μm para el crudo B antes de la interacción Fluido-Fluido.....	97
Figura 2-37:	Micrografía a escala de 200 μm para el crudo B después de la interacción Fluido-Fluido con 1c	97
Figura 2-38:	Micrografía a escala de 200 μm para el crudo B después de la interacción Fluido-Fluido con 17c	98
Figura 2-39:	Distribución de tamaño de gota para la emulsión directa crudo B:blanco 17c	99

Figura 2-40:	Distribución de tamaño de gota para la emulsión directa crudo B:salmuera 1c.....	99
Figura 3-1:	Esquema del equipo de desplazamiento empleado.....	111
Figura 3-2:	Protocolo desplazamiento etapa 1 E1.....	112
Figura 3-4:	Composición iónica de los efluentes obtenidos determinado por EC (Las líneas punteadas representan la composición de las salmueras previo a su inyección Tabla 3-4).....	120
Figura 3-5:	Secuencia de inyección desplazamiento E1 usando núcleos de Berea.....	121
Figura 3-6:	Diferencial de presión determinado para el desplazamiento E1.	123
Figura 3-7:	Composición iónica de la salmuera <i>FWA</i> (líneas punteadas, Cl ⁻ 6228,0, Na ⁺ 3166,0, Mg ²⁺ 40,4, Ca ²⁺ 503,1ppm, Tabla 3-4) y los efluentes durante DE1.....	125
Figura 3-8:	Composición iónica de la salmuera de MgCl ₂ (líneas punteadas, Cl ⁻ 791,2, Mg ²⁺ 253,6ppm, Tabla 3-4) y los efluentes durante DE2.	126
Figura 3-9:	Composición iónica de la salmuera Cl ⁻ 567,8, K ⁺ 626,3ppm, Tabla 3-4) y los efluentes durante DE3.	127
Figura 3-10:	Composición iónica de la salmuera (líneas punteadas, Cl ⁻ 1308,7, Ca ²⁺ 739,8ppm, Tabla 3-4) y los efluentes durante DE4.	129
Figura 3-11:	Composición iónica de los desplazamientos LB y E1.....	132
Figura 3-12:	Perfiles de los cationes K ⁺ y Ca ²⁺ y ΔP en los efluentes E1.	133
Figura 3-13:	Eficiencias de desplazamiento etapa 2.	138
Figura 3-14:	Comparación del comportamiento catiónico y ΔP en el desplazamiento E2.....	142
Figura 3-15:	Comparación del comportamiento aniónico y ΔP en el desplazamiento E2.....	143
Figura 3-16:	Comparación del comportamiento iónico y conductividad en el en el desplazamiento E2.	144
Figura 3-17:	Comparación del comportamiento iónico y pH en el desplazamiento E2.....	145
Figura 3-18:	Comparación del comportamiento catiónico y ΔP en el desplazamiento E3.....	146
Figura 3-19:	Comparación del comportamiento iónico y pH en el desplazamiento E2.....	148
Figura 3-20:	Comparación del comportamiento aniónico y ΔP en el desplazamiento E3.....	149
Figura 3-21:	Comparación del comportamiento iónico y conductividad en el desplazamiento E3.	150
Figura 3-22:	Comparación del comportamiento catiónico y ΔP en el desplazamiento E4.....	151
Figura 3-23:	Comparación del comportamiento aniónico y ΔP en el desplazamiento E4.....	152

Figura 3-24:	Comparación del comportamiento iónico y conductividad en el en el desplazamiento E4.	153
Figura 3-25:	Comparación del comportamiento iónico y pH en el desplazamiento E4.	153
Figura 3-26:	Curvas de las eficiencias de desplazamientos de los E5 a E9.	157
Figura 3-27:	Composición iónica de los ensayos 5 y 6.	160
Figura 3-28:	Perfiles de Mg^{2+} y Ca^{2+} de los efluentes en E6.	161
Figura 3-29:	Composición iónica del ensayo 7.	162
Figura 3-30:	Composición iónica del ensayo 8.	165
Figura 3-31:	Composición iónica del ensayo 9.	167
Figura 3-32:	Curvas de las eficiencias de desplazamientos de los E10 a E14.	169
Figura 3-33:	Composición iónica del ensayo 10.	172
Figura 3-34:	Composición iónica del ensayo 11.	174
Figura 3-35:	Composición iónica del ensayo 12.	176
Figura 3-36:	Composición iónica del ensayo 13.	178
Figura 3-37:	Composición iónica del ensayo 14.	179

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Caracterización mineralógica (XRD) y elemental (XRF) de la roca A.....	8
Tabla 1-2: Caracterización mineralógica (XRD) y elemental (XRF) de la roca B.....	8
Tabla 1-3: Propiedades fisicoquímicas y composición de los crudos A y B.....	9
Tabla 1-4: Composición iónica de las salmueras de formación A y B y el agua de captación C.....	11
Tabla 1-5: Composición iónica calculada de las salmueras sintéticas 1a-24a	13
Tabla 1-6: Composición iónica calculada de las salmueras sintéticas 1b-11b	16
Tabla 1-7: Composición iónica calculada de las salmueras sintéticas 1c-17c	19
Tabla 1-8: Ángulo de contacto para sistemas salmueras 1a-17a -crudo A-roca A.....	30
Tabla 1-9: Ángulo de contacto para sistemas salmueras 1b, 2b y 4b-8b -crudo B-roca B.....	39
Tabla 1-10: Ángulo de contacto para sistemas salmueras 1c-17c -crudo B-roca B.....	44
Tabla 2-1: Descripción de las mezclas crudo:agua empleadas en los ensayos de compatibilidad.....	57
Tabla 2-2: Tensión interfacial para los sistemas crudo A:salmueras 1a-24a	59
Tabla 2-3: Composición iónica de las formulaciones salinas EA 1b-5b y 7b-8b antes y después del contacto con crudo B.....	69
Tabla 2-4: Variación de pH en las formulaciones de sodio (1c-8c y 17c) antes y después de la interacción con el crudo B.....	80
Tabla 2-5: Variación de pH en las formulaciones de calcio (9c-16c y 17c) antes y después de la interacción con el crudo B.....	81
Tabla 2-6: Variación de conductividad en las formulaciones de sodio (1c-8c y 17c) antes y después de la interacción con el crudo B.....	83
Tabla 2-7: Variación de conductividad en las formulaciones de sodio (9c-17c) antes y después de la interacción con el crudo B.....	85
Tabla 2-8: Variación de IFT en las formulaciones de sodio (1c-8c y 17c) antes y después de la interacción con el crudo B.....	87
Tabla 2-9: Variación de IFT en las formulaciones de calcio (9c-17c) antes y después de la interacción con el crudo B.....	88
Tabla 2-10: Variación del contenido de iones en las formulaciones de sodio (1c-8c y 17c) antes y después de la interacción con el crudo B.....	91

Tabla 2-11:	Variación del contenido de iones en las formulaciones de calcio (9c-17c) antes y después de la interacción con el crudo B.	91
Tabla 2-12:	Contenido de ácidos orgánicos en las formulaciones de sodio (1c-8c) antes y después de la interacción con el crudo B.	94
Tabla 2-13:	Contenido de ácidos orgánicos en las formulaciones de calcio (9c-17c) antes y después de la interacción con el crudo B.	95
Tabla 3-1:	Propiedades petrofísicas de las rocas A y B empleadas en los desplazamientos.	109
Tabla 3-2:	Concentraciones de las diferentes salmueras empleadas por ensayo. ...	113
Tabla 3-3:	Condiciones de evaluación para las eficiencias de desplazamientos.	116
Tabla 3-4:	Concentración de las salmueras determinadas previo a su inyección.	117
Tabla 3-5:	Eficiencias de desplazamientos	121
Tabla 3-6:	Composición iónica de las salmueras a emplear determinada por EC	136
Tabla 3-7:	Condiciones operativas de los ensayos de los desplazamientos E2-E4. ...	137
Tabla 3-8:	Estados de saturación iniciales y eficiencias de los desplazamientos.	139
Tabla 3-9:	Seguimiento iónico a las fracciones colectadas durante la medición de K_{abs} y K_{eo} del sistema.	140
Tabla 3-10:	Concentración de aniones cloruro y orgánicos encontrados en los desplazamientos evaluados.	154
Tabla 3-11:	Concentraciones de las salmueras a evaluar en E5-E9.	156
Tabla 3-12:	Eficiencias de desplazamientos y concentraciones empleadas en E5 a E9.	157
Tabla 3-13:	Estados de saturación iniciales y eficiencias de los desplazamientos.	158
Tabla 3-14:	Eficiencias de desplazamientos y concentraciones empleadas en los ensayos 10 a 14.	168
Tabla 3-15:	Estados de saturación iniciales y eficiencias de los desplazamientos.	168
Tabla 3-16:	Concentraciones de las salmueras a evaluar en E10-E14.	170

Lista de abreviaturas

A continuación, se listan las abreviaturas empleadas en este trabajo de investigación.

Abreviatura	Término
<i>AA</i>	Absorción Atómica
<i>ABCW</i>	Adjusted Brine Chemistry Waterflooding (Inyección de Agua de Composición Química Modificada)
<i>AN</i>	Acid Number (Número Ácido)
<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales)
<i>BN</i>	Basic Number (Número Básico)
<i>CA</i>	Contact Angle (Ángulo de Contacto)
<i>cm</i>	centímetro
<i>CCD</i>	Charged-Coupled Device (Dispositivo de Carga Acoplada)
<i>CE</i>	Capillary Electrophoresis (Electroforesis Capilar)
<i>CO</i>	Crude Oil (Crudo)
<i>COA</i>	Crudo A
<i>COB</i>	Crudo B
<i>COBR</i>	Crude Oil-Brine-Rock Reservoir System (Sistema de Yacimiento Crudo-Salmuera-Roca)
<i>cP</i>	centipoise
<i>CW</i>	Catchement Water (Agua de Captación)
<i>CWC</i>	Agua de Captación C
<i>DSA</i>	Drop Shape Analysis System (Sistema para el Análisis del Contorno de Gota)
<i>DW</i>	Deionized Water (Agua Desionizada)
<i>EDL</i>	Electric Double Layer (Doble Capa Eléctrica)
<i>EOR</i>	Enhanced Oil Recovery (Recobro Mejorado de Crudo)
<i>FI</i>	Fuerza iónica
<i>FW</i>	Formation Water (Agua de Formación)
<i>FWA</i>	Agua de Formación A
<i>FWB</i>	Agua de Formación B
<i>g</i>	gramo
<i>GC</i>	Gas Chromatography (Cromatografía de Gas)
<i>h</i>	hora
<i>IFT</i>	Interfacial Tension (Tensión Interfacial)
<i>IOR</i>	Improved Oil Recovery

Abreviatura	Término
	(Recobro Mejorado de Crudo)
<i>LC</i>	Liquid Chromatography (Cromatografía Líquida)
<i>LCA</i>	Left Contact Angle (Ángulo de Contacto por Izquierda)
<i>LSE</i>	Low Salinity Effect (Efecto de Baja Salinidad)
<i>LSWI</i>	Low Salinity Waterflooding Injection (Inyección de Agua de Baja Salinidad)
<i>m</i>	metro
<i>Mbd</i>	Miles de Barriles Diarios
<i>mD</i>	mili-Darcy
<i>mg</i>	miligramo
<i>MIE</i>	Multi-Component Ion Exchange (Intercambio Iónico Multi-Componente)
<i>min</i>	minuto
<i>mM</i>	milimolar
<i>mN</i>	mili-Newton
<i>mS/m</i>	mili-Siemens por metro
<i>mV</i>	milivoltio
<i>pH</i>	Potencial de Hidrógeno
<i>ppm</i>	parte por millón
<i>PS</i>	Particle Size (Tamaño de Partícula)
<i>psi</i>	libras por pulgada cuadrada
<i>VP</i>	Volumen Poroso
<i>RCA</i>	Right Contact Angle (Ángulo de Contacto por Derecha)
<i>SARA</i>	Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos
<i>SB</i>	Synthetic Brine (Salmuera Sintética)
<i>SD</i>	Standard Deviation (Desviación Estándar)
	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
<i>SMWW</i>	(Métodos Estándar para el Análisis de Agua y Aguas Residuales)
<i>SW</i>	Smart Water (Agua Inteligente)
<i>TDS</i>	Total Dissolved Solids (Sólidos Disueltos Totales)
<i>WAI</i>	Wettability Alteration Index (Índice de Alteración de la Humectabilidad)
<i>DLS</i>	Dynamic Light Scattering (Dispersión de Luz Dinámica)
<i>XRD</i>	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)
<i>XRF</i>	X-Ray Fluorescence (Fluorescencia de Rayos X)
<i>ZP</i>	Zeta Potential (Potencial Zeta)
°	grado sexagesimal (unidad de θ /CA)
°C	grado centígrado
μ L	microlitro
μ m	micrómetro
μ S	micro-Siemens

Introducción

La estrategia de inyección de agua en los yacimientos tuvo sus inicios durante los primeros años de desarrollo de la industria petrolera y rápidamente se adoptó y sistematizó buscando mantener la presión del yacimiento y el desplazamiento de crudo remanente para incrementar la recuperación de petróleo y la vida productiva del yacimiento. La inyección de agua de baja salinidad (Adjusted Brine Composition WaterFlooding o *ABC WF*) ha demostrado ser una técnica económica para mejorar la recuperación de petróleo, ya que las necesidades operativas no son muy diferentes de las de la inyección de agua convencional. La *ABC WF* es una técnica emergente dentro de las empleadas en la recuperación mejorada EOR, clasificada por el grupo de investigadores noruegos Austad, RezaeiDoust & Puntervold (2010) dentro del grupo de métodos químicos y consiste en la inyección de salmueras de composición iónica y concentraciones controladas para incrementar la recuperación de crudo remanente (Maya et al., 2020). Su estudio inició en la década de los 90, con los trabajos de Martin en 1959 y Bernard en 1967, generando especial interés (Bernard, 1967). Los hallazgos encontrados han sido reportados bajo diferentes nombres, LoSal flooding por BP, Smart Water flooding por Austad et al. de la Universidad de Stavanger, Designer Water flooding por Shell y más recientemente inyección de agua de composición ajustada, *ABC WF*, definición que simplifica e integra diferentes conceptos y enfoques (Alvarado et al., 2015; Pooryousefy et al., 2018).

Los estudios de *ABC WF* han involucrado pruebas de laboratorio (Austad et al., 2010; Cissokho et al., 2010; Hadia et al., 2012; Lager et al., 2008; Ligthelm et al., 2009; N. Morrow & Buckley, 2011; N. R. Morrow & Carlisle, 2012; Nasralla & Nasr-El-Din, 2011; RezaeiDoust et al., 2011; Romero et al., 2013; Soraya et al., 2009; Tang & Morrow, 1999; Zhang et al., 2007) y pruebas piloto (McGuire et al., 2005; Robertson, 2007), los cuales han demostrado que esta técnica puede incrementar la recuperación de crudo cuando la concentración del agua de inyección se encuentra entre los 1000 y 5000 ppm. Aunque en ambos escenarios la complejidad del sistema multicomponente roca: salmuera: crudo, que contiene diferentes sitios reactivos, limita la generación o predicción de sus mecanismos, algunos

autores han reportado a uno o más mecanismos como los responsables del aumento en la eficiencia de los desplazamientos.

Algunos autores argumentan que la *ABC WF* aumenta la eficiencia de barrido macroscópico influenciada por la viscosidad, la heterogeneidad, la anisotropía, etc. Otros proponen beneficios en la eficiencia de barrido microscópico atribuidos a las fuerzas de tensión superficial e interfacial, la presión capilar y la humectabilidad (Ai-Saedi & Flori, 2018; Al-Shalabi et al., 2014; Al-Shalabi & Sepehrnoori, 2016; Shaker Shiran & Skauge, 2012). Esta estrategia busca modificar la distribución de crudo y agua en los medios porosos afectando la capilaridad, las propiedades eléctricas, la permeabilidad relativa, la saturación residual de agua y crudo, etc. (Fredriksen et al., 2018; Tang & Morrow, 1997). Así, esta cantidad significativa de estudios de investigación, pruebas tanto de laboratorio como de campo, han generado más de una docena de mecanismos para intentar llegar a un entendimiento común (al Maskari et al., 2019; Han et al., 2019; Xie et al., 2019; Yu et al., 2019). Entre los mecanismos más importantes se encuentran la migración de finos desde las arcillas, el aumento del pH, la reducción de la tensión interfacial, el intercambio iónico multicomponente (MIE), la expansión de la doble capa iónica en la superficie de la roca y las alteraciones en la humectabilidad (Doust et al., 2011; Lashkarbolooki et al., 2014).

Los cambios en la humectabilidad de las rocas han sido postulados como uno de los principales mecanismos para explicar el efecto de baja salinidad (Fathi et al., 2010; Nguete et al., 2015). Aunque se acepta que la modificación de las propiedades humectantes de las rocas para que sean más humectables con agua aumenta la recuperación de petróleo, el mecanismo para esta modificación de la humectabilidad es poco conocido y sigue siendo uno de los temas críticos que aún requieren de estudios más detallados (Aghaeifar et al., 2018; Nasralla et al., 2018; Piñerez Torrijos et al., 2016, 2018; Takeya et al., 2019).

Al seleccionar la salinidad y la composición iónica del agua inyectada, deben tenerse en cuenta características como la mineralogía de la roca, la concentración de la salmuera de formación (FW Field Brine por sus siglas en inglés), composición del crudo, la condición inicial de humectabilidad de los yacimientos de petróleo y la temperatura, entre otras, debido a que por ejemplo la incompatibilidad del agua de inyección con la de formación puede ocasionar daños en la formación cuando los fluidos entran en contacto (RezaeiDoust et al., 2009; Strand et al., 2016). En condiciones de campo o incluso de laboratorio, la determinación de estos parámetros es un desafío y debido a esto, se han

considerado muchos enfoques diferentes. Se han empleado sustratos minerales modelo, como Berea, cuarzo o vidrio, crudo sintético con componentes polares controlados, iones mono y divalentes utilizados para modificar el equilibrio entre la FW, el crudo y la roca porosa, y se ha usado salmuera de formación sintética encontrando buenas aproximaciones (Gandomkar & Rahimpour, 2015; Yang et al., 2016).

1. Estudio de humectabilidad y caracterización del sistema crudo-roca-salmuera

Son múltiples las investigaciones que se han venido adelantando en los últimos 20 años tras los aportes de Morrow y Colaboradores (Jadhunandan & Morrow, 1995) (Yildiz & Morrow, 1996) (Tang & Morrow, 1999), buscando explicar el efecto de la baja salinidad (LSE). Aunque se han propuesto varios mecanismos capaces de explicar el incremento en la recuperación de crudo tras inyectar agua con bajo contenido iónico en determinados sistemas de yacimiento (Pollen & Berg, 2019), no ha sido posible elucidar una explicación absoluta, de hecho, existen evidencias en las cuales varios resultados son contradictorios (Jackson et al., 2016). Esto se debe principalmente a la complejidad de las múltiples variables inherentes a la interfase COBR y a las interacciones entre sus componentes (fluido-roca). Tampoco se descarta la posibilidad de que más de un mecanismo puede presentarse simultáneamente (Katende & Sagala, 2019). Aparentemente, la alteración de la humectabilidad de la roca a través de mecanismos como la expansión de la doble capa eléctrica y el intercambio iónico multicomponente (MIE) podrían tener las respuestas para LSE.

Ligthelm y colaboradores sugirieron que la expansión de la doble capa eléctrica en la interfase mineral-salmuera era resultado de la inyección de agua de baja salinidad y era un mecanismo primario que conduce a EOR. A moderada baja salinidad, el grosor de la parte difusa de esta doble capa aumenta con el decrecimiento de la fuerza iónica; igualmente el potencial zeta, que representa una medida del potencial eléctrico del llamado plano de corte donde las cargas eléctricas son móviles, también aumenta (en magnitud) al disminuir la fuerza iónica (Ligthelm et al., 2009)(Glover & Jackson, 2010).

La fuerza iónica de un electrolito está relacionada con la concentración y la valencia mediante la siguiente expresión (ver **Ecuación 1-1**):

Ecuación 1-1:

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

Las variables C y Z representan la concentración y la valencia de las especies iónicas j , respectivamente. A baja concentración ($<0,1M$), el espesor de la doble capa (medido por la longitud de Debye) está relacionado con la fuerza iónica de acuerdo con la **Ecuación 1-2**.

Ecuación 1-2:

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

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

Ligthelm argumentó que la inyección de salmuera de baja salinidad causa que la doble capa eléctrica se expanda (ver **Ecuación 1-2**), resultando en el incremento de la repulsión electrostática entre la superficie cargada y los componentes polares del crudo adsorbidos. Cuando esta repulsión excede las fuerzas de enlace o unión, los componentes del crudo se desorben, brindando mayor área superficial preferente hacia la mojabilidad al agua, lo que explicaría el incremento del recobro de crudo (Ligthelm et al., 2009). Si se reduce aún más la concentración de la salmuera de inyección, es posible que se presenten desprendimientos de finos y daño a la formación (taponamiento y reducción de la permeabilidad del medio poroso) (Jackson et al., 2016).

Debido a las diferentes afinidades de los iones sobre las superficies de roca, los resultados del intercambio iónico multicomponente pueden ser variados y corresponden a tener iones multivalentes fuertemente adsorbidos sobre la superficie del mineral hasta que la roca se

encuentre completamente saturada. Los respectivos iones se encuentran interaccionando, ya sea electrostáticamente o mediante la formación de un enlace, con los componentes polares del crudo (resinas y asfaltenos) formando complejos organometálicos y promoviendo un estado preferente hacia la mojabilidad al crudo. Algunos componentes orgánicos polares pueden ser adsorbidos directamente sobre la superficie de la arcilla desplazando, de esta manera, otros iones más lábiles presentes en la roca, en este caso también se favorece la mojabilidad al crudo en el sistema COBR (Sheng, 2014).

Lager y su equipo propusieron que durante la inyección de salmueras de baja salinidad, es posible que ocurra MIE, de tal manera que se remuevan compuestos orgánicos polares y complejos organometálicos de la superficie y sean reemplazados, a su vez, por cationes no complejos como iones monovalentes para mantener el balance en la carga de la superficie (Lager et al., 2008). La desorción de compuestos polares desde la arcilla conlleva alteración de la mojabilidad del sistema, hacia un estado hidrofílico, obteniendo incremento en el EOR (Collins et al., 2018).

En este capítulo se realizará un estudio de la humectabilidad de diferentes sistemas roca-crudo-salmuera a través de la medición del ángulo de contacto y el potencial zeta de la interfase fluido-roca.

1.1 Materiales

1.1.1 Roca

Se emplearon dos muestras de roca, provenientes de diferentes yacimientos colombianos, caracterizadas por las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos x. Los resultados de las fases cristalinas y composición elemental se muestran en la **Tabla 1-1** y **Tabla 1-2**. La roca A presentó un alto contenido de cuarzo (83%) y alrededor de un 14% de aluminosilicatos, mientras que en la roca B, había un 67% de cuarzo y una mayor cantidad de aluminosilicatos (28% de feldespatos y arcillas principalmente).

En ambas muestras de roca se encontró una pequeña fracción de minerales (4% en promedio para la categoría “otros”) con baja concentración de óxidos y carbonatos de hierro (hematita/siderita), calcio (cal/calcita), titanio (brookita/anatasa) y magnesio

(periclasa/magnesita). También se encontró, a nivel de trazas, fosfatos de calcio (apatitas), sulfuro de hierro (pirita), sulfato de bario (barita), silicato de circonio (circón), entre otros.

Tabla 1-1: Caracterización mineralógica (XRD) y elemental (XRF) de la roca A.

Mineral	Fase Cristalina	Porcentaje [%peso]	Elemento	Porcentaje [%relativo]
Cuarzo	SiO ₂	83,0	Si	90,1
Feldespatos potásicos	Ortoclasa (Microclino) KAlSi ₃ O ₈	5,00	K	1,85
Plagioclasas	Albita NaAlSi ₃ O ₈			
Minerales arcillosos (Filosilicatos)	Caolinita-1A Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	9,00	Al	6,93
Otros	Carbonatos/óxidos de hierro, calcio y/o titanio. Apatitas, sulfato de bario, silicato de circonio, sulfuro de hierro, entre otros.	3,00	Ca	0,06
			Fe	0,70
			Ti	0,21
			P, Ba, Zr, S y otros	0,15
Total		100	Total	100

Tabla 1-2: Caracterización mineralógica (XRD) y elemental (XRF) de la roca B.

Mineral	Fase Cristalina	Porcentaje [%peso]	Elemento	Porcentaje [%relativo]
Cuarzo	SiO ₂	67,0	Si	79,9
Feldespatos potásicos	Ortoclasa (Microclino) KAlSi ₃ O ₈	20,0	K	4,13
Plagioclasas	Albita NaAlSi ₃ O ₈	3,00	Na	1,62
Minerales arcillosos (Filosilicatos)	Illita-2M ₁ [(K,H ₃ O)(Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂]	5,00	Al	10,7
	Caolinita-1A			
	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄			

Otros	Carbonatos/óxidos de hierro, calcio, magnesio y/o titanio.	5,00	Ca	0,43
			Fe	2,26
			Ti	0,36
			Mg	0,22
	Apatitas, sulfato de bario, silicato de circonio, sulfuro de hierro, entre otros.		P, Ba, Zr, S y otros.	0,38
	Total	100	Total	100

1.1.2 Crudo

En la **Tabla 1-3** se consolidan la composición y algunas propiedades fisicoquímicas de los crudos empleados en este trabajo de investigación. El contenido de metales (ASTM D7691, 2016)(ASTM D5863, 2022) y la distribución del número de carbonos de los crudos A y B (ASTM D2887, 2022) se observan en la

Figura 1-1 y **Figura 1-2**, respectivamente. Ambos crudos presentan gravedad específica similar (25°API en promedio) y contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno comparables. Sin embargo, se resaltan diferencias significativas en salinidad, número ácido y contenido de maltenos.

Tabla 1-3: Propiedades fisicoquímicas y composición de los crudos A y B.

Parámetro	Crudo A	Crudo B	Unidades	Método
Temperatura Yacimiento	60,00	68,30	°C	-
Viscosidad Dinámica	13,50 ^a	27,85 ^b	cP	(ASTM D7945, 2021)
Densidad	0,878 ^a	0,867 ^b	g/mL	(ASTM D5002, 2022)
Densidad (15,00°C)	0,908	0,903		
Gravedad específica (15,00°C)	24,20	25,20	°API	
Número ácido	0,210	0,950	mgKOH/g de muestra	(ASTM D974, 2021)
Nitrógeno básico	0,058	0,048	%masa	-
Salinidad	55,78	84,44	lb/1000 bbl	(ASTM D3230, 2019)
Contenido de saturados	41,81	47,54	%peso	(ASTM D4124, 2009)
Contenido de aromáticos	44,15	24,13		
Contenido de resinas	10,80	19,79		

Contenido de asfaltenos	3,240	8,530	
Contenido de azufre	0,404	0,715	(ASTM D4294, 2021)
Contenido de carbono	86,70	87,22	
Contenido de hidrógeno	12,56	11,82	(ASTM D5291, 2021)
Contenido de nitrógeno	0,208	0,218	

^a Mediciones realizadas a 60,0°C. ^b Mediciones realizadas a 68,3°C

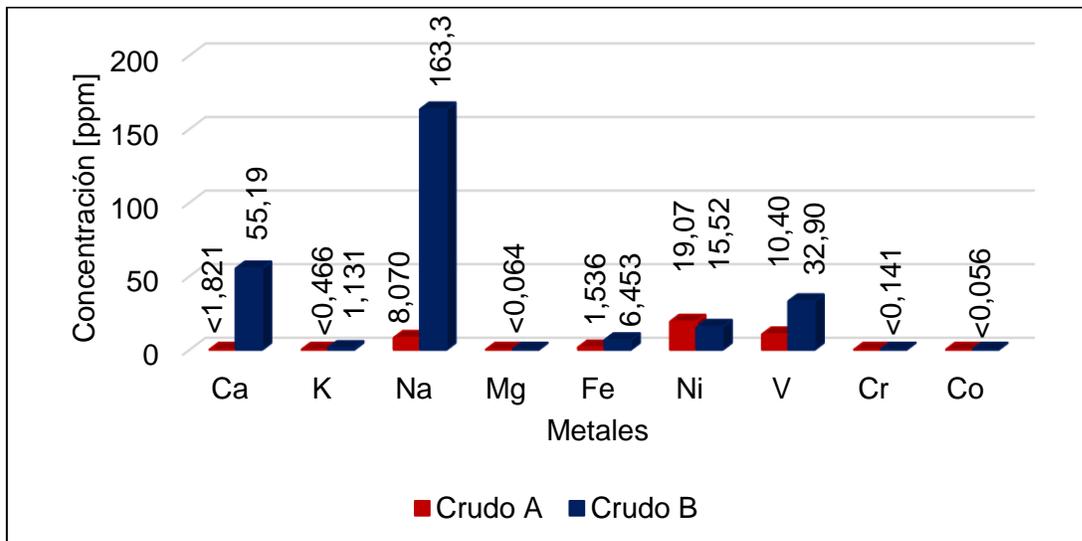


Figura 1-1: Contenido de metales en los crudos A y B.

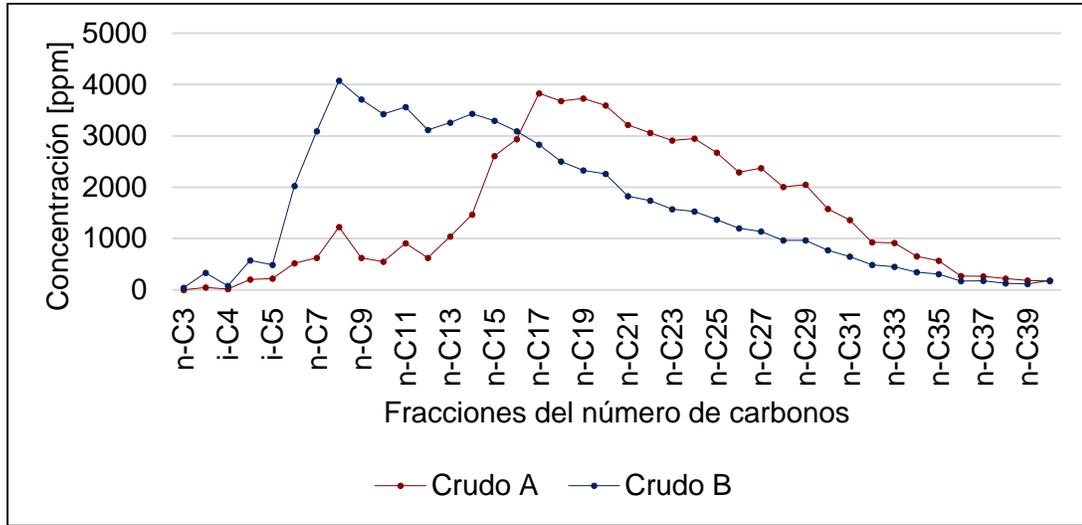


Figura 1-2: Distribución de la composición de los crudos A y B en función del número de carbonos.

1.1.3 Agua de formación

El último componente del sistema de yacimiento corresponde al agua de formación. Se caracterizaron dos salmueras naturales con diferente contenido iónico. La salmuera A (*FWA*) tenía una concentración de 10764 ppm mientras que la salmuera B (*FWB*) tenía una concentración mucho mayor de 44501 ppm. En la **Tabla 1-4** se resume la composición de ambas salmueras de formación. En esta sección también se incluye la salmuera C, de baja concentración, correspondiente al agua de captación cercana al yacimiento B (*CWC*) y que fue empleada como referencia para preparar algunas formulaciones salinas sintéticas.

Tabla 1-4: Composición iónica de las salmueras de formación A y B y el agua de captación C.

Parámetro	Salmuera A	Salmuera B	Salmuera C	Unidades	Método
Na ⁺	3297,4	11568	63,600	ppm	(SMWW 3111-B, 2017)
K ⁺	81,132	60,300	1,6000		
Ca ²⁺	370,62	4803,0	4,3000		

12 Evaluación de la interacción fluido – fluido y fluido - roca en procesos de inyección de agua de salinidad modificada (IASM) y su impacto en la recuperación de aceite en sistemas de areniscas

Mg ²⁺	61,408	188,00	0,8000		
Ba ²⁺	36,554	1,0000	0,0100		
Sr ²⁺	23,255	42,500	0,0000		
Fe ²⁺	1,7600	3,8000	0,1000		
(HCO ₃) ¹⁻	1521,2	79,700	191,00		(SMWW 2320-B, 2017)
(SO ₄) ²⁻	4,0000	335,00	0,6000		(SMWW 4500 [(SO ₄) ²⁻]-E, 2017)
(Cl) ¹⁻	5366,2	27420	6,3900		(SMWW 4500 [Cl]-B, 2017)
TDS	10764	44501	268,40		-
Fuerza Iónica	0,1857	0,9030	0,0034	-	-
pH	7,25 (24,0°C)	6,80 (21,7°C)	8,20 (22,8°C)	-	(SMWW 4500 [H ⁺]-B, 2017)
Conductividad	13,5	61,7	0,37	mS/cm	(SMWW 2510-B, 2017)

1.1.4 Salmueras sintéticas

Todas las salmueras y/o formulaciones empleadas en este trabajo fueron de tipo sintéticas. Para su preparación se empleó: (a) agua desionizada (tipo I) con conductividad inferior a 0,055 µS/cm y filtrada con membrana de fibra de vidrio 0,22 µm (ASTM D1193, 2006)(SMWW 1080-C, 2017) y (b) sales de cloruros y sulfatos tipo reactivo (99,5-99,9% pureza), marca Merck EMSURE®.

1.1.4.1 Formulaciones salinas exploratorias

En la **Tabla 1-5** se consolida la composición iónica de las salmueras sintéticas **1a-24a**. La salmuera **1a** se preparó a partir de la caracterización del agua de formación A (*FWA*, ver **Tabla 1-4**). Se mantuvo constante la concentración de iones potasio, magnesio y calcio y se ajustó el contenido iónico restante con cloruro de sodio, de tal manera que la fuerza iónica fuera igual para ambas salmueras. Las salmueras sintéticas **2a-13a** contenían únicamente sales de cloruros para cationes mono y divalentes a concentraciones totales de 1000, 3000 y 5000 ppm. Las salmueras restantes **14a-23a** fueron preparadas de la misma manera, pero empleando sales de sulfatos. No fue posible preparar salmueras de

CaSO₄·2H₂O a 3000 y 5000 ppm por su baja solubilidad en agua. La formulación **24a** corresponde al blanco de medición (agua desionizada DW).

Tabla 1-5: Composición iónica calculada de las salmueras sintéticas **1a-24a**.

Codificación Salmuera	Descripción	Parámetro	Cantidad	Unidad
1a	Salmuera sintética A	Na ⁺	3408,4	ppm
		K ⁺	81,132	
		Ca ²⁺	370,65	
		Mg ²⁺	61,409	
		(Cl) ¹⁻	6164,6	
		TDS	10086	
2a	Salmuera individual NaCl 1000 ppm	IS	0,1857	-
		Na ⁺	393,37	ppm
		(Cl) ¹⁻	606,63	
		TDS	1000,0	
3a	Salmuera individual NaCl 3000 ppm	IS	0,0171	-
		Na ⁺	1180,1	ppm
		(Cl) ¹⁻	1819,9	
		TDS	3000,0	
4a	Salmuera individual NaCl 5000 ppm	IS	0,0513	-
		Na ⁺	1966,9	ppm
		(Cl) ¹⁻	3033,1	
		TDS	5000,0	
5a	Salmuera individual KCl 1000 ppm	IS	0,0856	-
		K ⁺	524,45	ppm
		(Cl) ¹⁻	475,55	
		TDS	1000,0	
6a	Salmuera individual KCl 3000 ppm	IS	0,0134	-
		K ⁺	1573,3	ppm
		(Cl) ¹⁻	1426,7	
		TDS	3000,0	
7a		IS	0,0402	-
		K ⁺	2622,2	ppm
		(Cl) ¹⁻	2377,8	

Evaluación de la interacción fluido – fluido y fluido - roca en procesos de inyección de agua de salinidad modificada (IASM) y su impacto en la recuperación de aceite en sistemas de areniscas

	Salmuera individual KCl 5000 ppm	TDS	5000,0	
		IS	0,0671	-
<u>8a</u>	Salmuera individual CaCl ₂ ·2H ₂ O 1000 ppm	Ca ²⁺	361,11	ppm
		(Cl) ¹⁻	638,88	
		TDS	1000,0	
		IS	0,0270	
<u>9a</u>	Salmuera individual CaCl ₂ ·2H ₂ O 3000 ppm	Ca ²⁺	1083,3	ppm
		(Cl) ¹⁻	1916,7	
		TDS	3000,0	
		IS	0,0811	
<u>10a</u>	Salmuera individual CaCl ₂ ·2H ₂ O 5000 ppm	Ca ²⁺	1805,6	ppm
		(Cl) ¹⁻	3194,4	
		TDS	5000,0	
		IS	0,1352	
<u>11a</u>	Salmuera individual MgCl ₂ ·6H ₂ O 1000 ppm	Mg ²⁺	255,28	ppm
		(Cl) ¹⁻	744,72	
		TDS	1000,0	
		IS	0,0315	
<u>12a</u>	Salmuera individual MgCl ₂ ·6H ₂ O 3000 ppm	Mg ²⁺	765,82	ppm
		(Cl) ¹⁻	2234,2	
		TDS	3000,0	
		IS	0,0945	
<u>13a</u>	Salmuera individual MgCl ₂ ·6H ₂ O 5000 ppm	Mg ²⁺	1276,4	ppm
		(Cl) ¹⁻	3723,6	
		TDS	5000,0	
		IS	0,1575	
<u>14a</u>	Salmuera individual Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 1000 ppm	Na ⁺	323,70	ppm
		(SO ₄) ²⁻	676,30	
		TDS	1000,0	
		IS	0,0211	
<u>15a</u>	Salmuera individual Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 3000 ppm	Na ⁺	971,11	ppm
		(SO ₄) ²⁻	2028,9	
		TDS	3000,0	
		IS	0,0634	
<u>16a</u>		Na ⁺	1618,5	ppm

	Salmuera individual	(SO ₄) ²⁻	3381,5	
	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	TDS	5000,0	
	5000 ppm	IS	0,1056	-
<u>17a</u>	Salmuera individual	K ⁺	448,74	
	K ₂ SO ₄	(SO ₄) ²⁻	551,26	ppm
	1000 ppm	TDS	1000,0	
		IS	0,0172	-
<u>18a</u>	Salmuera individual	K ⁺	1346,2	
	K ₂ SO ₄	(SO ₄) ²⁻	1653,8	ppm
	3000 ppm	TDS	3000,0	
		IS	0,0516	-
<u>19a</u>	Salmuera individual	K ⁺	2243,7	
	K ₂ SO ₄	(SO ₄) ²⁻	2756,3	ppm
	5000 ppm	TDS	5000,0	
		IS	0,0861	-
<u>20a</u>	Salmuera individual	Ca ²⁺	294,39	
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	(SO ₄) ²⁻	705,61	ppm
	1000 ppm	TDS	1000,0	
		IS	0,0294	-
<u>21a</u>	Salmuera individual	Mg ²⁺	201,92	
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	(SO ₄) ²⁻	798,08	ppm
	1000 ppm	TDS	1000,0	
		IS	0,0332	-
<u>22a</u>	Salmuera individual	Mg ²⁺	605,80	
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	(SO ₄) ²⁻	2394,2	ppm
	3000 ppm	TDS	3000,0	
		IS	0,0997	-
<u>23a</u>	Salmuera individual	Mg ²⁺	1009,6	
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	(SO ₄) ²⁻	3990,4	ppm
	5000 ppm	TDS	5000,0	
		IS	0,1662	-
<u>24a</u>	Blanco (Agua desionizada)	Na ⁺	0,0000	
		K ⁺	0,0000	
		Ca ²⁺	0,0000	ppm
		Mg ²⁺	0,0000	
		(Cl) ¹⁻	0,0000	
		(SO ₄) ²⁻	0,0000	

	TDS	0,0000	
	IS	0,0000	-

1.1.4.2 Diluciones de la salmuera sintética de formación **2b** y enriquecimiento del agua de captación **1b**

En la **Tabla 1-6** se consolida la composición iónica de las salmueras sintéticas **1b-11b**. La salmuera **1b** se preparó a partir de la caracterización del agua de captación C (*CWC*, ver **Tabla 1-4**). Se mantuvo constante la concentración de iones potasio, magnesio y calcio y se ajustó el contenido iónico restante con cloruro de sodio, de tal manera que la fuerza iónica fuera igual para ambas salmueras. El mismo procedimiento se realizó para la preparación de la salmuera sintética **2b** tomándose como referencia la composición del agua de formación B (*FWB*, ver **Tabla 1-4**).

Las salmueras sintéticas **3b-6b** representaban diluciones de **2b** al añadir cierto contenido de **1b**. Por otro lado, las salmueras sintéticas **7b-10b** eran formulaciones salinas en las que se enriqueció **1b** con sales de cloruros hasta una concentración objetivo de 1000 ppm. Con esto se buscaba simular la concentración de posibles formulaciones salinas, usadas en procesos de inyección en el yacimiento B, al emplear agua de captación natural (*CWC*) para diluir agua de formación o enriquecer el agua de captación natural con iones de interés, respectivamente. La formulación **11b** corresponde al blanco de medición (agua desionizada *DW*).

Tabla 1-6: Composición iónica calculada de las salmueras sintéticas **1b-11b**.

Codificación Salmuera	Descripción	Parámetro	Cantidad	Unidad
1b	Salmuera sintética C (Agua de captación)	Na ⁺	66,873	ppm
		K ⁺	1,6006	
		Ca ²⁺	4,3018	
		Mg ²⁺	0,8010	
		(Cl) ¹⁻	114,53	

		TDS	188,10	
		IS	0,0034	-
<u>2b</u>	Salmuera sintética B	Na ⁺	11925	ppm
		K ⁺	60,312	
		Ca ²⁺	4803,5	
		Mg ²⁺	188,05	
		(Cl) ¹⁻	27492	
		TDS	44469	
		IS	0,9030	
<u>3b</u>	Mezcla 90:10 <u>2b:1b</u>	Na ⁺	10739	ppm
		K ⁺	54,438	
		Ca ²⁺	4322,8	
		Mg ²⁺	169,28	
		(Cl) ¹⁻	24752	
		TDS	40038	
		IS	0,8130	
<u>4b</u>	Mezcla 50:50 <u>2b:1b</u>	Na ⁺	5987,9	ppm
		K ⁺	30,944	
		Ca ²⁺	2403,4	
		Mg ²⁺	94,387	
		(Cl) ¹⁻	13790	
		TDS	22306	
		IS	0,4528	
<u>5b</u>	Mezcla 10:90 <u>2b:1b</u>	Na ⁺	1236,6	ppm
		K ⁺	7,4607	
		Ca ²⁺	484,09	
		Mg ²⁺	19,511	
		(Cl) ¹⁻	2827,1	
		TDS	4574,8	
		IS	0,0926	
<u>6b</u>	Mezcla 1:99 <u>2b:1b</u>	Na ⁺	167,54	ppm
		K ⁺	2,1770	
		Ca ²⁺	52,243	
		Mg ²⁺	2,6638	
		(Cl) ¹⁻	360,54	
		TDS	585,16	
		IS	0,0116	

<u>7b</u>	<u>1b</u> más KCl hasta 1000 ppm	Na ⁺	66,873	ppm
		K ⁺	427,37	
		Ca ²⁺	4,3018	
		Mg ²⁺	0,8010	
		(Cl) ¹⁻	500,60	
		TDS	1000,0	
		IS	0,0143	
<u>8b</u>	<u>1b</u> más CaCl ₂ ·2H ₂ O hasta 1000 ppm	Na ⁺	66,873	ppm
		K ⁺	1,6006	
		Ca ²⁺	297,48	
		Mg ²⁺	0,8010	
		(Cl) ¹⁻	633,21	
		TDS	1000,0	
		IS	0,0253	
<u>9b</u>	<u>1b</u> más NaCl hasta 1000 ppm	Na ⁺	386,25	ppm
		K ⁺	1,6006	
		Ca ²⁺	4,3018	
		Mg ²⁺	0,8010	
		(Cl) ¹⁻	607,05	
		TDS	1000,0	
		IS	0,0173	
<u>10b</u>	<u>1b</u> más MgCl ₂ ·6H ₂ O hasta 1000 ppm	Na ⁺	66,873	ppm
		K ⁺	1,6006	
		Ca ²⁺	4,3018	
		Mg ²⁺	208,07	
		(Cl) ¹⁻	719,20	
		TDS	1000,0	
		IS	0,0290	
<u>11b</u>	Blanco (Agua desionizada)	Na ⁺	0,0000	ppm
		K ⁺	0,0000	
		Ca ²⁺	0,0000	
		Mg ²⁺	0,0000	
		(Cl) ¹⁻	0,0000	
		TDS	0,0000	
		IS	0,0000	

1.1.4.3 Intervalo de salinidad para formulaciones individuales de sales de cloruros

En la **Tabla 1-7** se consolida la composición iónica de las salmueras sintéticas **1c-17c**. La salmuera **1c** se preparó con únicamente NaCl hasta obtener una IS igual a **2b** (la misma fuerza iónica de FWB), mientras que **8c** se diseñó para que tuviese fuerza iónica similar a **1b** (IS igual a CWC). De esta manera se obtuvo los límites del intervalo de salinidad deseados y se construyeron las salmueras restantes de concentraciones intermedias (**2c-7c**).

El mismo procedimiento se estableció para las salmueras **9c-16c** usando únicamente $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. De tal manera que **9c** tuviera la misma fuerza iónica que **1c** y **2b** y la salmuera **16c** correspondiera al límite inferior de concentración con IS similar a **8c** y **1b**. Finalmente, se prepararon las salmueras intermedias **10c-15c** dentro de dicho intervalo de salinidad. La formulación **17c** corresponde al blanco de medición (agua desionizada *DW*).

Tabla 1-7: Composición iónica calculada de las salmueras sintéticas **1c-17c**.

Codificación Salmuera	Descripción	Parámetro	Cantidad	Unidad
1c	Salmuera individual de NaCl con igual IS que 2b	Na ⁺	20760	ppm
		(Cl) ¹⁻	32014	
		TDS	52775	
		IS	0,9030	
2c	1c al 50%p	Na ⁺	10409	ppm
		(Cl) ¹⁻	16051	
		TDS	26460	
		IS	0,4528	
3c	1c al 25%p	Na ⁺	5192,5	ppm
		(Cl) ¹⁻	8007,5	
		TDS	13200	
		IS	0,2259	
4c	1c al 10%p	Na ⁺	2128,1	ppm
		(Cl) ¹⁻	3281,9	
		TDS	5410,0	
		IS	0,0926	
5c	1c al 5,0%p	Na ⁺	1062,1	ppm

Evaluación de la interacción fluido – fluido y fluido - roca en procesos de inyección de agua de salinidad modificada (IASM) y su impacto en la recuperación de aceite en sistemas de areniscas

		(Cl) ¹⁻	1637,9	
		TDS	2700,0	
		IS	0,0462	-
<u>6c</u>	<u>1c</u> al 2,0%p	Na ⁺	397,31	
		(Cl) ¹⁻	612,69	ppm
		TDS	1010,0	
		IS	0,0173	-
<u>7c</u>	<u>1c</u> al 1,3%p	Na ⁺	267,49	
		(Cl) ¹⁻	412,51	ppm
		TDS	680,00	
		IS	0,0116	-
<u>8c</u>	<u>1c</u> al 0,4%p	Na ⁺	78,674	
		(Cl) ¹⁻	121,33	ppm
		TDS	200,0	
		IS	0,0034	-
<u>9c</u>	Salmuera individual de CaCl ₂ ·2H ₂ O con igual IS que <u>2b</u>	Ca ²⁺	12063	
		(Cl) ¹⁻	21342	ppm
		TDS	33405	
		IS	0,9030	-
<u>10c</u>	<u>9c</u> al 50%p	Ca ²⁺	6049,3	
		(Cl) ¹⁻	10702	ppm
		TDS	16752	
		IS	0,4528	-
<u>11c</u>	<u>9c</u> al 25%p	Ca ²⁺	3017,3	
		(Cl) ¹⁻	5338,2	ppm
		TDS	8355,5	
		IS	0,2259	-
<u>12c</u>	<u>9c</u> al 10%p	Ca ²⁺	1237,7	
		(Cl) ¹⁻	2189,7	ppm
		TDS	3427,3	
		IS	0,0926	-
<u>13c</u>	<u>9c</u> al 5,0%p	Ca ²⁺	617,47	
		(Cl) ¹⁻	1092,4	ppm
		TDS	1709,9	
		IS	0,0462	-

14c	9c al 2,0%p	Ca ²⁺	231,72	ppm
		(Cl) ¹⁻	409,96	
		TDS	641,68	
		IS	0,0173	
15c	9c al 1,3%p	Ca ²⁺	155,39	ppm
		(Cl) ¹⁻	274,92	
		TDS	430,31	
		IS	0,0116	
16c	9c al 0,4%p	Ca ²⁺	44,981	ppm
		(Cl) ¹⁻	79,581	
		TDS	124,56	
		IS	0,0034	
17c	Blanco (Agua desionizada)	Na ⁺	0,0000	ppm
		Ca ²⁺	0,0000	
		(Cl) ¹⁻	0,0000	
		TDS	0,0000	
		IS	0,0000	

1.2 Metodología

1.2.1 Determinación de la humectabilidad del sistema de yacimiento.

En esta etapa se evaluó la capacidad de alterar la humectabilidad que tienen diferentes tipos de iones bajo una determinada concentración. Para ello, se realizó mediciones de ángulo de contacto en diferentes estados de saturación del medio poroso (Rashid et al., 2015), empleando la técnica de la gota cautiva de crudo en un tensiómetro óptico OCA25L PMC Dataphysics (Analizador del contorno de la gota). Se realizó el pretratamiento de los componentes del sistema de yacimiento con el fin de retirar impurezas y homogeneizar físicamente las muestras.

1.2.1.1 Pretratamiento de los componentes COBR

En este diseño experimental se usó los componentes de yacimiento COBR descritos en la subsección **1.1 Materiales**. Para el pretratamiento de los núcleos se realizó el corte y dimensionado de las rocas en porciones más pequeñas, de 5 cm de longitud y 1,5 cm de

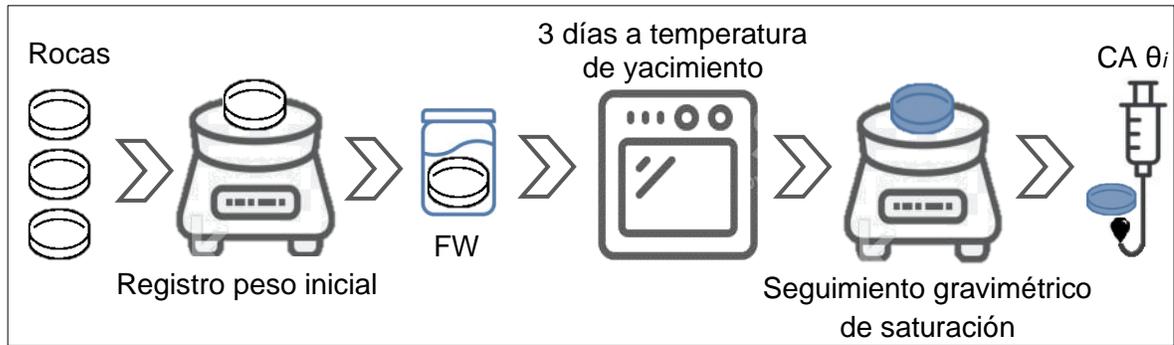
espesor, gracias a una cortadora de disco industrial. Las superficies fueron homogeneizadas con ayuda de una pulidora manual y diferentes tipos de papel de carburo de silicio (600 y 1200). Luego las piezas de roca fueron sumergidas en *DW* y llevadas a un baño de ultrasonido por intervalos de tiempo de 10 minutos, a temperatura ambiente, con el fin de eliminar material particulado residual. Finalmente, se llevaron a un horno de secado a 110°C durante 12h y almacenadas en frascos individuales con tapa en un desecador.

Los crudos fueron deshidratados por centrifugación durante 4h (ASTM D4007, 2022) y filtrados con membranas de nylon de 0,45 μm con el fin de retirar material particulado, sedimentos y demás interferencias (ASTM D4807, 2005). Se realizó determinación del contenido de agua para asegurar un porcentaje inferior a 1 (ASTM D4006, 2022). Los crudos fueron almacenados en recipientes herméticos de vidrio ámbar.

Las salmueras sintéticas fueron preparadas 1 semana antes de ser usadas en los respectivos ensayos de humectabilidad y se almacenaron hasta 15 días en recipientes SCHOTT con tapa (ver subsección **1.1.4 Salmueras sintéticas**).

1.2.1.2 Envejecimiento de las rocas y optimización de los parámetros de medición del CA.

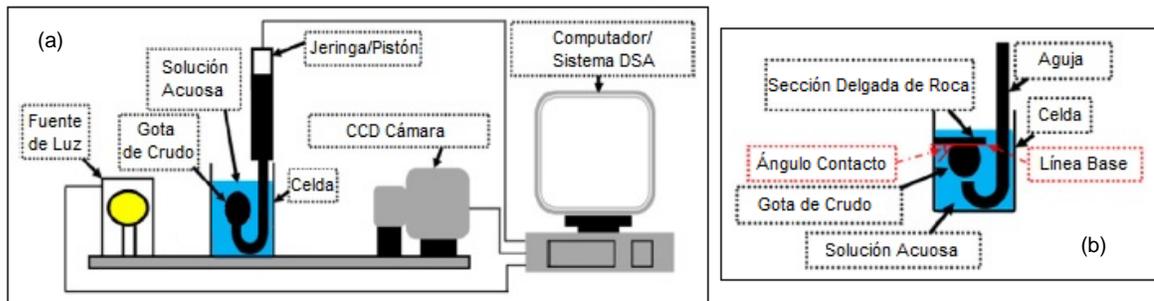
En la **Figura 1-3** se muestra la primera etapa del procedimiento para determinar el ángulo de contacto inicial θ_i del sistema COBR. Las rocas fueron saturadas con agua de formación por 3 días a la temperatura de yacimiento (ver **Tabla 1-3**). Dicho proceso fue espontáneo y consistió en sumergir las rocas en recipientes herméticos que contenían las respectivas salmueras sintéticas de formación. Se realizó seguimiento gravimétrico con el fin de garantizar total imbibición del medio poroso.



Nota: Figura de autoría propia. Se usó recursos gráficos de la galería web (iStock Photo, 2023).

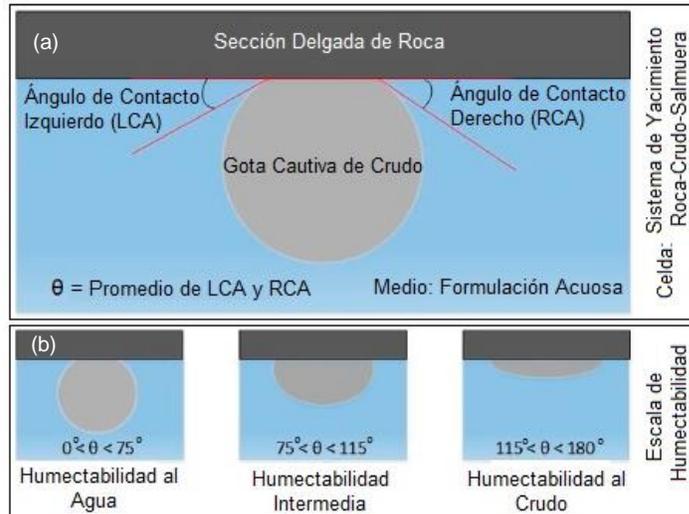
Figura 1-3: Procedimiento para la imbibición de la roca con agua de formación (FW) y medición $CA \theta_i$.

Se realizó la optimización de las condiciones de medición para CA. Se evaluó variables operativas como el volumen y tiempo de estabilización de la gota cautiva de crudo (Aslan et al., 2016)(Hua et al., 2016). Para ello, se realizó la medición del ángulo de contacto en intervalos de volumen y tiempo de 2-20 μL y 0-36 h, respectivamente (ver **Figura 1-4**). Los datos colectados fueron analizados con ayuda de la escala de humectabilidad mostrada en la **Figura 1-5**.



Nota: Figura tomada y adaptada del trabajo de (Gandomkar & Rahimpour, 2017).

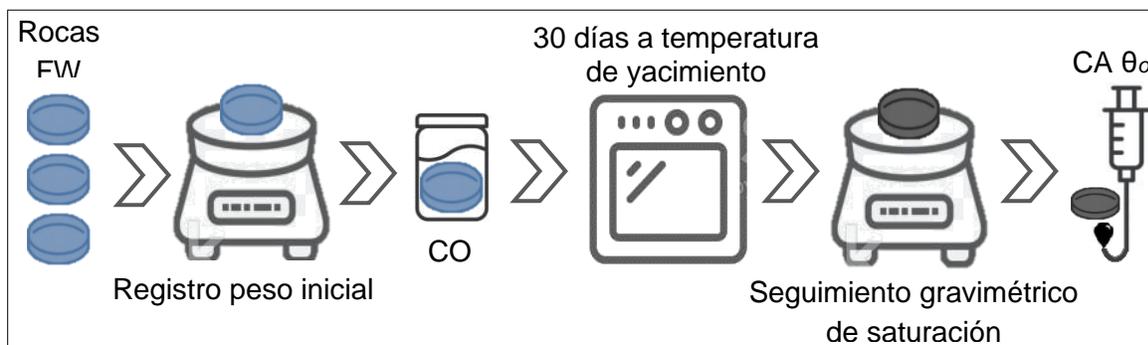
Figura 1-4: (a) Esquema general de los componentes de un tensiómetro óptico DSA. (b) Montaje requerido para la medición del ángulo de contacto (técnica de la gota cautiva).



Nota: Figura tomada y adaptada del trabajo de (Kakati & Sangwai, 2018)

Figura 1-5: (a) Componentes del sistema de yacimiento en la celda y medición de CA. (b) Escala de humectabilidad en medios acuosos.

Ahora las rocas, previamente saturadas con *FW*, fueron inmersas en crudo durante 60 días. Se usó recipientes ámbares herméticos para su almacenamiento y se llevaron al horno a temperatura de yacimiento. Se realizó seguimiento gravimétrico para garantizar la completa saturación del medio poroso con la fase oleosa. Luego, se realizó la medición del ángulo de contacto para los sistemas: roca saturada con crudo-salmuera de formación-crudo y se estableció el estado de humectabilidad original del sistema θ_0 (ver **Figura 1-6**).



Nota: Figura de autoría propia. Se usó recursos gráficos de la galería web (iStock Photo, 2023).

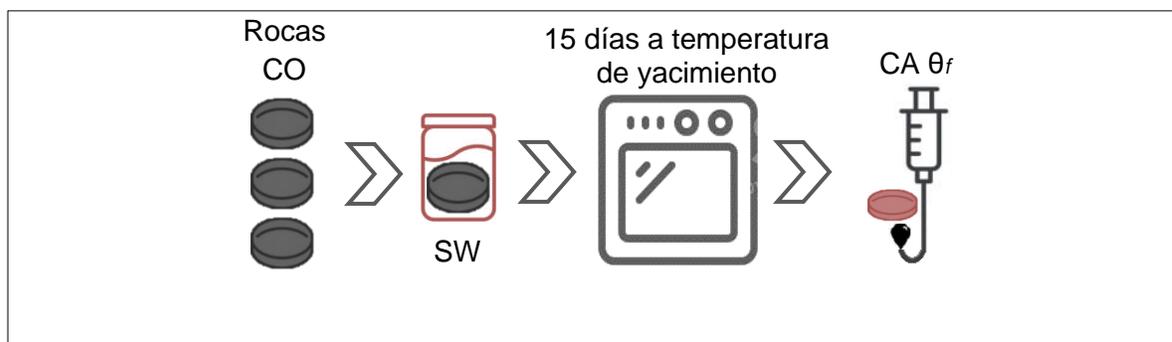
Figura 1-6: Procedimiento para la imbibición de la roca con crudo (CO) y medición CA θ_o .

Finalmente, las rocas saturadas con crudo fueron sumergidas en las salmueras sintéticas de interés (ver subsección **1.1.4 Salmueras sintéticas**). El ensayo duró 15 días a la respectiva temperatura de yacimiento. Luego, se procedió a realizar la medición del ángulo de contacto para los sistemas: roca envejecida-formulaciones-crudo (ver **Figura 1-7**). Dicho dato correspondió al estado de humectabilidad final de la roca θ_f (Rashid et al., 2015).

De acuerdo con la **Ecuación 1-3** se procedió a calcular el índice de alteración de la humectabilidad con los ángulos de contacto medidos hasta el momento (estados de humectabilidad inicial, original y final). El intervalo de medición de WAI se encuentra entre 0 y 1 (variable adimensional). Cuando este valor se acerca a 1 indica completa inversión de la humectabilidad del sistema, sin embargo, cuando es cercano a 0 la humectabilidad permanece invariable, (Rayhani et al., 2020).

Ecuación 1-3:

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



Nota: Figura de autoría propia. Se usó recursos gráficos de la galería web (iStock Photo, 2023).

Figura 1-7: Procedimiento para el envejecimiento de las rocas en las formulaciones salinas (SW) y medición $CA \theta_f$.

1.2.1.3 Medición del Potencial Zeta en la Interfase Roca:Salmuera

Para las mediciones de potencial zeta se empleó un equipo Zetasizer Nano ZS marca Malvern y la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). Las rocas fueron trituradas por efecto mecánico y maceradas en un mortero de ágata. El polvo obtenido fue tamizado secuencialmente en mallas de diferentes diámetros hasta obtener material particulado de diámetro inferior a 70 μm . Las dispersiones salmuera-roca fueron preparadas al mezclar 10 mg de la roca pulverizada y 35 mL de la respectiva formulación salina. El blanco de medición se preparó usando agua desionizada. Antes de la medición, las mezclas fueron llevadas a un baño de ultrasonido por 1 hora a temperatura ambiente para garantizar la completa dispersión de la roca en el medio acuoso.

1.3 Interacciones Fluido-Roca A en los sistemas Crudo A-Salmueras 1a-24a

En esta subsección se evaluó la humectabilidad del sistema de yacimiento compuesto por: la roca A, las salmueras 1a-24a y el crudo A. Para la optimización de las condiciones de medición se realizó la determinación del ángulo de contacto de la gota de crudo al usar, como medio salino, el agua de formación sintética 1a. El valor de ángulo de contacto obtenido corresponde al estado de humectabilidad inicial del sistema ($CA \theta_i$), donde la roca fue saturada únicamente con 1a.

En la **Figura 1-8** se muestra la evaluación del efecto del tamaño de la gota en las mediciones de ángulo de contacto. Para volúmenes entre 2 y 5 μL se encontró intervalos de CA entre 80-90° y 65-85°, respectivamente. Se obtuvo baja repetitividad en las mediciones con variaciones de al menos 10°. Esto se debe a que la forma de gota se solapaba con el fondo de la línea base de la roca y se perdía resolución en el contorno de la geometría al momento de realizar la medición. Sin embargo, cuando se empleó

volúmenes de gota entre 10 y 20 μL el rango de variación disminuyó significativamente hasta 1 o 2°. Cuando se incrementó el volumen hasta 90° se obtuvo baja desviación en la medida, sin embargo, la gota era tan grande que optaba una forma circular semi-achatada y en la mayoría de las ocasiones rodaba bajo la roca hasta alcanzar la superficie salmuera-aire. Se seleccionó el volumen de 20 μL como parámetro de referencia para las mediciones realizadas en los estadios posteriores de humectabilidad.

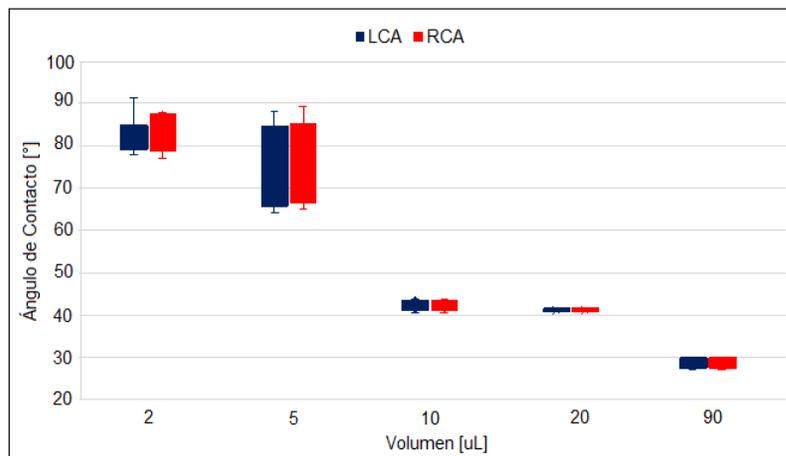


Figura 1-8: Evaluación del volumen de la gota en la medición del ángulo de contacto.

En la **Figura 1-9** se muestra la evaluación del efecto del tiempo de estabilización de la gota en las mediciones de ángulo de contacto. Se realizó la determinación de CA en el intervalo de tiempo entre 0 y 36 h al emplear las salmueras **1a-4a**. Se encontró que después de las 24 horas el ángulo de contacto se mantenía constante, disminuía la desviación de las medidas y se estabilizaba la interfase roca-crudo-salmuera.

Se seleccionó el valor de θ_i correspondiente a 41,3° para el sistema que contenía el agua de formación sintética (ver **Figura 1-10**). Las mediciones se realizaron por triplicado en diferentes puntos de la misma roca y se promediaron los ángulos obtenidos por derecha (*RCA*) y por izquierda (*LCA*). El ángulo calculado en la **Figura 1-10** corresponde al medido internamente, es decir desde la línea base hasta la recta tangente a la circunferencia de la gota de crudo, sin embargo, se reportó el ángulo suplementario. El ángulo de contacto medido correspondió a un estado hidrofílico de acuerdo a la escala de humectabilidad mostrada en la **Figura 1-5** y fue coherente con la cantidad de cuarzo presente en la

muestra (83%). Se incluyó las mediciones con **2a-4a** con el fin de validar si la variación en la concentración (1000, 3000 y 5000 ppm) o el tipo de iones (Na^+ y Cl^-) afectaba el tiempo de estabilización, sin embargo, el resultado fue similar transcurridas las 24h. Por tal motivo, se seleccionó dicho parámetro como referencia en las mediciones subsiguientes.

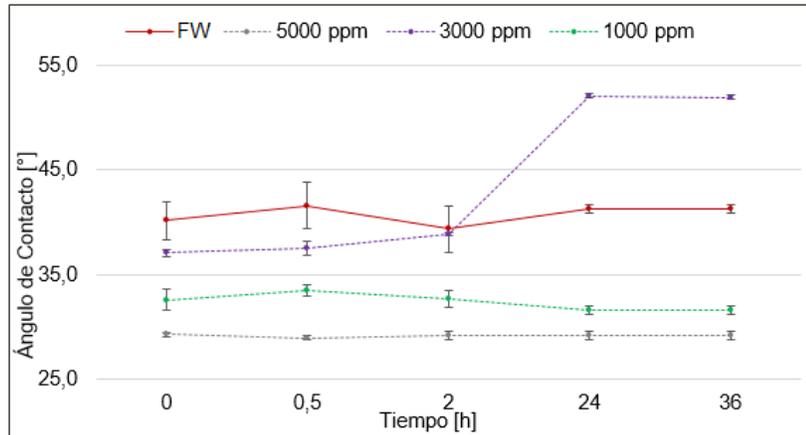


Figura 1-9: Evaluación del tiempo de estabilización de la gota en la medición del ángulo de contacto.

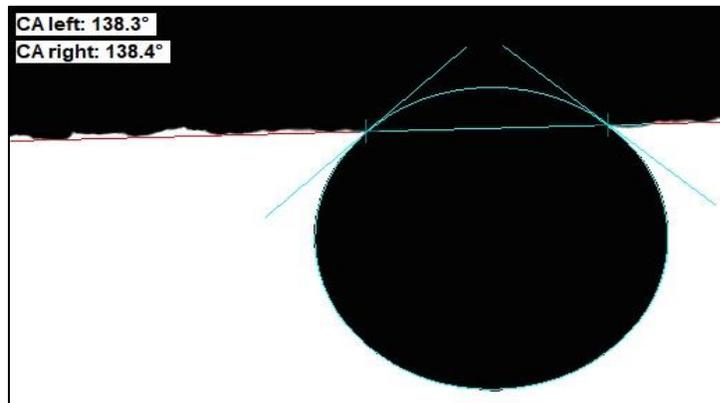


Figura 1-10: Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera **1a**–Crudo A-Roca A (saturada con salmuera **1a**).

Luego, se realizó la determinación del ángulo de contacto para el sistema: crudo A-salmuera de formación **1a**-roca A (saturada previamente con crudo A). Ese estado de humectabilidad fue representado por θ_o y fue de $84,5^\circ$ (ver **Figura 1-11**). No fue posible obtener valores de ángulo de contacto mayores relacionados con estados de humectabilidad al crudo ($\theta > 116^\circ$), debido a la dificultad inherente para saturar la roca A predominantemente humectable al agua.

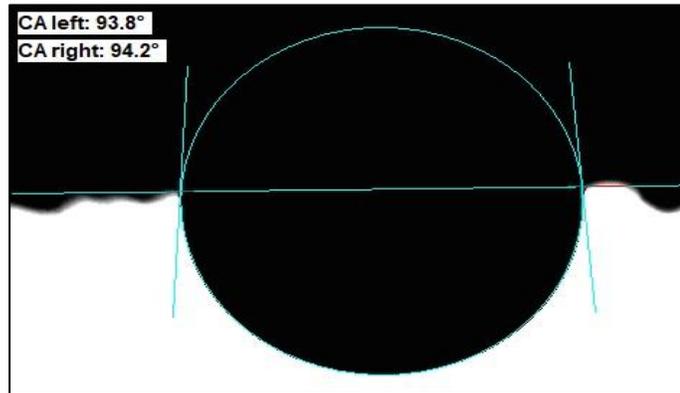


Figura 1-11: Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera **1a**-Crudo A-Roca A (saturada con crudo A).

En la **Tabla 1-8** se consolidan los ángulos de contacto medidos luego de envejecer las rocas (previamente saturadas con crudo A) en las respectivas formulaciones salinas **1a-17a**. Este estado de humectabilidad correspondió a θ_f y representó el estado final de humectabilidad asociado al efecto de las especies iónicas, presentes en el medio acuoso, para alterar la afinidad de la roca con el crudo. Con dicho valor se completó los parámetros requeridos para calcular el índice de alteración de humectabilidad de acuerdo a la **Ecuación 1-3**. Se obtuvo valores de WAI superiores a 1 debido al carácter hidrofílico de la roca A, ya que los intervalos de ángulo de contacto a lo largo de todos los ensayos no presentaron cambios significativos ($29^\circ < \theta < 53^\circ$) y a que el estado de humectabilidad original θ_o fue de tipo intermedio ($76^\circ < \theta < 115^\circ$) y no completamente humectable al crudo (ver **Figura 1-5**). Los valores de WAI cercanos a 1 indican completa alteración de la humectabilidad cuando se evaluaron las salmueras de interés.

Tabla 1-8: Ángulo de contacto para sistemas salmueras **1a-17a**-crudo A-roca A.

Salmuera	Descripción	CA [°]	WAI
1a	Salmuera sintética A	45,6	0,90
2a	NaCl 1000 ppm	31,6	1,23
3a	NaCl 3000 ppm	52,6	0,74
4a	NaCl 5000 ppm	29,2	1,28
5a	KCl 1000 ppm	37,9	1,08
6a	KCl 3000 ppm	42,6	0,97
7a	KCl 5000 ppm	33,8	1,17
8a	CaCl ₂ ·2H ₂ O 1000 ppm	44,4	0,93
9a	CaCl ₂ ·2H ₂ O 3000 ppm	38,0	1,08
10a	CaCl ₂ ·2H ₂ O 5000 ppm	32,0	1,22
11a	MgCl ₂ ·6H ₂ O 1000 ppm	34,7	1,15
12a	MgCl ₂ ·6H ₂ O 3000 ppm	34,9	1,15
13a	MgCl ₂ ·6H ₂ O 5000 ppm	38,4	1,07
14a	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 1000 ppm	39,9	1,03
15a	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 3000 ppm	32,0	1,22
16a	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 5000 ppm	29,2	1,28
17a	K ₂ SO ₄ 1000 ppm	28,6	1,29
18a	K ₂ SO ₄ 3000 ppm	37,3	1,09
19a	K ₂ SO ₄ 5000 ppm	29,1	1,28
20a	CaSO ₄ ·2H ₂ O 1000 ppm	30,5	1,25
21a	MgSO ₄ ·7H ₂ O 1000 ppm	48,7	0,83

<u>22a</u>	MgSO ₄ ·7H ₂ O 3000 ppm	33,6	1,18
<u>23a</u>	MgSO ₄ ·7H ₂ O 5000 ppm	35,0	1,15
<u>24a</u>	Blanco <i>DW</i>	28,9	1,29

En la **Figura 1-12** se muestra el comportamiento de la humectabilidad en los sistemas que incluían las formulaciones **1a-13a** preparadas con sales de cloruros a 1000, 3000 y 5000 ppm (líneas punteadas). Se tomó como línea base (línea continua) el valor de 41,3° obtenido como estado inicial de humectabilidad del sistema (θ_i *FW*). El comportamiento de las curvas relacionadas con los iones Na⁺ y K⁺ fue similar con un punto de inflexión a los 3000 ppm en el cual, el ángulo de contacto aumentó por encima de la línea base 13,6° y 1,3°, respectivamente. A pesar de esto, todos los valores medidos continuaron dentro del intervalo de humectabilidad al agua ($\theta < 75^\circ$), incluidos los asociados a iones divalentes.

El mejor desempeño fue para **4a** (NaCl 5000 ppm) con un ángulo de 29,2°, sin embargo, es comparable con el efecto de **2a** (31,6° para NaCl 1000 ppm), ya que con una menor cantidad de iones sodio obtuvo una diferencia de solo 2,4° con respecto a **4a**. El criterio usado para determinar la selección de las mejores formulaciones fue el menor ángulo de contacto registrado y por ende mayor humectabilidad a estados preferentes al agua. En cuanto al comportamiento de los iones Ca²⁺ y Mg²⁺ se encontró que a medida que disminuía la concentración de iones calcio el ángulo de contacto incrementaba. En 5000 ppm (**10a**) alcanzó un valor máximo de 44,4° (3,1° por encima del estado de humectabilidad inicial). Por otro lado, a medida que aumentaba la concentración de iones magnesio también lo hacía el ángulo de contacto. En 1000 ppm (**11a**) se registró un valor mínimo de 34,7°, casi constante y equivalente al ángulo de contacto para **12a** (3000 ppm 34,9°).

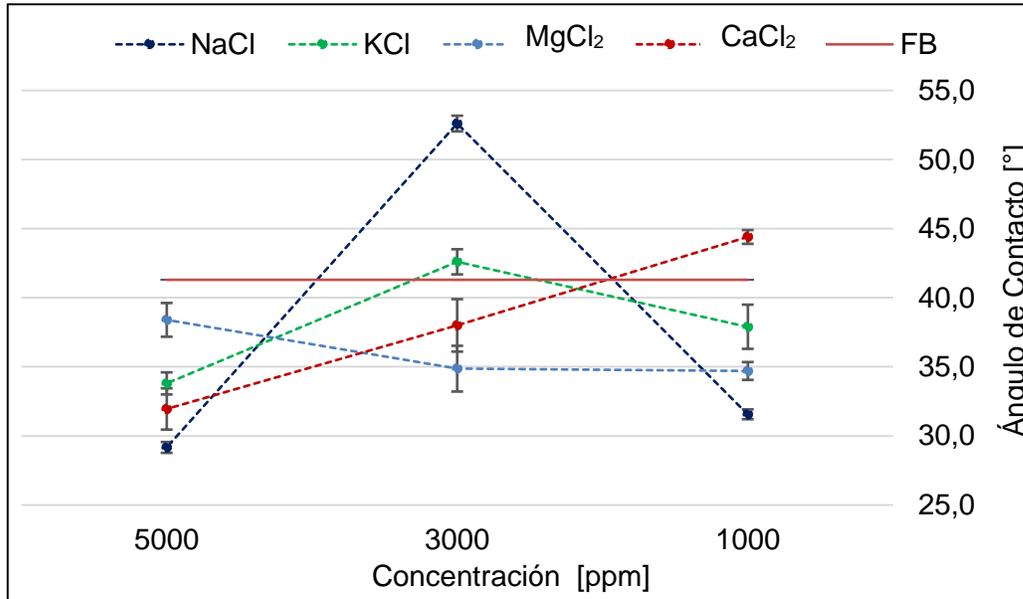


Figura 1-12: Ángulo de contacto para los sistemas: Salmueras **1a-13a**–Crudo A-Roca A (saturada con crudo A).

En la **Figura 1-13** se muestra el comportamiento de la humectabilidad en los sistemas que incluían las formulaciones **14a-23a** preparadas con sales de sulfatos a 1000, 3000 y 5000 ppm (líneas punteadas). De igual manera que en caso anterior, se tomó como línea base (línea continua) el valor de $41,3^\circ$ obtenido como estado inicial de humectabilidad del sistema ($\theta_i FW$).

El comportamiento de las curvas relacionadas con los iones Na^+ y K^+ fue similar hasta los 3000 ppm con incremento de CA a medida que disminuía la concentración. Para K^+ el ángulo de contacto disminuyó aún más hasta $28,6^\circ$ en los 1000 ppm. Siendo **17a** la mejor formulación en términos de humectabilidad con dicho CA. **19a** obtuvo un comportamiento similar con un ángulo de contacto de $29,1^\circ$ (5000 ppm K^+). Las curvas de K^+ para cloruros (**5a-7a**) y sulfatos (**17a-19a**) fueron similares guardando una diferencia entre $4-9^\circ$ aproximadamente. La curva para las sales de sulfato de potasio mostró mayor humectabilidad al agua que la de cloruros.

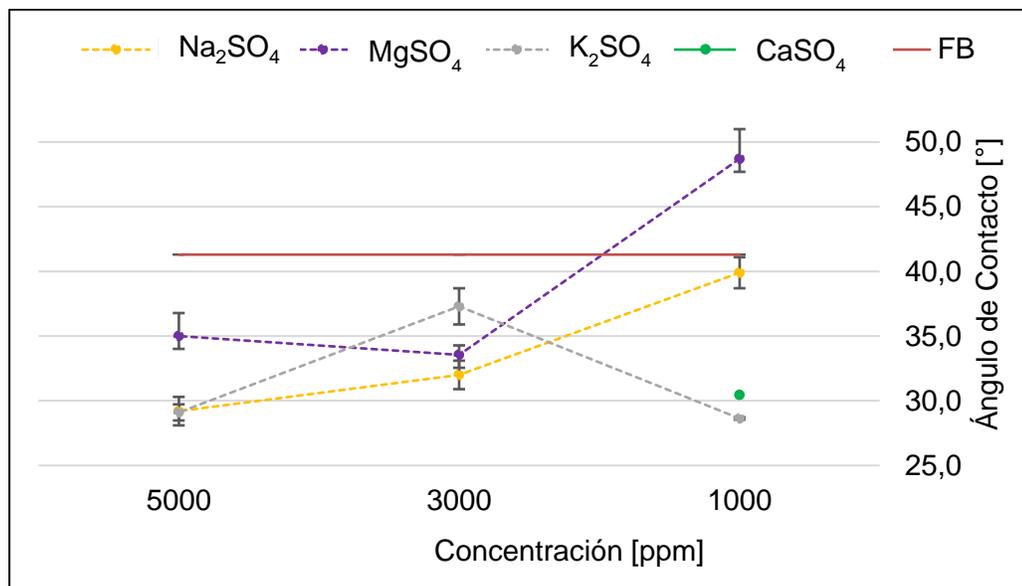


Figura 1-13: Ángulo de contacto para los sistemas: Salmueras **14a-23a**–Crudo A-Roca A (saturada con crudo A).

Para los iones sodio se encontró a 5000 ppm un valor de CA 29,2° equivalente tanto en cloruros (**4a**) como en sulfatos (**16a**). Sin embargo, a 3000 ppm los ángulos de contacto medidos en cloruros y sulfatos muestran una gran diferencia, alrededor de 20°. En **3a** se reportó 52,6°, mientras que en **15a** CA fue de 32°, respectivamente. Como la concentración de iones Na⁺ es relativamente similar a 3000 ppm, el efecto observado en la humectabilidad podría estar asociado directamente a la concentración de iones cloruros y sulfatos. La curva del comportamiento de humectabilidad para Na₂SO₄ mostró que a medida que disminuía la concentración aumentaba el ángulo de contacto hasta casi la línea base (39,9° para **14a**).

Por otro lado, se registró un único CA para las formulaciones con Ca²⁺ y fue de 30,5° para la salmuera de 1000 ppm (**20a**). Debido a la baja solubilidad del sulfato de calcio en agua no fue posible preparar las salmueras restantes. Finalmente, el más bajo desempeño fue para las formulaciones de Mg²⁺. Los ángulos de contacto para 5000 y 3000 ppm estuvieron por encima del promedio del resto de iones y a los 1000 ppm superó la línea base hasta alcanzar un valor de 48,7° (**23a**). En contraste, la curva de las salmueras de cloruro de magnesio (**11a-13a**), mostró una mejor humectabilidad al agua.

En este orden de ideas y teniendo en cuenta que no hubo variaciones significativas en el intervalo de humectabilidad entre las formulaciones con sales de cloruros y sulfatos (entre 29 y 34° aproximadamente), se seleccionaron las salmueras con cloruros como potenciales analitos de interés en diseños experimentales posteriores. También es importante resaltar que la concentración de iones sulfatos presentes en las salmueras naturales de yacimiento era muy baja (ver **Tabla 1-4**) y casi todas las salmueras sintéticas de este trabajo se prepararon en función del contenido de iones cloruros que sí era representativo.

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

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

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

En la **Figura 1-14** y **Figura 1-15** se muestran los valores de ZP medidos para las dispersiones roca A con las salmueras **2a-13a** y **14a-23a**, respectivamente. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente y el blanco **24a** registró un potencial de -61,1 mV cuando la dispersión se preparó con agua desionizada como medio. Para

todas las salmueras evaluadas se observó tendencialmente un incremento del potencial zeta a medida que también lo hacía la concentración de electrolitos en la solución. Las variaciones en el potencial zeta dependen principalmente de la carga y el tamaño iónico de las especies presentes en la interfase.

Para iones monovalentes, como el Na^+ y el K^+ provenientes de las sales de cloruros, se encontró intervalos de potencial entre -46,6, -34,2 mV y -51,0, -36,5 mV, respectivamente. Mientras que para el caso de los iones divalentes de calcio y magnesio, se registró valores entre -15,6 y -4,27 mV. Se observó en promedio una variación de potencial de 30 mV (ver **Figura 1-14**).

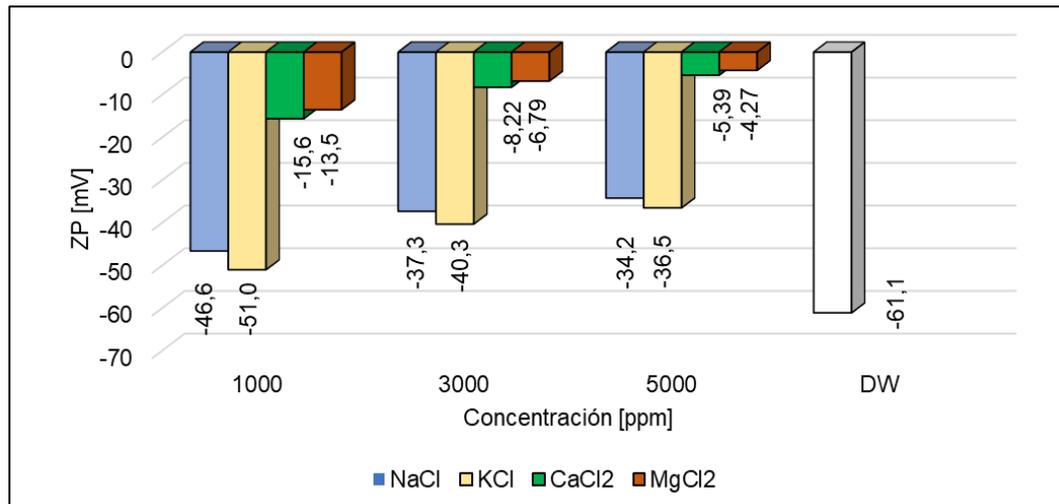


Figura 1-14: Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras de cloruros **2a-13a**.

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

Para el caso de los potenciales medidos en las salmueras de sulfatos (**14a-23a**), se encontró la misma estadística (ver **Figura 1-15**). Sin embargo, los intervalos obtenidos eran menores (valores más alejados del cero) que los mostrados previamente para las salmueras de cloruros. Esto estaría relacionado con la presencia de los iones sulfato en el medio. Dichos analitos presentaban mayor carga (valor absoluto) que los iones cloruros, es decir, que la carga residual en los sistemas roca-aglomerados de electrolitos, era aún más negativa en magnitud.

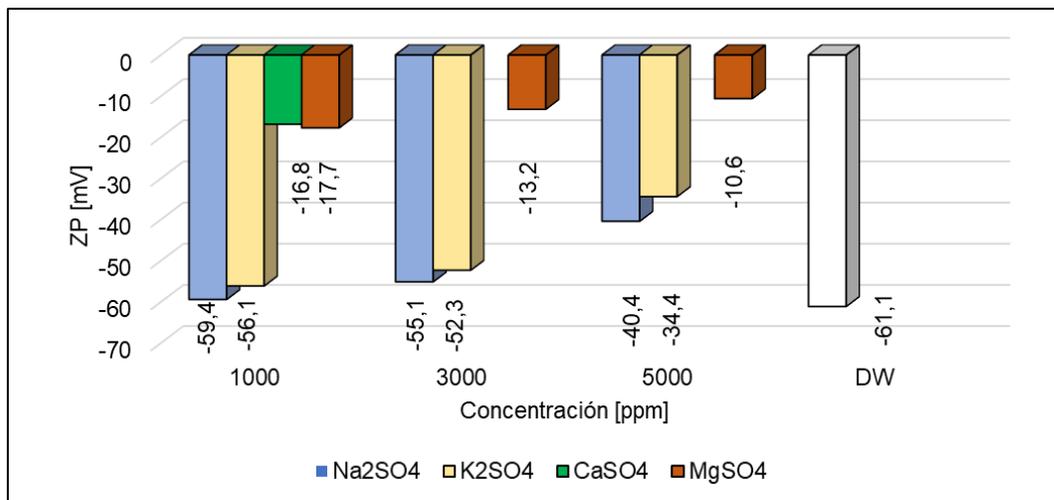


Figura 1-15: Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras de sulfatos **14a-23a**.

Cuando se correlacionó los potenciales zeta con los ángulos de contacto medidos hasta el momento (**Tabla 1-8**); se encontró que, a pesar de las variaciones significativas de potencial entre iones mono y divalentes, el sistema de yacimiento no respondió a cambios importantes en la humectabilidad. Solo se registró variaciones en el intervalo de 29,2 hasta 52,6° en la región de humectabilidad al agua.

La evaluación de las salmueras mostró que prácticamente todas las formulaciones **1a-24a** pueden alterar la humectabilidad de la interfase roca A-crudo A. Esto ocurre independientemente del potencial zeta y aparentemente el mecanismo de la expansión de la doble capa eléctrica no podría ajustarse al modelo en estudio. En la siguiente subsección

se varió el intervalo de salinidad y los tipos de iones empleados en el diseño experimental (provenientes de sales de cloruros únicamente).

1.4 Interacciones Fluido-Roca B en los sistemas Crudo B-Salmueras 1b, 2b y 4b-8b

En esta subsección se evaluó la humectabilidad del sistema de yacimiento compuesto por: la roca B, las salmueras 1b, 2b y 4b-8b y el crudo B. Las condiciones para la medición del ángulo de contacto fueron las mismas que las mostradas en **1.3 Interacciones Fluido-Roca A en los sistemas Crudo A-Salmueras 1a-24a** (24h y 20 uL).

A nivel de humectabilidad, se determinó el ángulo de contacto θ_i de la gota cautiva de crudo B, bajo la superficie de la roca B al emplear como medio salino el agua de formación sintética 2b (salmuera de mayor concentración), el cual fue de $45,6^\circ$ a temperatura ambiente.

Dicho valor, en la escala de humectabilidad, representa un estado preferente hacia al agua; esto podría estar relacionado con la cantidad de cuarzo cristalino (67%) y aluminosilicatos presentes en la roca B (ver **Tabla 1-2**). Cualitativamente es posible observar que la gota de crudo evita el mayor contacto posible con la superficie hidrofílica (ver **Figura 1-16**).

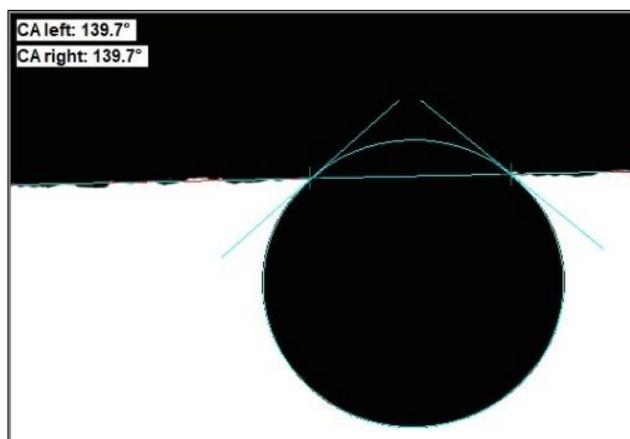


Figura 1-16: Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera 2b–Crudo B-Roca B (saturada con salmuera 2b).

Por otro lado, cuando la roca fue saturada con el crudo B durante 30 días, se obtuvo un valor de ángulo de contacto θ de $162,6^\circ$ a temperatura ambiente y empleando como medio **2b**. Se observó inversión de la humectabilidad del sistema; en el cual, ahora se evidencia una gran afinidad entre el crudo y la superficie (ver (ver **Tabla 1-4**) podrían ser factores claves en procesos de restauración de la humectabilidad del medio poroso a nivel de laboratorio.

Fue posible determinar que la roca B envejecida presentó un comportamiento oleofílico predominante en comparación con la roca A en la que solo se observó humectabilidad neutra ($84,5^\circ$ en **Figura 1-11**).

Aunque los resultados de CA en el mismo estado de saturación para ambas rocas no son comparables, debido a que se usó diferentes crudos y salmueras, es posible correlacionar que la disminución en el contenido de cuarzo y el incremento en la cantidad de aluminosilictos en la roca B (ver **Tabla 1-1** y **Tabla 1-2**) y el aumento de la salinidad del agua de formación B (ver **Tabla 1-4**) podrían ser factores claves en procesos de restauración de la humectabilidad del medio poroso a nivel de laboratorio.

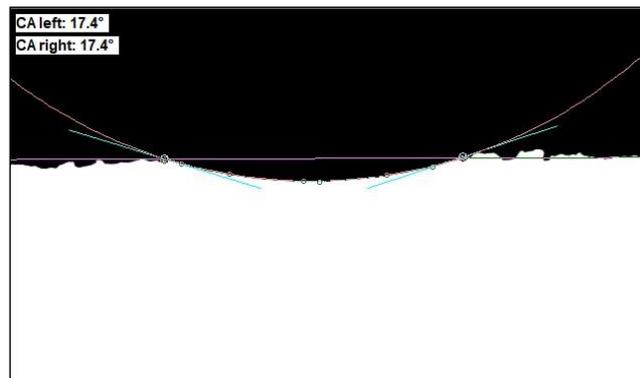
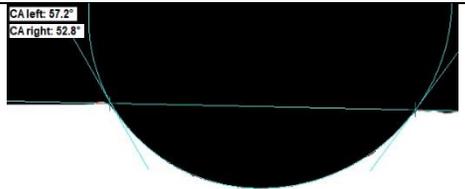


Figura 1-17: Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera **2b**–Crudo B-Roca B (saturada con crudo B).

En la **Tabla 1-9** se exponen los ángulos de contacto y los valores de *WAI* obtenidos en el último escenario de humectabilidad del sistema (θ_f). Las salmueras **4b-6b** empleadas fueron diluciones de **2b** al emplear agua de captación sintética **1b** (ver **Tabla 1-6**). También se evaluó el enriquecimiento de **1b** con iones K^+ (**7b**) y Ca^{2+} (**8b**) hasta 1000 ppm (TDS), debido a que fueron iones de interés de acuerdo a los resultados mostrados en la subsección anterior (**1.3 Interacciones Fluido-Roca A en los sistemas Crudo A-Salmueras 1a-24a**).

Tabla 1-9: Ángulo de contacto para sistemas salmueras **1b**, **2b** y **4b-8b** -crudo B-roca B.

Formulación	Registro Fotográfico	CA promedio [°]	WAI
2b (44469 ppm)		40,60 Humectabilidad al agua	1,043
4b (22306 ppm)		162,1 Humectabilidad al crudo	0,005
5b (4575 ppm)		107,9 Humectabilidad neutra	0,468
6b (585,2 ppm)		114,3 Humectabilidad al crudo	0,395
1b (188,1 ppm)		144,8 Humectabilidad al crudo	0,152

7b (1000 ppm)		133,5 Humectabilidad al crudo	0,249
8b (1000 ppm)		127,1 Humectabilidad al crudo	0,304

De acuerdo a lo mostrado en la tabla anterior, es posible determinar que la formulación que tuvo el mejor comportamiento, en términos de alteración de la humectabilidad, fue la salmuera sintética **2b** (WAI de 1,043), esto quiere decir que, a lo largo de los escenarios de saturación del medio poroso con los fluidos de yacimiento, el agua de formación pudo revertir el estado oleofílico de la roca en el cual el ángulo de contacto disminuyó desde 162,6° (humectabilidad al crudo 116-180°) hasta 40,6° (humectabilidad al agua 0-75°).

En el caso contrario, la dilución del agua de formación sintética **2b** al 50% (salmuera **4b**) fue la peor formulación evaluada ya que presentó un WAI de 0,005, esto quiere decir que no logró el impacto deseado en la alteración de la humectabilidad del sistema. Por ende, el medio poroso presentó un estado de mojabilidad preferente hacia el crudo, lo cual implicaría posiblemente un bajo rendimiento de desplazamiento de aceite.

Por otro lado, en la **Figura 1-18** se muestran los ZP medidos para las salmueras **1b-8b**. El blanco de medición (**11b**) consistió en una dispersión de roca B en agua desionizada. En dicho sistema, en el que la concentración de iones del medio acuoso es cercana a cero, la carga neta de la superficie de la roca es negativa. Esto se debe a la presencia de grupos silanol en el cuarzo y demás aluminosilicatos de los cuales se compone la roca B. El valor de potencial registrado para el blanco fue de -48,4 mV.

A medida que incrementaba la concentración de cationes en el medio acuoso, se evidenció un incremento del potencial zeta (valores cada vez menos negativos). Esto está relacionado con la solvatación del área superficial de la roca y la formación de clusters

iónicos con los electrolitos cercanos en el intervalo comprendido entre material particulado de la roca hasta el plano de corte eléctrico. Las especies iónicas que se encontraban por fuera de ese límite no experimentaban ningún tipo de interacción coulombica. Como el medio acuoso está tan saturado de cationes, la carga residual de dichos clusters tiende a ser cercana a cero.

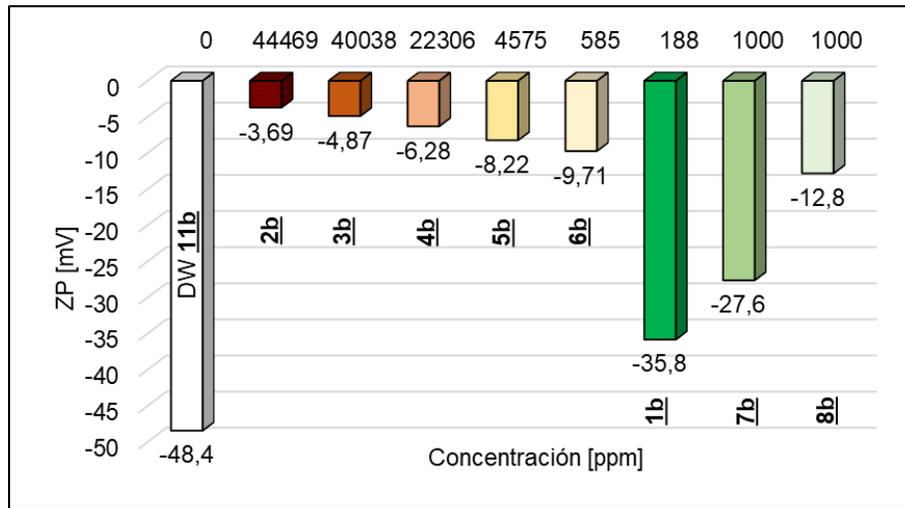


Figura 1-18: Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras **1b-8b** y **11b**.

En este orden de ideas, a medida que la concentración de iones aumentaba en las salmueras **2b-6b** (salmuera de formación **2b** y diluciones con **1b**) se registró un incremento de ZP desde -9,71 hasta -3,69 mV para las salmueras **6b** (585 ppm) y **2b** (44469 ppm), respectivamente.

En términos de humectabilidad, se esperaba que a mayor concentración de iones y mayor potencial zeta hubiese mayor afinidad del crudo con la superficie de roca (EDL estrecha) y por ende una menor mojabilidad al agua. Dicho comportamiento fue corroborado con todas las diluciones (WAI inferiores a 0,5 para **4b-6b**). Sin embargo, la formulación de menor concentración **6b** obtuvo un CA de tan solo 114,3°, un estado de humectabilidad neutro y no hidrofílico como se esperaba. No obstante, la salmuera de formación **2b** (la de mayor concentración) presentó mayor alteración de la humectabilidad hacia el agua (EDL expandida).

En el caso del ZP del agua de captación **1b** (188 ppm) se registró un valor de -35,8 mV cercano al blanco debido al bajo contenido iónico de esta salmuera, sin embargo, el ángulo de contacto obtenido (144,8° en la **Tabla 1-9**) muestra humectabilidad hacia el crudo. En este caso en particular, se esperaba mayor repulsión eléctrica entre los grupos silanol del mineral y los componentes polares de tipo carboxilato presentes en el crudo, debido a la baja capacidad de estabilización eléctrica entre las fases asistida por los cationes del medio. Lo que implicaba una mayor tendencia hacia la humectabilidad al agua.

El mismo comportamiento se observó en las formulaciones que estaban enriquecidas con iones potasio (**7b**) y calcio (**8b**) con ZP de -35,8 y -12,8 mV, respectivamente. A pesar de mostrar potenciales relativamente cercanos al blanco (-48,4 mV) y a la dilución al 1% de **2b** (-9,71 mV), se registró ángulos de contacto en el intervalo de humectabilidad al crudo.

Es decir que, en los sistemas ya mencionados pudo ocurrir de manera predominante y/o simultánea algún tipo de interacciones diferentes al fluido-roca, que explicarían dicho comportamiento y que serán abordadas en el capítulo **2 Estudio de compatibilidad e interacciones fluido-fluido**.

1.5 Interacciones Fluido-Roca B en los sistemas Crudo B-Salmueras 1c-17c

En esta subsección se evaluó la humectabilidad del sistema de yacimiento compuesto por: la roca B, las salmueras **1c-17c** y el crudo B. Las condiciones para la medición del ángulo de contacto fueron las mismas que las mostradas en las subsecciones **1.3 y 1.4** (24h y 20 uL).

A nivel de humectabilidad, se determinó los ángulos de contacto θ_i de las gotas cautivas de crudo B, bajo la superficie de la roca B al emplear como medios las salmueras **1c** (únicamente iones Na^+) y **9c** (únicamente iones Ca^{2+}) los cuales fueron 43,5° y 33,5°, respectivamente (ver **Figura 1-19**).

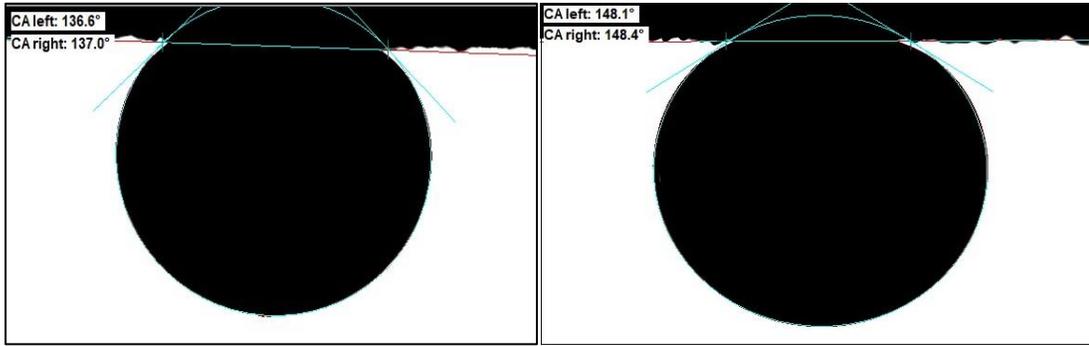


Figura 1-19: Izquierda. Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera **1c**–Crudo B-Roca B (saturada con salmuera **1c**). Derecha. Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera **9c**–Crudo B-Roca B (saturada con salmuera **9c**).

Por otro lado, cuando la roca fue saturada con el crudo B durante 30 días, se obtuvieron valores de $CA \theta_f$ de 122,0° y 152,4° a temperatura ambiente y empleando como medios salinos **1c** y **9c**, respectivamente. Se observó inversión de la humectabilidad del sistema; en el cual, ahora se evidencia una gran afinidad entre el crudo y la superficie (ver **Figura 1-20**).

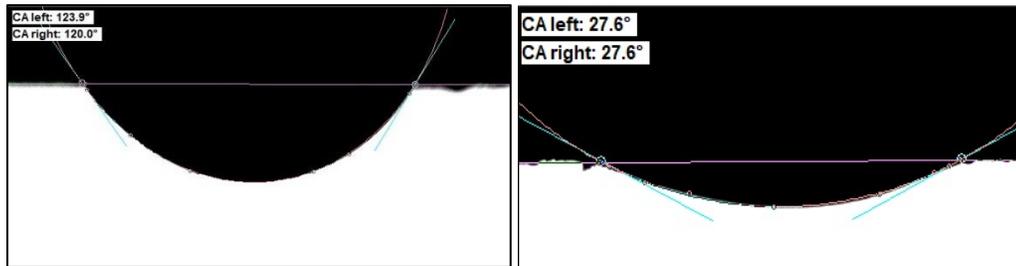


Figura 1-20: Izquierda. Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera **1c**–Crudo B-Roca B (saturada con crudo B). Derecha. Ángulo de contacto para el sistema: Salmuera **9c**–Crudo B-Roca B (saturada con crudo B).

En la **Tabla 1-10** se exponen los ángulos de contacto y los valores de WAI obtenidos en el último escenario de humectabilidad del sistema (θ_f en rocas envejecidas) al emplear las salmueras **1c-17c**.

Tabla 1-10: Ángulo de contacto para sistemas salmueras **1c-17c** -crudo B-roca B.

Salmuera	Descripción	CA [°]	WAI
1c	Salmuera individual de NaCl con igual IS que 2b	65,5	0,72
2c	1c al 50%p	61,1	0,78
3c	1c al 25%p	45,4	0,98
4c	1c al 10%p	58,0	0,82
5c	1c al 5,0%p	54,3	0,86
6c	1c al 2,0%p	53,9	0,87
7c	1c al 1,3%p	46,2	0,97
8c	1c al 0,4%p	42,6	1,01
9c	Salmuera individual de CaCl ₂ ·2H ₂ O con igual IS que 2b	39,9	0,95
10c	9c al 50%p	39,3	0,95
11c	9c al 25%p	38,6	0,96
12c	9c al 10%p	44,4	0,91
13c	9c al 5,0%p	35,5	0,98
14c	9c al 2,0%p	43,8	0,91
15c	9c al 1,3%p	45,6	0,90
16c	9c al 0,4%p	44,8	0,91
17c	Blanco (Agua desionizada)	44,1	0,99

De acuerdo con lo mostrado en la **Tabla 1-10**, fue posible determinar que las formulaciones que tuvieron el mejor comportamiento, en términos de alteración de la humectabilidad, fueron **3c**, **7c** y **8c**. Esto quiere decir que, a lo largo de los escenarios de saturación del

medio poroso con los fluidos de yacimiento, dichas salmueras pudieron revertir el estado oleofílico del medio poroso en el cual el ángulo de contacto disminuyó desde 122° (humectabilidad al crudo 116-180°) hasta 45° en promedio (humectabilidad al agua 0-75°).

De manera general, todas las formulaciones que contenían sodio (**1c-8c**) obtuvieron valores de alteración de humectabilidad favorables, entre 0,7 y 1,0 (WAI). Fue posible observar que a medida que incrementaba la concentración de las formulaciones, el ángulo de contacto también aumentaba. Es decir que el sistema se acercaba cada vez más hacia intervalos de humectabilidad neutral, a excepción de la formulación **3c** (**1c** al 25%p). Sin embargo, dentro del rango de trabajo de 0 a 52775 ppm la caracterización de la humectabilidad fue de tipo hidrofílica al emplear formulaciones con iones sodio.

Por otro lado, fue posible determinar que las formulaciones de calcio que tuvieron el mejor comportamiento, en términos de alteración de la humectabilidad, fueron **9c-11c** y **13c** (ver Tabla 1-10). Esto quiere decir que, a lo largo de los escenarios de saturación del medio poroso con los fluidos de yacimiento, dichas salmueras pudieron revertir el estado oleofílico del medio poroso en el cual el ángulo de contacto disminuyó desde 152,4° (humectabilidad al crudo 116-180°) hasta 35° (humectabilidad al agua 0-75°).

También se encontró que todas las formulaciones (**9c-16c**) que contenían calcio obtuvieron valores de alteración de humectabilidad favorables, entre 0,9 y 1,0 (WAI). Fue posible observar que a medida que incrementaba la concentración de las formulaciones, no hubo un cambio significativo del ángulo de contacto (entre 8 y 10°). Para el rango de trabajo de 0 a 33405 ppm la caracterización de la humectabilidad fue de tipo hidrofílica al emplear formulaciones con iones calcio.

En la **Figura 1-21** se consolidaron los resultados de potencial zeta medidos para 18 dispersiones que incluían las salmueras **9c-17c**. En dichos ensayos se buscaba estudiar el efecto de iones sodio y calcio sobre la superficie de partículas de roca B. Para los ensayos en que se empleó salmueras con iones sodio y sus respectivas diluciones **1c-8c** se registró potenciales en el intervalo de -42,20 hasta -14,40 mV. El Blanco de medición fue de -52,1 mV y se obtuvo de una interfase constituida por agua desionizada y la roca pulverizada en las mismas condiciones analíticas de todas las muestras (temperatura ambiente y tamaño de partícula de 0,45 µm).

10

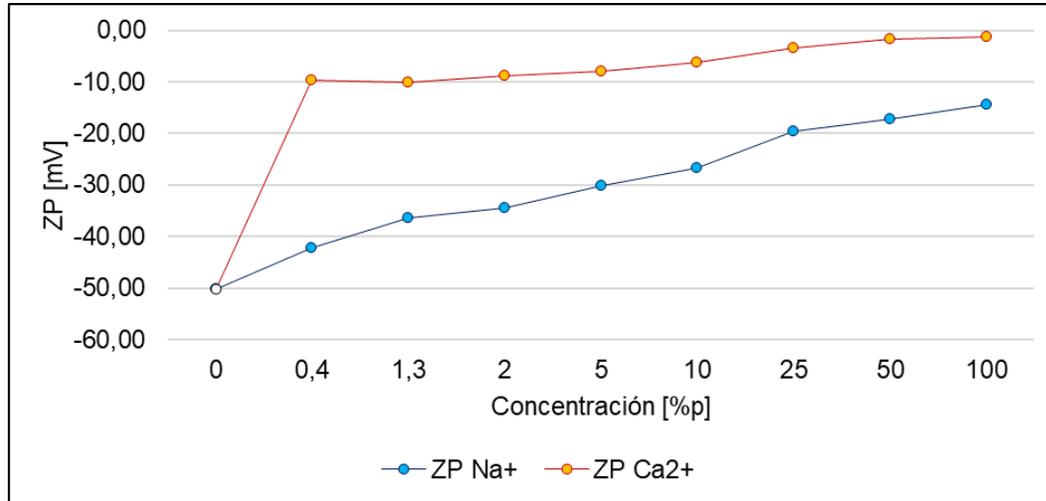


Figura 1-21: Potencial zeta para las dispersiones roca-salmueras **1c-16c** y **17c**.

Por otro lado, cuando se emplearon las salmueras que contenían únicamente iones calcio y cloruros (**9c-16c**) los valores registrados oscilaron entre -12,6 y -1,28 mV (ver **Figura 1-21**). Fue posible identificar una tendencia de incremento del potencial zeta a medida que también aumenta la salinidad del medio. Esto está relacionado con la carga de los iones y con la capacidad que tienen los mismos de solvatar la superficie de la roca, es decir, que entre más iones libres estén presentes en el medio (mayor concentración de cationes), mayor será la reducción de carga neta negativa de los *clusters* partícula de roca-electrolitos (mayor potencial zeta).

Finalmente, se encontró que a medida que incrementaba el potencial zeta, también aumentaba el ángulo de contacto para las salmueras **1c-8c**. Aunque el intervalo de humectabilidad se mantuvo en la escala hidrofílica (0-75°), se observó que para la formulación de mayor concentración (**1c**) se midió un ángulo de 65,5° que estaba relativamente más cercano a un estado de humectabilidad mixta. A medida que incrementaba el potencial zeta, la superficie de la roca adquirió mayor afinidad electrostática con los grupos funcionales carboxilatos y/o naftenatos presentes en el crudo y esto permitió que la fase aceitosa mojara más fácilmente el medio poroso, es decir que

la humectabilidad del sistema se desplaza hacia intervalos entre 76 y 115° para estados mixtos y entre 116 y 180° para estados oleofílicos.

Para las salmueras restantes **9c-16c** se encontró que el ángulo de contacto no varió de manera tendencial cuando incrementó ZP, ya que a mayores valores de concentración se obtuvo estados de humectabilidad hidrofílicos comparables con salmueras de menor concentración como **13c** (2700 ppm). Sin embargo, el intervalo de humectabilidad osciló entre 35,23 y 44,75° y fue menor al reportado en los ensayos con sodio (42,55 hasta 65,50°). Esto quiere decir que las formulaciones con calcio estuvieron en mejor capacidad de alterar la humectabilidad del sistema hacia estados hidrofílicos a través de otro mecanismo adicional o complementario con la expansión de la doble capa eléctrica.

1.6 Conclusiones Parciales

Se caracterizó la humectabilidad del sistema de Crudo A-Roca A y salmueras **1a-24a**, a escala de laboratorio, a través de la medición del ángulo de contacto, obteniendo valores de 41,3° para el estado inicial de saturación con agua de formación **1a** y de 84,5° para el estado original de humectabilidad de la roca A cuando fue saturado con crudo A. Ambos ángulos corresponden, en la escala de mojabilidad a dominios preferentes al agua y neutro, respectivamente.

La mejor formulación evaluada en términos de alteración de la humectabilidad del sistema Crudo A-Roca A y salmueras **1a-24a**, fue para NaCl 5000 y/o 1000 ppm **4a/2a**, por presentar WAI igual a 1 y lograr la disminución del ángulo de contacto desde 84,5° (humectabilidad neutra) hasta 29,2/31,6°, respectivamente (humectabilidad al agua).

La evaluación de las salmueras mostró que prácticamente todas las formulaciones **1a-24a** pueden alterar la humectabilidad de la interfase roca A-crudo A. Esto ocurre independientemente del potencial zeta y aparentemente el mecanismo de la expansión de la doble capa eléctrica no podría ajustarse al modelo en estudio.

Se caracterizó la humectabilidad del sistema de Crudo B-Roca B y salmueras **1b-8b**, a escala de laboratorio, a través de la medición del ángulo de contacto, obteniendo valores de 45,6° para el estado inicial de saturación con agua de formación **2b** y de 162,6° para el estado original de humectabilidad de la roca B cuando fue saturado con crudo B. Ambos ángulos corresponden, en la escala de mojabilidad a dominios preferentes al agua y al crudo, respectivamente.

La mejor formulación evaluada en términos de alteración de la humectabilidad del sistema Crudo B-Roca B y salmueras **1b-8b**, fue el agua de formación **2b**, por presentar WAI igual a 1 y lograr la disminución del ángulo de contacto desde 162,6° (humectabilidad al crudo) hasta 40,6° (humectabilidad al agua).

Se encontró que el mayor potencial zeta medido (-3,69 mV) fue para la salmuera de mayor concentración **2b** y presentó el menor ángulo de contacto registrado (mayor humectabilidad al agua). Para las formulaciones de menor concentración se encontró contradictoriamente bajo desempeño en los ensayos de mojabilidad (CA mayores a 116°). Las determinaciones de potencial zeta sugieren la predominancia de otros factores diferentes a las interacciones Roca-Fluido debido a que el mecanismo de la expansión de la doble capa eléctrica no describe a cabalidad los sistemas Crudo B-Roca B y salmueras **1b-8b**.

Fue posible determinar que las formulaciones que tuvieron el mejor comportamiento, en términos de alteración de la humectabilidad, fueron **9c-11c** y **13c** (1710-33405 ppm). Esto quiere decir que, a lo largo de los escenarios de saturación del medio poroso con los fluidos de yacimiento, dichas salmueras pudieron revertir el estado oleofílico del medio poroso en el cual el ángulo de contacto disminuyó desde 152,4° (humectabilidad al crudo 116-180°) hasta 35° aproximadamente (humectabilidad al agua 0-75°).

Las formulaciones que contenían iones calcio presentaron un mejor comportamiento en los ensayos de humectabilidad en comparación con las salmueras de sodio ya que

presentaron intervalos de ángulo de contacto entre 35,23-44,75° y 42,55-65,50°, respectivamente. Sin embargo, en términos generales todas las formulaciones **1c-17c** arrojaron resultados favorables en alteración de la humectabilidad del medio poroso hacia estados hidrofílicos (ángulos menores a 75°).

Fue posible observar que a medida que incrementaba el potencial zeta, también aumentaba el ángulo de contacto cuando se evaluaron las formulaciones con sodio **1c-8c**. Esta tendencia se asoció al mecanismo de expansión de la doble capa eléctrica como posible explicación a la alteración de la humectabilidad del medio poroso al emplear salmueras de baja salinidad.

No fue posible encontrar una tendencia entre el potencial zeta medido con el ángulo de contacto para las salmueras de calcio **9c-16c**. Es posible que de manera conjunta o no, otros mecanismos (interacciones fluido-fluido) estén involucrados en la alteración de la humectabilidad del sistema COBR en función del efecto de la baja salinidad.

A pesar de no encontrar una correlación clara entre el potencial zeta y el ángulo de contacto de los sistemas evaluados, se realizará el estudio de las propiedades interfaciales crudo-salmuera, a través de otros protocolos experimentales (ver capítulo **2 Estudio de compatibilidad e interacciones fluido-fluido**), con el fin de identificar un mecanismo fluido-fluido predominante o complementario que soporte los resultados obtenidos en los ensayos de desplazamiento de este trabajo (ver capítulo ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.).

1.7 Referencias Bibliográficas

- Aslan, S., Fathi Najafabadi, N., & Firoozabadi, A. (2016). Non-monotonicity of the Contact Angle from NaCl and MgCl₂ Concentrations in Two Petroleum Fluids on Atomistically Smooth Surfaces. *Energy and Fuels*, 30(4), 2858–2864. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00175>
- ASTM D1193. (2006). Standard Specification for Reagent Water (Reapproved 2018). *American Society for Testing and Materials*, 11, 1–6. <https://doi.org/10.1520/D1193->

06R18

- ASTM D2887. (2022). Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. *American Society for Testing and Materials*, 14, 1–35. <https://doi.org/10.1520/D2887-22>
- ASTM D3230. (2019). Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method). *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1520/D3230-19>
- ASTM D4006. (2022). Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–11. <https://doi.org/10.1520/D4006-22>
- ASTM D4007. (2022). Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure). *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–13. <https://doi.org/10.1520/D4007-22>
- ASTM D4124. (2009). Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions (Reapproved 2018). *American Society for Testing and Materials*, 4, 1–8. <https://doi.org/10.1520/D4124-09R18>
- ASTM D4294. (2021). Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–9. <https://doi.org/10.1520/D4294-21>
- ASTM D4807. (2005). Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration (Reapproved 2020). *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–5. <https://doi.org/10.1520/D4807-05R20>
- ASTM D5002. (2022). Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Oils by Digital Density Analyzer. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1520/D5002-22>
- ASTM D5291. (2021). Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–8. <https://doi.org/10.1520/D5291-21>
- ASTM D5863. (2022). Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–8. <https://doi.org/10.1520/D5863-22>
- ASTM D7691. (2016). Standard Test Method for Multielement Analysis of Crude Oils

- Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). *American Society for Testing and Materials*, 8, 1–10. <https://doi.org/10.1520/D7691-16>
- ASTM D7945. (2021). Standard Test Method for Determination of Dynamic Viscosity and Derived Kinematic Viscosity of Liquids by Constant Pressure Viscometer. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–6. <https://doi.org/10.1520/D7945-21A>
- ASTM D974. (2021). Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. *American Society for Testing and Materials*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1520/D0974-21>
- Collins, I. R., Couves, J. W., Hodges, M., McBride, E. K., Pedersen, C. S., Salino, P. A., Webb, K. J., Wicking, C., & Zeng, H. (2018). Effect of low salinity waterflooding on the chemistry of the produced crude oil. *Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery, 2018-April*. <https://doi.org/10.2118/190191-ms>
- Gandomkar, A., & Rahimpour, M. R. (2017). The impact of monovalent and divalent ions on wettability alteration in oil/low salinity brine/limestone systems. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 1003–1013. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.095>
- Glover, P. W., & Jackson, M. D. (2010). Borehole electrokinetics. *Lead Edge*, 29, 724–728. <https://doi.org/10.1190/1.3447786>
- Hua, Z., Li, M., Ni, X., Wang, H., Yang, Z., & Lin, M. (2016). Effect of injection brine composition on wettability and oil recovery in sandstone reservoirs. *Fuel*, 182, 687–695. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.009>
- iStock Photo. (2023). *Getty Images*. <https://www.istockphoto.com/es>
- Jackson, M. D., Vinogradov, J., Hamon, G., & Chamerois, M. (2016). Evidence, mechanisms and improved understanding of controlled salinity waterflooding part 1: Sandstones. *Fuel*, 185, 772–793. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.075>
- Jadhunandan, P. P., & Morrow, N. R. (1995). Effect of wettability on waterflood recovery for crude-oil/brine/rock systems. *SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers)*, 10(1), 40–46. <https://doi.org/10.2118/22597-PA>
- Kakati, A., & Sangwai, J. S. (2018). Wettability Alteration of Mineral Surface during Low-Salinity Water Flooding: Role of Salt Type, Pure Alkanes, and Model Oils Containing Polar Components. *Energy and Fuels*, 32(3), 3127–3137. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03727>
- Katende, A., & Sagala, F. (2019). A critical review of low salinity water flooding: Mechanism, laboratory and field application. *Journal of Molecular Liquids*, 278, 627–

649. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.037>

- Lager, A., Webb, K. J., Black, C. J. J., Singleton, M., & Sorbie, K. S. (2008). Low salinity oil recovery - An experimental investigation. *Petrophysics*, 49(1), 28–35.
- Ligthelm, D., Gronsveld, J., Hofman, J., Brussee, N., Marcelis, F., & Van Der Linde, H. (2009). Novel waterflooding strategy by manipulation of injection brine composition (SPE-119835). *71st European Association of Geoscientists and Engineers Conference and Exhibition 2009: Balancing Global Resources. Incorporating SPE EUROPEC 2009*, 2(Figure 1), 1313–1335.
- Pollen, E. N., & Berg, C. F. (2019). Experimental investigation of osmosis as a mechanism for low-salinity EOR. *Society of Petroleum Engineers - Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2018, ADIPEC 2018*. <https://doi.org/10.2118/192753-ms>
- Rashid, S., Mousapour, M. S., Ayatollahi, S., Vossoughi, M., & Beigy, A. H. (2015). Wettability alteration in carbonates during “Smart Waterflood”: Underling mechanisms and the effect of individual ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 487, 142–153. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.067>
- Rayhani, M., Simjoo, M., & Chahardowli, M. (2020). Insights into effects of water chemistry on the sandstone wetting characteristics. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195(August), 107929. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107929>
- Sheng, J. J. (2014). Critical review of low-salinity waterflooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 120, 216–224.
- SMWW 1080-C. (2017). Reagent Water Quality. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 2–3. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.010>
- SMWW 2320-B. (2017). Alkalinity-Titration Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 1–3. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.023>
- SMWW 2510-B. (2017). Conductivity-Laboratory Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 3–4. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.027>
- SMWW 3111-B. (2017). Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry-Direct Air/Acetylene Flame Method. *Standard Methods for the Examination of Water and*

- Wastewater*, 23, 5–6. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.043>
- SMWW 4500[(SO₄)²⁻]-E. (2017). Sulfate-Turbidimetric Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 3–4. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.098>
- SMWW 4500[Cl⁻]-B. (2017). Chloride-Argentometric Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 1–2. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.079>
- SMWW 4500[H⁺]-B. (2017). pH Value-Electrometric Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23, 1–5. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.082>
- 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)
- Yildiz, H. O., & Morrow, N. R. (1996). Effect of brine composition on recovery of Moutray crude oil by waterflooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14(3–4), 159–168. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00041-0](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00041-0)

2. Estudio de compatibilidad e interacciones fluido-fluido

En este capítulo, se evaluó el grado de compatibilidad visual entre dos fluidos no miscibles (crudos y salmueras) y las posibles interacciones fisicoquímicas entre dichas fases, en un determinado intervalo de tiempo a temperatura de yacimiento. El principal objetivo de este estudio, fue tratar de correlacionar la mayor cantidad posible de variables del sistema fluido-fluido, como: tensión interfacial, pH, conductividad, densidad, contenido iónico, entre otros, con los posibles mecanismos asociados al recobro mejorado de crudo, al emplear formulaciones tipo *Smart Water* en sistemas COBR.

2.1 Materiales

Los componentes del sistema de yacimiento (crudos y salmueras) empleados en este capítulo fueron los mismos presentados en la subsección **1.1 Materiales**.

2.2 Metodología

2.2.1 Determinación de la tensión interfacial para los sistemas crudo-salmuera.

En esta sección experimental se evaluó la capacidad de alterar las propiedades interfaciales que tienen diferentes tipos de iones bajo una determinada concentración. Para ello, se realizó mediciones de tensión interfacial en diferentes medios salinos, empleando la técnica de la gota colgante de crudo (ver **Figura 1-4** literal a) en un tensiómetro óptico OCA25L PMC Dataphysics (Analizador del contorno de la gota). Se realizó el pretratamiento de los componentes del sistema de yacimiento con el fin de retirar impurezas y homogeneizar físicamente las muestras (ver subsección **1.2.1.1 Pretratamiento de los componentes COBR**).

2.2.2 Ensayos fluido-fluido.

Las posibles combinaciones de las mezclas a evaluar son mostradas en la **Tabla 2-1**. En todos los ensayos se empleó únicamente el crudo B. Se plantearon tres etapas experimentales, en la primera (etapa I) se prepararon 3 relaciones crudo-agua: WOR 50:50 (Ensayo EA), WOR 80:20 (Ensayo EB) y WOR 20:80 (Ensayo EC), por sus siglas en inglés *Water-Oil Ratio*, para un total de 23 mezclas con las salmueras **1b-5b**, **7b-8b** y **11b**, diluciones de la salmuera sintética de formación **2b** con **1b**, enriquecimiento del agua de captación sintética **1b** con iones K^+ y Ca^{2+} y el blanco DW **11b**, respectivamente.

En las etapas II y III se empleó únicamente la relación crudo-agua de WOR 50:50 (Ensayo EA) para un total de 17 mezclas. Las salmueras usadas fueron **1-8c** y **9c-16c**, las cuales sólo contenían iones sodio y calcio, respectivamente (provenientes de sales de cloruros). El blanco de medición fue **17c** (agua desionizada).

El esquema general de la metodología empleada en la evaluación de compatibilidad entre las mezclas, anteriormente mencionadas, se muestra en la **Figura 2-1**. Básicamente, se prepararon las mezclas crudo-salmuera en recipientes herméticos y se llevaron a agitación constante de 250 rpm durante 2h. Luego, se llevaron a un horno de calentamiento (68,3°C) durante 24 h para las mezclas de la etapa I y 72 h para las salmueras restantes (etapas II y III). Se realizaron registros fotográficos en determinados intervalos de tiempo. Para la primera etapa fueron de 0, 1, 2, 3, 12 y 24 h, mientras que para el resto de ensayos (etapas II y III) fueron cada 24h hasta completar 3 días.

Una vez culminada dicha etapa, se realizó la separación de las fases mediante decantación; las muestras de crudo obtenidas fueron objeto de análisis en la determinación de tensión interfacial y densidad, mientras que a las fases acuosas colectadas se les determinó pH, conductividad y contenido de iones mediante la técnica de electroforesis capilar.

También se realizaron las mismas determinaciones analíticas a todos los fluidos antes de preparar las mezclas (línea base), con el fin observar cambios en la variables del sistema crudo:salmueras luego de haber estado en contacto entre sí (interfase fluido-fluido).

Tabla 2-1: Descripción de las mezclas crudo:agua empleadas en los ensayos de compatibilidad.

Etapa	Fase Oleosa	Fase Acuosa	TDS [ppm]	Ensayo EC	Ensayo EA	Ensayo EB	
I	Crudo B 	Salmueras 	<u>2b</u>	44469	Crudo:Agua 20:80 	Crudo:Agua 50:50 	Crudo:Agua 80:20 
			<u>3b</u>	40038			
			<u>4b</u>	22306			
			<u>5b</u>	4574,8			
			<u>1b</u>	4574,8			
			<u>7b</u>	1000,0			
			<u>8b</u>	1000,0			
			<u>11b</u>	Blanco			
II	Crudo B 	Salmueras 	<u>1c</u>	52775	-	Crudo:Agua 50:50 	-
			<u>2c</u>	26460			
			<u>3c</u>	13200			
			<u>4c</u>	5410,0			
			<u>5c</u>	2700,0			
			<u>6c</u>	1010,0			
			<u>7c</u>	680,00			
			<u>8c</u>	200,00			
III	Crudo B 	Salmueras 	<u>9c</u>	33405	-	Crudo:Agua 50:50 	-
			<u>10c</u>	16752			
			<u>11c</u>	8355,5			
			<u>12c</u>	3427,3			
			<u>13c</u>	1709,9			
			<u>14c</u>	641,68			
			<u>15c</u>	430,31			
			<u>16c</u>	124,56			
<u>17b</u>	Blanco						

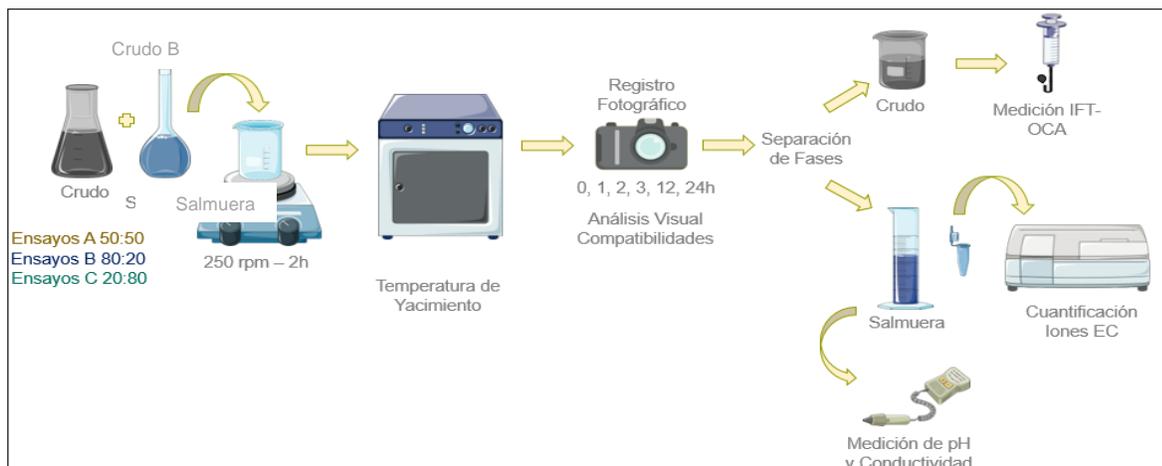


Figura 2-1: Metodología empleada en el diseño experimental de las compatibilidades crudo:salmueras.

2.3 Resultados FF para sistemas crudo A-salmueras 1a-24a

En la **Tabla 2-2** se consolidaron los resultados de tensión interfacial, medidos a temperatura ambiente (25°C), para los 24 sistemas crudo A:salmueras 1a-24a. Se encontró que para el sistema agua desionizada:Crudo A la tensión interfacial fue de 35,24 mN/m, mientras que para el sistema que contenía la salmuera 1a (mayor salinidad) fue de 30,06 mN/m. Para todas las salmueras restantes (2a-23a), no se observó alteración significativa de IFT en el intervalo de concentración comprendido entre 1000 y 5000 ppm. Cabe resaltar que las tensiones medidas no sugieren contaminación del crudo con sustancias químicas de producción, requisito clave para las evaluaciones experimentales realizadas en este estudio.

En este orden de ideas, los sistemas iónicos mono y divalentes provenientes de ambos tipos de sales (cloruros y sulfatos) no mostraron alteración de las propiedades interfaciales. En promedio la tensión medida fue de 32 mN/m.

Se observó que a medida que incrementa la cantidad de solutos en el medio acuoso, IFT disminuyó moderadamente hasta un máximo de 5 mN/m aproximadamente. Esto podría soportar los resultados de humectabilidad mostrados en la subsección **1.3 Interacciones**

Fluido-Roca A en los sistemas Crudo A-Salmueras 1a-24a, en donde las variaciones en el ángulo de contacto oscilaron en la región de humectabilidad al agua.

Tabla 2-2: Tensión interfacial para los sistemas crudo A:salmueras 1a-24a.

Salmuera	TDS	IFT	SD	Salmuera	TDS	IFT	SD
	[ppm]	[mN/m]			[ppm]	[mN/m]	
NaCl <u>2-4a</u>	1000	32,78	0,15	Na ₂ SO ₄ <u>14-16a</u>	1000	32,62	0,13
	3000	32,39	0,14		3000	33,07	0,16
	5000	32,64	0,13		5000	32,94	0,15
KCl <u>5-7a</u>	1000	32,53	0,18	K ₂ SO ₄ <u>17-19a</u>	1000	32,89	0,15
	3000	32,07	0,11		3000	32,69	0,15
	5000	32,38	0,14		5000	32,37	0,13
MgCl ₂ <u>11-13a</u>	1000	32,24	0,15	MgSO ₄ <u>21-23a</u>	1000	31,91	0,15
	3000	32,81	0,17		3000	32,49	0,14
	5000	32,45	0,17		5000	32,05	0,16
CaCl ₂ <u>8-10a</u>	1000	32,56	0,16	CaSO ₄ <u>20a</u>	1000	31,86	0,14
	3000	32,54	0,17	<u>1a</u>	10086	30,06	0,14
	5000	32,25	0,13	<u>24a</u>	0,000	35,24	0,14

2.4 Resultados FF para sistemas crudo B-salmueras 1b-5b, 7-8b y 11b

En la

Figura 2-2, Figura 2-3 y Figura 2-4, se presentaron los registros fotográficos de las mezclas crudo B:salmuera 2b en las tres relaciones WOR evaluadas. El intervalo de tiempo

en el que los fluidos estuvieron en contacto fue entre 0 y 24 h a 68,3°C. Las fotografías para los 20 sistemas restantes se encuentran en la sección **Anexo: Interacciones Fluido-Fluido en sistemas crudo:salmuera**.

Se empleó la notación “FF” para hacer referencia al contacto Fluido-Fluido. De tal manera, que todos los fluidos tuvieron dos estados: el primero, “antes de FF” se empleó para denotar la línea base, es decir, que aún no habían entrado en contacto entre sí y el segundo, “después de FF” cuando terminó el período de contacto interfacial y se realizó la separación.



Figura 2-2: Registro fotográfico del ensayo EA de la etapa I. Relación 50:50 crudo B:salmuera **2b**.

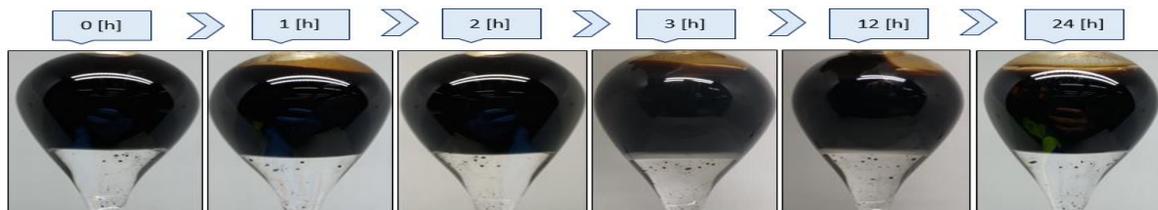


Figura 2-3: Registro fotográfico del ensayo EB de la etapa I. Relación 80:20 crudo B:salmuera **2b**.

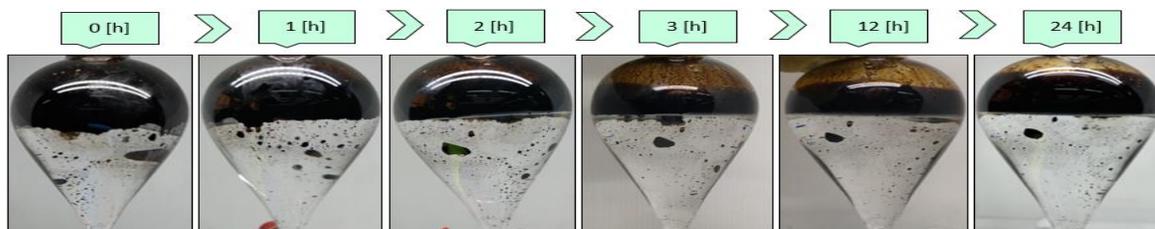


Figura 2-4: Registro fotográfico del ensayo EC de la etapa I. Relación 20:80 crudo B:salmuera **2b**.

Fue posible determinar, de manera cualitativa, que no existen incompatibilidades en las mezclas crudo B:salmueras **1b-8b** y **11b**, debido a que no se observó la presencia de emulsiones, turbiedad ni precipitación de solutos. Entre las 12 y 24 horas se evidenció completa homogeneidad de la interfase.

En la **Figura 2-5** y **Figura 2-6** se consolidaron las curvas de pH para las salmueras de la etapa I. Se encontró que a medida que incrementaba la cantidad de crudo, (ensayos EB>EA>EC) en las mezclas, disminuía el pH sin importar la concentración de la fase acuosa (luego de la separación de fases). El intervalo de pH en los ensayos EC, en los que había la menor relación crudo:salmuera 20:80, fue de 6,5-8,5. Sin embargo, los valores de pH registrados en los ensayos en que había mayor cantidad de crudo (EB) fueron de 4,5-5,0 aproximadamente. En promedio la reducción de pH fue de 2,5 unidades para todas las salmueras. El blanco mostró la mayor variación con 4 unidades de pH desde EC hasta EB.

Esto pudo deberse a la transferencia de componentes orgánicos polares, de tipo carboxilatos, desde la fase oleosa a la acuosa. Dicho comportamiento del sistema se vería reflejado en la acidificación de las salmueras. Esto coincide con el hecho de que el crudo B presenta un número ácido relativamente alto de 0,95 [mg KOH/g de muestra] (ver **Tabla 1-3**).

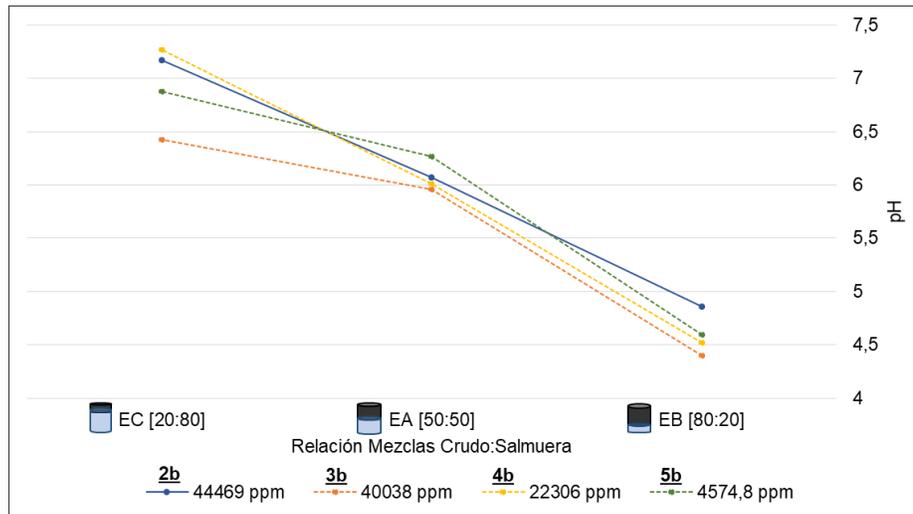


Figura 2-5: Curvas de pH para los ensayos EA, EB y EC (etapa I) con los sistemas crudo B:salmueras **2b-5b** (salmuera B y diluciones).

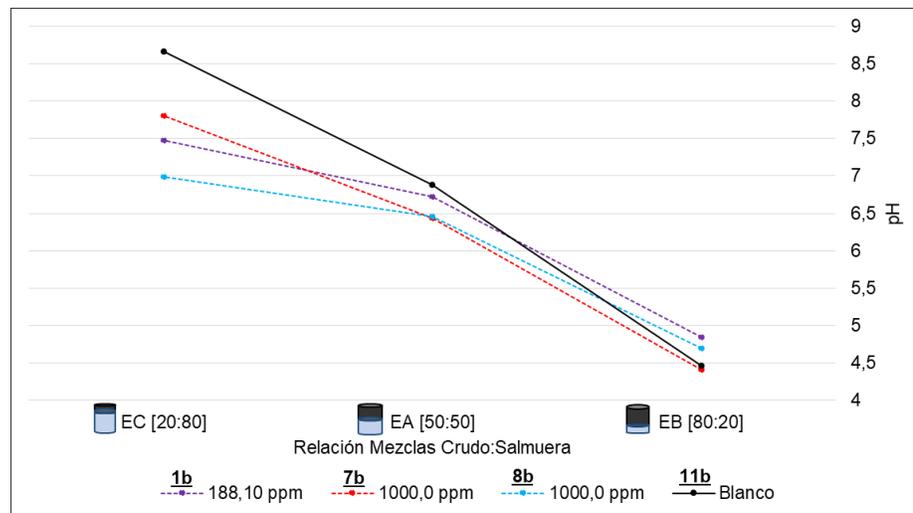


Figura 2-6: Curvas de pH para los ensayos EA, EB y EC (etapa I) con los sistemas crudo B:salmueras **1b, 7b-8b y 11b**.

Las fracciones acuosas **2b** y **11b** obtenidas en el ensayo EB (relación 80:20 crudo:agua) fueron analizadas por espectrometría de masas en modo positivo, con ionización por electrospray y con detector de trampa de iones. Los respectivos fragmentogramas se muestran en la **Figura 2-7** y **Figura 2-8**. Se encontró en **11b** (agua desionizada) la presencia de moléculas orgánicas (provenientes del lavado del crudo con agua o *water washing*) en el intervalo de 100-300 m/z (relación masa/carga) en mayor abundancia que en **2b** (44469 ppm, salmuera B). Para esta última, las señales de mayor intensidad estuvieron entre 100-165 y 300-350 m/z.

A pesar de que no fue posible determinar la identidad y la concentración de los iones orgánicos, que presuntamente provocaron las variaciones en el pH, se encontró que efectivamente hay traspaso de especies orgánicas a la fase acuosa durante el período de contacto interfacial. Además, dicha transferencia de iones se favoreció en medios acuosos poco saturados (de menor fuerza iónica), como fue en el caso del blanco **11b**.

Se propuso cualitativamente que las especies observadas en los espectros de masas podrían tener estructuras entre C_7-C_{25} y C_5-C_{23} (100-350 m/z) para grupos funcionales de tipo alcanos y ácidos carboxílicos, respectivamente. Esto fue coherente con la distribución de las fracciones del número de carbonos del crudo B (ver **Figura 1-2**), en la cual se observó en el intervalo comprendido entre C_6-C_{20} las mayores concentraciones de hidrocarburos (2000-4000 ppm).

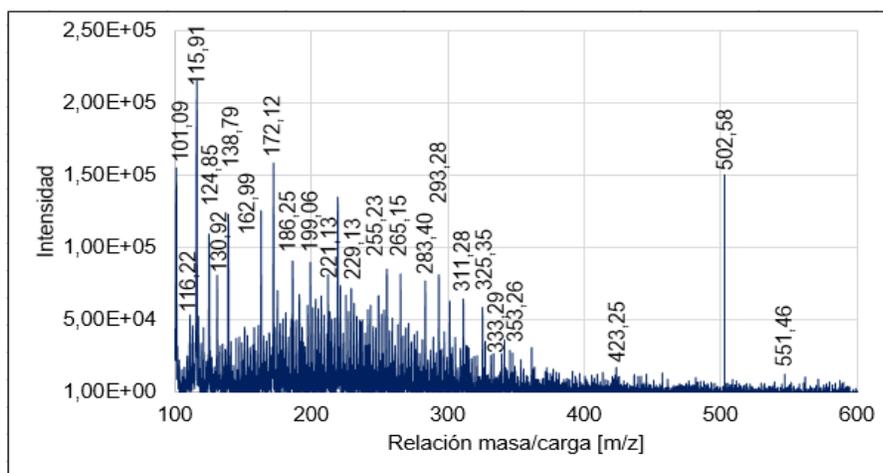


Figura 2-7: Espectro de masas para la fracción acuosa **11b** (agua desionizada).

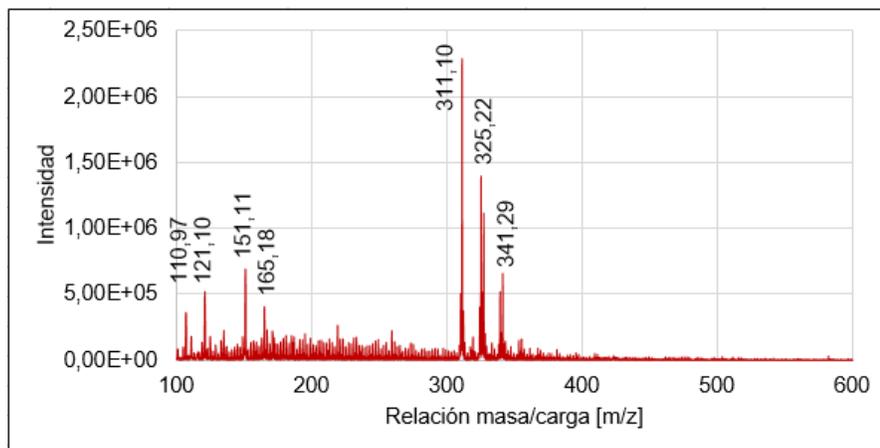


Figura 2-8: Espectro de masas para la fracción acuosa **2b** (salmuera 44469 ppm).

En la **Figura 2-9** y **Figura 2-10** se consolidaron las curvas de conductividad para las salmueras de la etapa I. Se encontró que a medida que incrementaba la cantidad de crudo, (ensayos EB>EA>EC) en las mezclas, aumentaba la conductividad (luego de la separación de fases). Para las salmueras de mayor concentración **2b-5b** (44469 hasta 4574,8 ppm) se observó un incremento entre 400 y 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que en las salmueras de baja concentración **7b-8b** y **1b** (1000 hasta 118,10 ppm) fue de 110 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en promedio. En el blanco **11b** la variación fue de tan solo 28 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Esto pudo estar relacionado con la transferencia de iones mono y divalentes, de tipo inorgánico, desde el crudo hacia el medio acuoso durante el período de contacto entre fases. Esto fue coherente con el contenido de sodio, calcio y cloruros presentes en el crudo B con valores de 163,3 ppm, 55,19 ppm y 84,44 lb/1000bbl, respectivamente (ver **Figura 1-1** y **Tabla 1-3**). Aparentemente, entre mayor era la concentración de la salmuera en contacto con el crudo, mayor fue la transferencia de especies iónicas.

Esto fue deducido indirectamente por el incremento de la conductividad, sin embargo, para determinar la identidad y la concentración de los iones que provocaron las variaciones en la conductividad se realizaron determinaciones del contenido iónico a través de la técnica de electroforesis capilar.

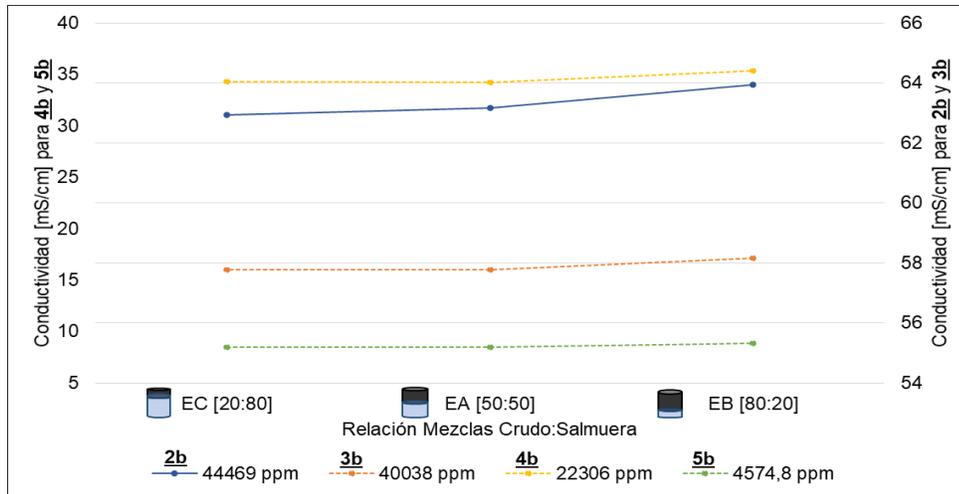


Figura 2-9: Curvas de conductividad para los ensayos EA, EB y EC (etapa I) con los sistemas crudo B:salmueras **2b-5b**

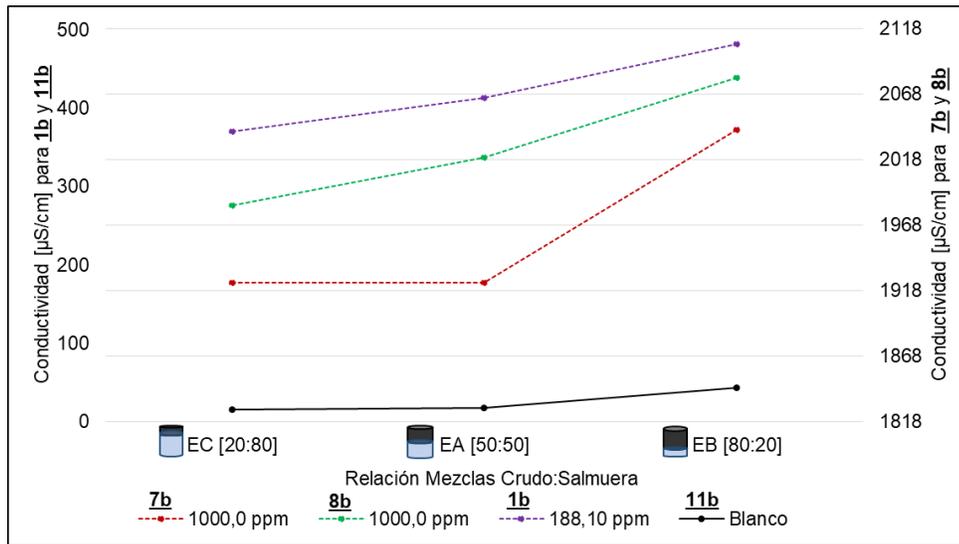


Figura 2-10: Curvas de conductividad para los ensayos EA, EB y EC (etapa I) con los sistemas crudo B:salmueras **1b, 7b-8b y 11b.**

Con el fin de corroborar aspectos claves en el intercambio iónico entre fases, se realizaron mediciones cuantitativas de iones en las salmueras, luego del respectivo tiempo de contacto con el crudo, a través del método de electroforesis capilar.

En la **Figura 2-11** y **Figura 2-12**, se exponen los valores de concentración de iones sodio presentes en las salmueras **1b-5b**, **7b-8b** y **11b** antes y después de los ensayos de compatibilidad (EA 50:50). Se encontró que en las diluciones del agua de formación sintética **2b** (**3b-5b**), la transferencia de iones fue mayor en comparación con las formulaciones restantes (**1b**, **7b-8b** y **11b**). Se encontró diferencias de concentración en el intervalo de 500-1200 ppm y 8-17 ppm, respectivamente.

En este orden de ideas, se evidencia que efectivamente hay traspaso de iones sodio desde la fase crudo hasta la fase acuosa. Esto podría deberse a que la interfase crudo:salmuera se comporta como una membrana estable termodinámicamente, que permite el intercambio iónico por diferencial de concentración como ocurriría en un sistema osmótico. Es importante resaltar que, aunque la cantidad de sodio en el crudo es relativamente más baja (163,3 ppm) que la de algunas salmueras (**2b-5b**), es físicamente posible que ocurra una transferencia significativa desde la fase acuosa al crudo, aunque en menor proporción debido a que este presenta una mayor viscosidad y densidad.

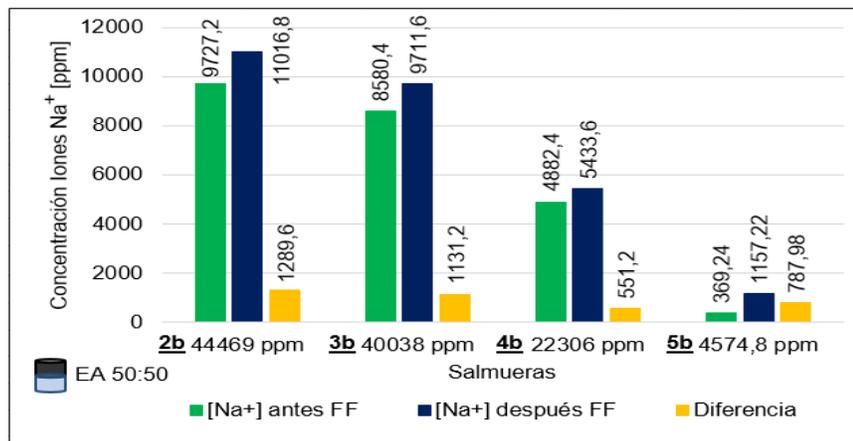


Figura 2-11: Contenido iónico de Na⁺ antes y después del ensayo de compatibilidad EA **2b-5b**.

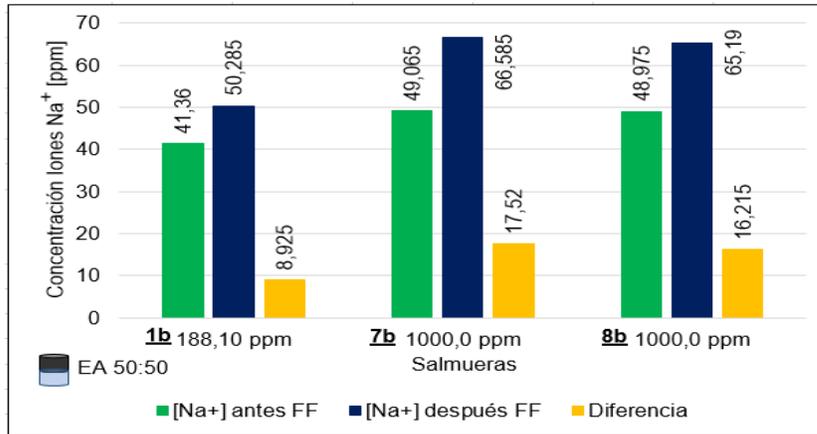


Figura 2-12: Contenido iónico de Na⁺ antes y después del ensayo de compatibilidad EA **1b** y **7b-8b**.

En el caso del comportamiento de iones calcio, se observó en la **Figura 2-13** y **Figura 2-14** que la concentración de Ca²⁺ fue menor en todas las salmueras luego del contacto con el crudo B en comparación con la cantidad de iones Na⁺. Los rangos de variación fueron tan solo de 244-312 y 2-37 ppm para los ensayos EA **2b-5b** y EA **1b, 7b-8b**, respectivamente.

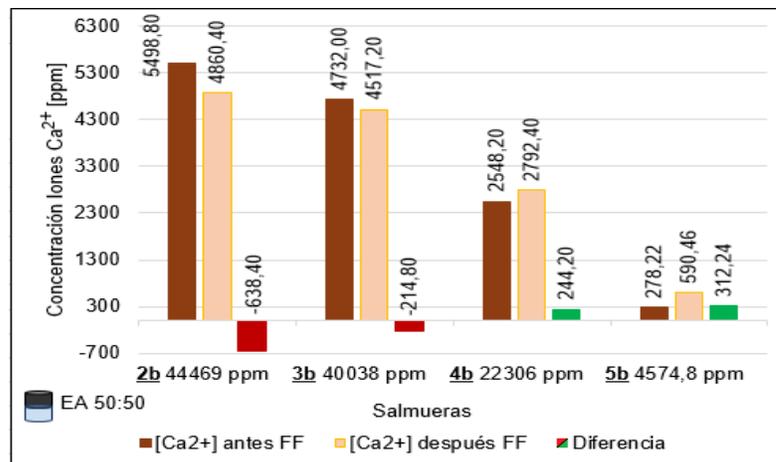


Figura 2-13: Contenido iónico de Ca²⁺ antes y después del ensayo de compatibilidad EA **2b-5b**.

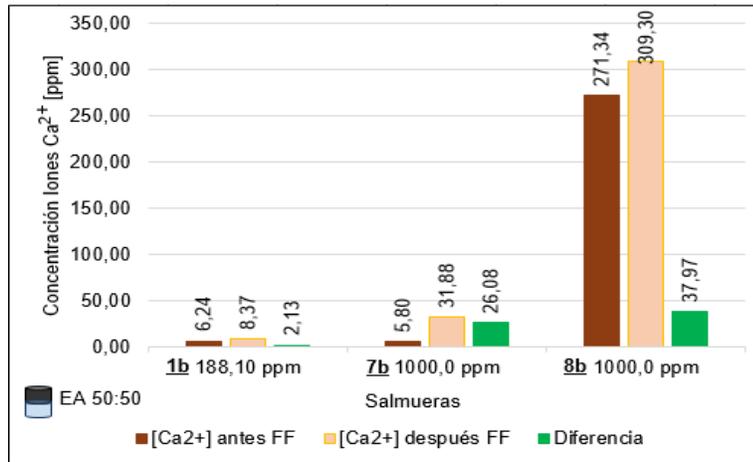


Figura 2-14: Contenido iónico de Ca²⁺ antes y después del ensayo de compatibilidad EA **1b** y **7b-8b**.

En este orden de ideas, se evidencia en la **Tabla 2-3** que efectivamente hay traspaso de iones sodio, calcio y cloruro desde la fase oleosa hasta la fase acuosa (celdas resaltadas en verde para incremento de la concentración esperada y en color rojo para el caso contrario). Se empleó como notación que las diferencias reportadas correspondían al contenido iónico de la fracción acuosa después del contacto (después de FF) menos la concentración de la línea base (antes de FF). Si el signo de la magnitud era positivo, la salmuera ganó iones luego del contacto con el crudo. Por otro lado, si el signo era negativo, la salmuera perdió iones al finalizar el ensayo.

Para la mayoría de los casos, se encontró exceso de iones transferidos desde el crudo B hasta la salmuera. Comúnmente, los metales y las sales están presentes en los crudos de yacimiento y, en este caso particular, el crudo utilizado en este estudio se produjo a partir de un yacimiento de arenisca de ambiente marino con cemento carbonático (Manrique et al., 2020). Por otro lado, la interfase crudo:salmuera se comporta como una membrana termodinámicamente estable, que permite el intercambio iónico por diferencial de concentración como ocurriría en un sistema osmótico.

Cabe la pena resaltar que, aunque la concentración de metales en el crudo es menor que en la salmuera (**Figura 1-1**), la fase oleosa presenta una mayor cantidad de solutos orgánicos e inorgánicos que potencialmente pueden transferirse a la salmuera, que se encuentra saturada en menor proporción. Dicha premisa fue corroborada con el incremento en conductividad y la disminución del pH observado en las fracciones acuosas colectadas y analizadas previamente.

Tabla 2-3: Composición iónica de las formulaciones salinas EA **1b-5b** y **7b-8b** antes y después del contacto con crudo B.

Ensayo EA Salmuera	Concentración Iones [ppm]				
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
2b antes FF	9727,20	0,00	87,60	5498,80	33135,47
2b después FF	11016,80	0,00	86,40	4860,40	32694,00
Diferencia	1289,60	0,00	-1,20	-638,40	-441,47
3b antes FF	8580,40	0,00	95,60	4732,00	29445,87
3b después FF	9711,60	0,00	80,80	4517,20	29245,40
Diferencia	1131,20	0,00	-14,80	-214,80	-200,47
4b antes FF	4882,40	0,00	40,60	2548,20	16061,72
4b después FF	5433,60	0,00	56,20	2792,40	16252,96
Diferencia	551,20	0,00	15,60	244,20	191,24
5b antes FF	369,24	0,00	0,00	278,22	3530,25
5b después FF	1157,22	0,00	10,56	590,46	3599,37
Diferencia	787,98	0,00	10,56	312,24	69,12
1b antes FF	41,36	2,91	0,80	6,24	111,87
1b después FF	50,29	3,58	1,63	8,37	135,70
Diferencia	8,93	0,67	0,83	2,13	23,83
7b antes FF	49,07	413,90	0,00	5,80	600,37
7b después FF	66,59	520,07	0,00	31,88	602,05
Diferencia	17,52	106,17	0,00	26,08	1,68
8b antes FF	48,98	0,00	0,00	271,34	701,98
8b después FF	65,19	0,00	0,00	309,30	691,87
Diferencia	16,22	0,00	0,00	37,97	-10,11

Por otro lado, se encontró pérdidas en la cantidad de iones calcio y cloruros presente en las salmueras **2b** y **3b** luego de que las mismas estuvieran en contacto con el crudo B (ver **Figura 2-13** y **Tabla 2-3**), lo que implicaría la transferencia significativa de Ca^{2+} y Cl^{-} desde la fase acuosa al crudo B. También se encontró el mismo comportamiento para los iones Mg^{2+} aunque en menor proporción (variaciones entre 1 y 15 ppm). En este orden de ideas, el esfuerzo requerido para llevar un determinado ion desde la salmuera, a través de la interfase, hasta el crudo pudo ser mucho mayor que en sentido contrario (desde la fase oleosa a la acuosa), sin embargo, ocurrió.

La disminución en la concentración de iones calcio en dichas salmueras, podría estar relacionada con la formación de emulsiones (directas) en el crudo, debido a que pequeñas micelas de agua dispersas en la fase oleosa, contendrían en su composición iones de la salmuera (en especial Ca^{2+}). Esto fue evidenciado al realizar BSW a las muestras de crudo colectadas en los ensayos de compatibilidad. Y se observó cualitativamente la separación de fracciones de agua (Ver **Figura 2-15**). La formación de emulsiones podría estar respaldada por el incremento relativo de la densidad en los crudos del ensayo EC **2b-5b** (0,873 g/mL en el crudo B deshidratado y 0,881 g/mL en el mismo crudo luego del ensayo), debido a que dicho parámetro aumentaría en función de un mayor contenido de masa (crudo más micelas de agua) a volumen constante (ver **Figura 2-16**).

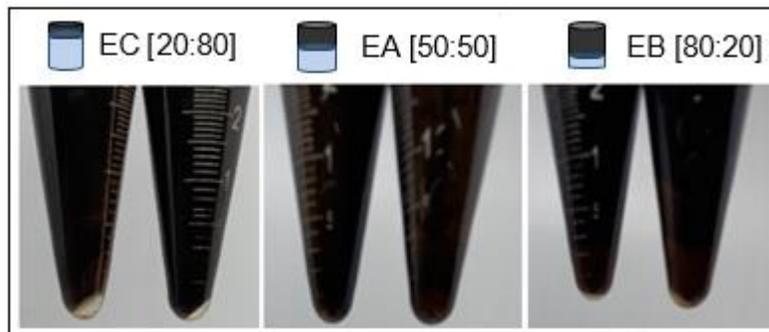


Figura 2-15: Fracciones de agua, obtenidas mediante BSW, de las fases oleosas colectadas en los ensayos EA, EB y EC.

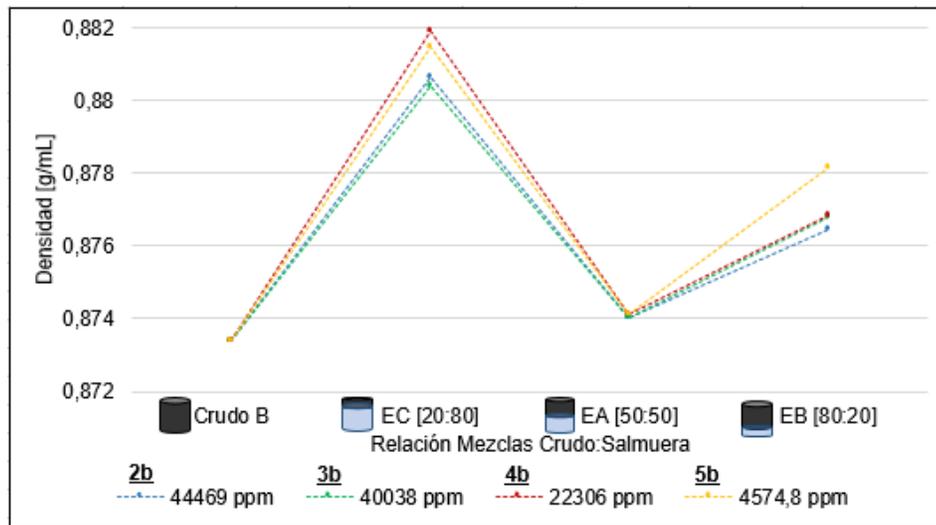


Figura 2-16: Curvas de densidad para los crudos empleados en los ensayos EA, EB y EC para las salmueras **2b-5b**.

Aun así, dicha cantidad de agua fue inferior al 1,33%p y podría no ser suficiente para contener concentraciones entre 200-600 ppm de calcio. Además, en los ensayos EA se observó menor cantidad de agua que la obtenida en EB (relación 80:20) y EC (relación 20:80), al igual que una densidad equivalente a la del crudo deshidratado, por tal motivo, la cantidad de salmuera en la mezcla no afectó de manera tendencial la densidad del crudo.

A pesar de que en este trabajo no fue posible elucidar cómo estaría disminuyendo la concentración de iones calcio en algunas salmueras (luego de la separación de fases), se propone un posible modelo en el cual la interfase del sistema se encuentra sobresaturada por iones calcio que interactúan electrostáticamente con los grupos carboxilatos presentes en el crudo y al realizar la separación de fases mediante decantación, parte del contenido de dichos iones se queda en el límite crudo-salmuera (ver **Figura 2-17**).

Esto estaría relacionado con el hecho de que las moléculas del medio acuoso se encuentran atraídas igualmente en cada dirección por las moléculas vecinas, lo que resulta en una fuerza neta igual o cercana a cero. Sin embargo, en sistemas multicomponente dicho equilibrio se ve afectado por variables como la solvatación y la estabilización de

cargas, lo que podría influenciar la forma en la que las moléculas se distribuyen en la interfase, por ende, es posible la acumulación del exceso relativo de iones calcio en el límite entre fluidos.

En el caso particular de estudio, el déficit de calcio ocurre en las salmueras de mayor salinidad **2b** y **3b** (44469 y 40038 ppm) por lo que es coherente que en la interfase haya un posible exceso de iones calcio en función de estabilizar una mayor cantidad de grupos polares ácidos (carga neta negativa) característico del crudo B (AN 0,95 mgKOH/g muestra).

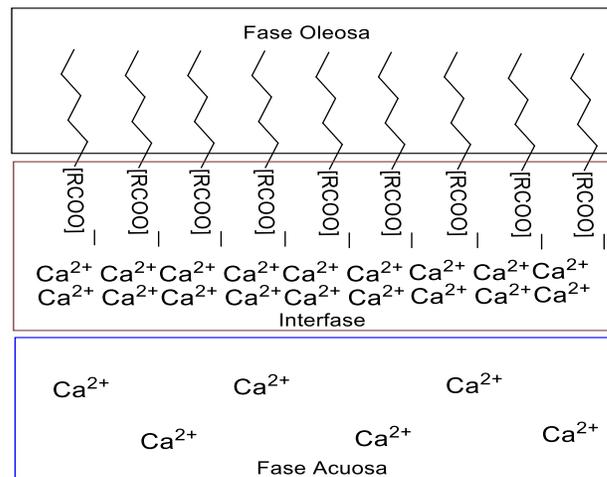


Figura 2-17: Modelo propuesto para la distribución de iones calcio en la interfase crudo B:salmueras.

En la **Figura 2-18** y **Figura 2-19** se consolidan las diferencias de concentración de iones sodio para todos los ensayos en que las salmueras estuvieron en contacto con el crudo B a diferentes proporciones (ensayos EA, EB y EC **1b-5b** y **7b-8b**). Como se ha mencionado hasta el momento, se evidenció a lo largo de todo el diseño experimental un incremento de iones sodio en las salmueras evaluadas. Dicho aumento parece seguir cierto grado de proporcionalidad con la cantidad de crudo empleada para los ensayos EA, EB y EC **2b-5b**.

Es decir, a medida que se empleó mayor cantidad de crudo se evidenció mayor concentración de Na^+ en el agua de formación **2b** y sus respectivas diluciones (**3b-5b**).

Los incrementos de concentración para el ensayo final EB (80:20 O:W) presentaron una distribución ascendente a medida que aumenta el grado de salinidad de las formulaciones, sugiriendo que a mayor grado de saturación de la interfase crudo:agua es posible facilitar la transferencia de iones sodio desde la fracción oleosa hasta la salmuera.

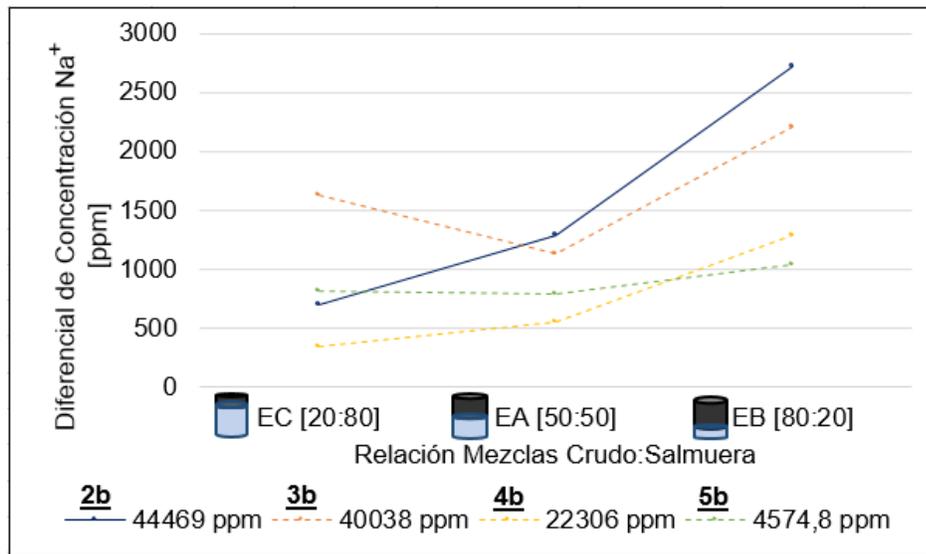


Figura 2-18: Diferencias de iones sodio obtenidas en los ensayos EA, EB y EC para las salmueras **2b-5b**.

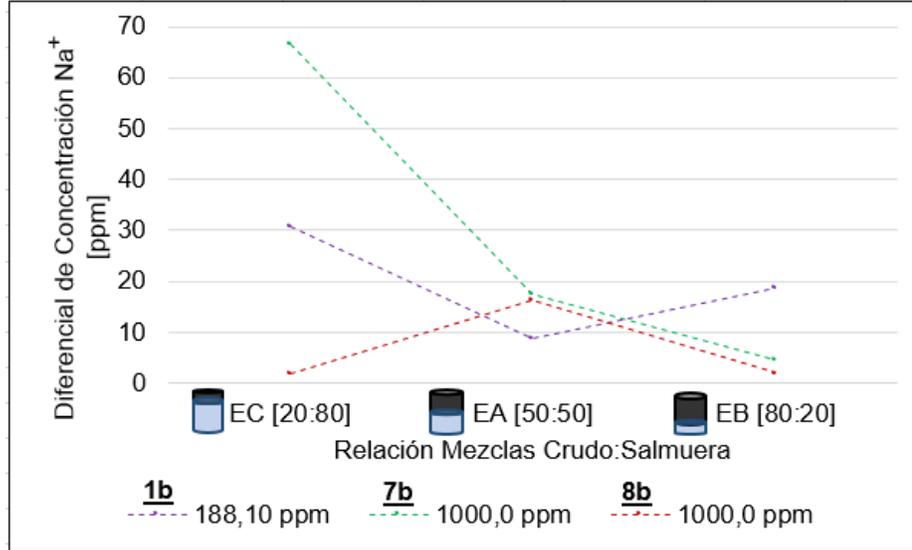


Figura 2-19: Diferencias de iones sodio obtenidas en los ensayos EA, EB y EC para las salmueras **1b** y **7b-8b**.

En el caso de todos los ensayos que evaluaban salmueras de baja salinidad (188,10-1000 ppm para **1b** y **7b-8b**, respectivamente) no se observó incrementos significativos de iones sodio ni tendencias en el comportamiento de las curvas al variar la cantidad de crudo (ver **Figura 2-19**). En este orden de ideas, se observa que aparentemente el grado de saturación del medio acuoso influye en el mecanismo por el cual ocurre la transferencia de iones Na^+ desde la fase oleosa hasta la salmuera. De tal manera que, al disminuir la salinidad de las formulaciones, en contacto con el crudo, disminuye la concentración de sodio transferida. En la **Figura 2-20** y **Figura 2-21** se consolidan las diferencias de concentración de iones calcio para todos los ensayos en que las salmueras estuvieron en contacto con el crudo B a diferentes proporciones (ensayos EA, EB y EC **1b-5b** y **7b-8b**).

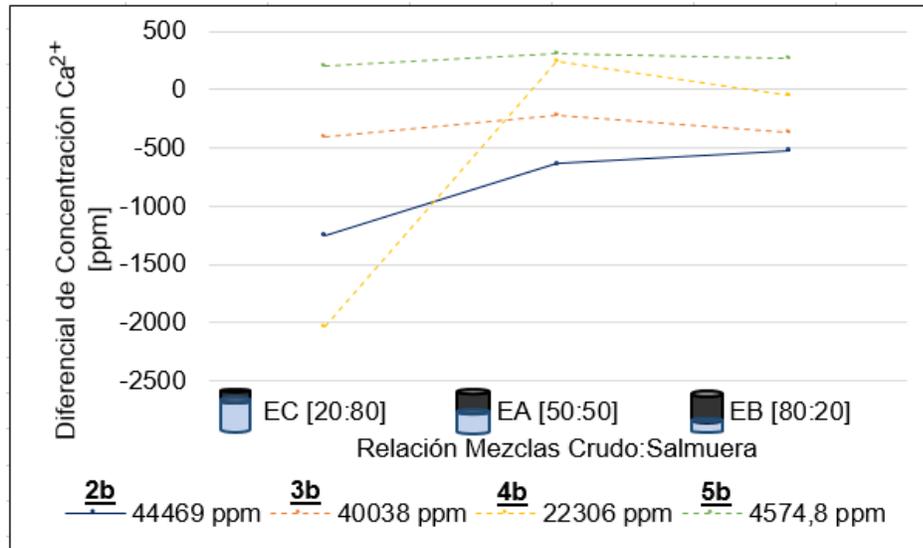


Figura 2-20: Diferencias de iones calcio obtenidas en los ensayos EA, EB y EC para las salmueras **2b-5b**.

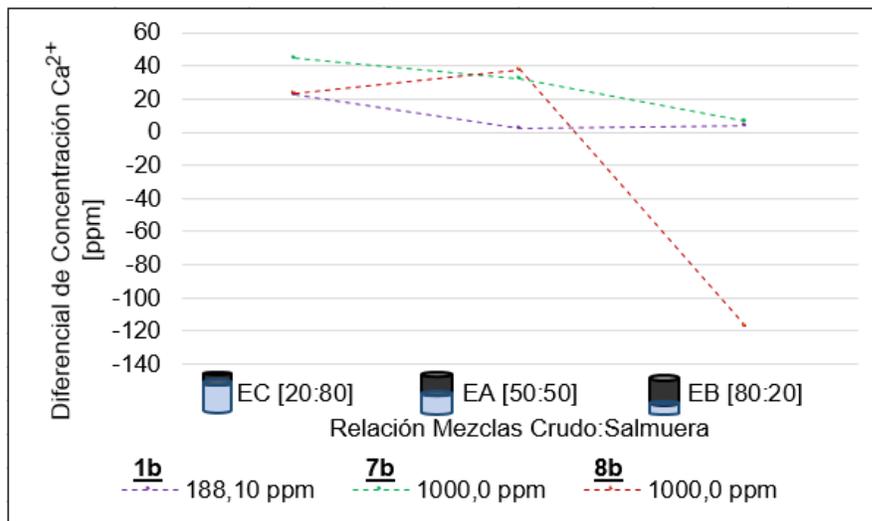


Figura 2-21: Diferencias de iones calcio obtenidas en los ensayos EA, EB y EC para las salmueras **1b** y **7b-8b**.

En la mayoría de los ensayos, se evidenció una disminución de la concentración de iones calcio en las salmueras evaluadas, debido a que la concentración final medida (finalizado

el periodo de contacto con el crudo B) era menor que la de las salmueras antes de los ensayos fluido-fluido (líneas base), por tal motivo se le asignó un signo negativo a la magnitud física.

En la **Figura 2-20** se observó que a medida que disminuía la cantidad de crudo en las compatibilidades (Ensayos C 20:80 O:W) aumentaba la diferencia de calcio, que estaría presente en la fase acuosa, y que presuntamente podía emulsionarse en la fase oleosa. También es posible que se acumulara en mayor grado en la interfase crudo:salmuera y fuese más difícil de separar por decantación de las fases.

Como se expuso anteriormente, el grado de saturación de las salmueras en la interfase O:W parece afectar la capacidad de transferencia de iones. En este caso, las mayores variaciones “negativas” de calcio se observan en las formulaciones de mayor salinidad (**2b-5b**). En contra parte, para el resto de salmueras (**1b** y **7b-8b**) no hay variaciones significativas de calcio (ver **Figura 2-21**).

En la sección **Anexo: Interacciones Fluido-Fluido en sistemas crudo:salmuera** se detallan los cambios iónicos presentes en los ensayos restantes EB y EC para todas las salmueras evaluadas (**1b-5b** y **7b-8b**).

Finalmente, se llevó a cabo la medición de las tensiones interfaciales de las fracciones individuales de crudo inmersas en las correspondientes salmueras a la misma temperatura de los ensayos de compatibilidad. Los sistemas se dejaron estabilizar durante 1 hora para alcanzar el equilibrio crudo:salmuera. Los resultados se muestran a continuación en la **Figura 2-22** y **Figura 2-23**.

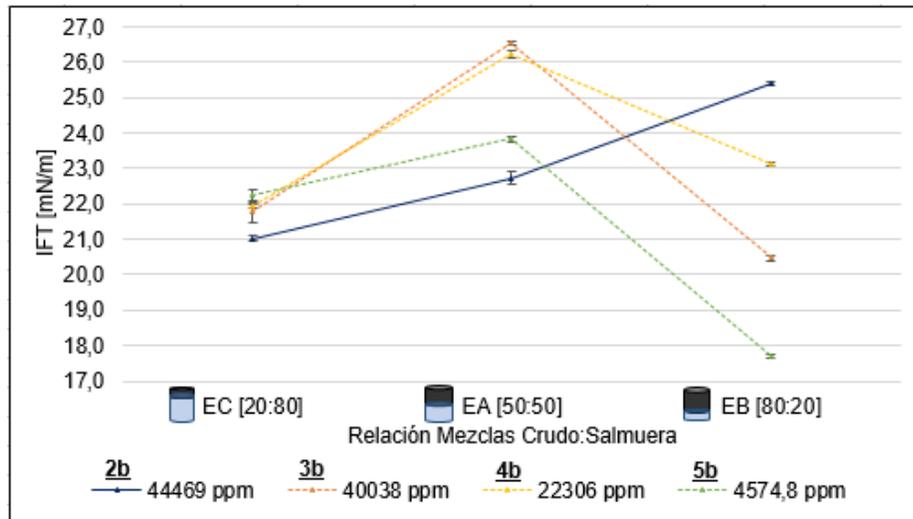


Figura 2-22: Comportamiento interfacial de las mezclas crudo B:salmueras **2b-5b** para todos los ensayos de la etapa I.

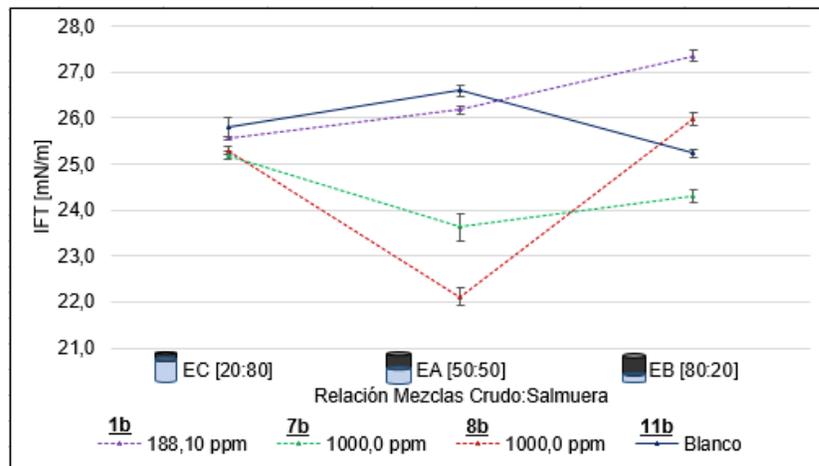


Figura 2-23: Comportamiento interfacial de las mezclas crudo B:salmueras **1b, 7b-8b** y **11b** para todos los ensayos de la etapa I.

Para el conjunto de diluciones de las salmuera **2b** (ver **Figura 2-22**) se observó un punto de inflexión en la relación 50:50 (EA). Es decir, la tensión incrementó conforme aumentó

la cantidad de crudo en el sistema, pero luego disminuyó cuando se aumentó la cantidad final de la fase oleosa (EB 80:20 crudo:salmuera).

Por otro lado, en el conjunto de salmueras de baja salinidad (ver **Figura 2-23**) no se encontró un comportamiento tendencial de las curvas, sin embargo y de manera general, es posible deducir que las tensiones en el estado final disminuyeron con respecto a las mezclas 20:80 del ensayo EC (las que presentaban menor cantidad de crudo) en todos los ensayos, a excepción de la salmuera **2b** y al agua de captación sintética **1b**, en las que las tensiones incrementaron constantemente.

Los resultados de IFT oscilaron en el intervalo entre 20-26 mN/m para las formulaciones **1b-5b** y **7b-8b** y **11b** y no se evidenció alteración significativa de dicha variable por efecto salino, debido a que las variaciones en las medidas no fueron superiores a 4 mN/m, a excepción de la dilución **5b** en la que la disminución de tensión llegó hasta 17,8 mN/m.

En este orden de ideas, dicha salmuera podría tener un efecto significativo en la alteración de las propiedades interfaciales del crudo y potencialmente contribuir a la obtención de crudo mediante procesos que involucren interacciones fluido-fluido.

2.5 Resultados FF para sistemas crudo B-salmueras 1c-17c

A continuación, se muestran los registros fotográficos de 2 sistemas crudo B:salmueras **1c** y **9c** evaluados en los ensayos de compatibilidad (relación 50:50). La evaluación se realizó a temperatura de yacimiento 68,3°C, en intervalos de tiempo de 24 horas hasta completar 3 días. Los registros fotográficos para las salmueras restantes se encuentran en la sección **Anexo: Interacciones Fluido-Fluido en sistemas crudo:salmuera.**

Se empleó la notación “FF” para hacer referencia al contacto Fluido-Fluido. De tal manera, que todos los fluidos tuvieron dos estados: el primero, “antes de FF” se empleó para denotar la línea base, es decir, que aún no habían entrado en contacto entre sí y el segundo, “después de FF” cuando terminó el periodo de contacto interfacial y se realizó la separación.

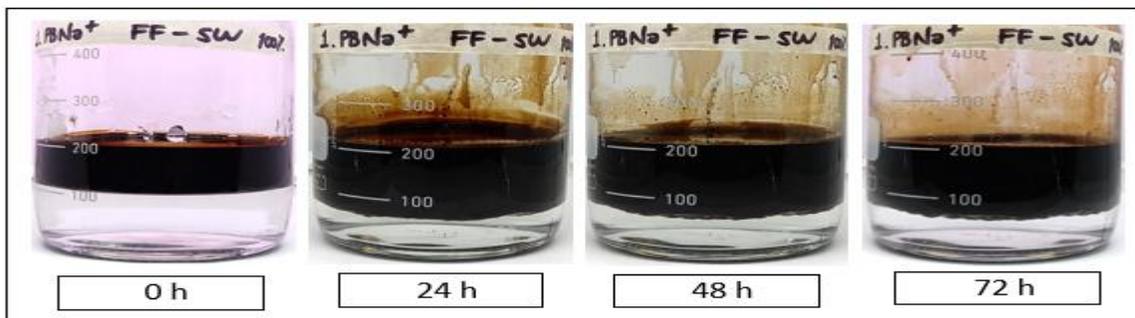


Figura 2-24: Registro fotográfico del ensayo EA de la etapa II. Relación 50:50 crudo B:salmuera 1c.

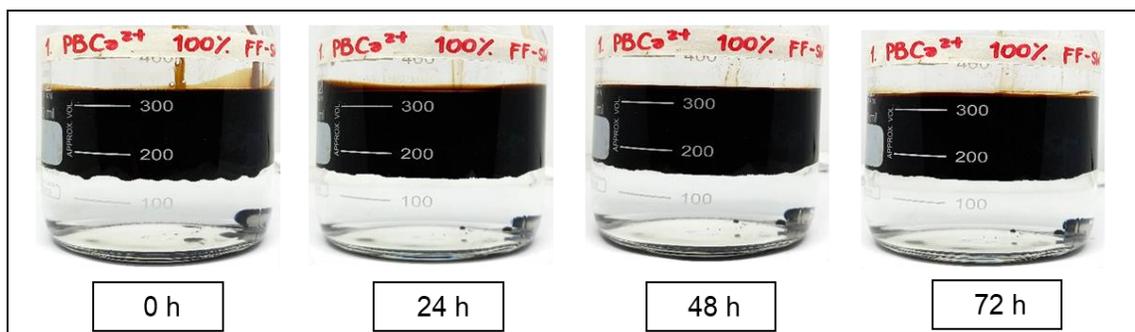


Figura 2-25: Registro fotográfico del ensayo EA de la etapa II. Relación 50:50 crudo B:salmuera 9c.

De los registros fotográficos (ver **Figura 2-24** y **Anexo: Interacciones Fluido-Fluido en sistemas crudo:salmuera**) fue posible observar que para los ensayos que involucraban las salmueras (contenido de iones sodio) 1c (52775 ppm), 5c (2700 ppm) y 17c (blanco), las interfaces fueron inestables durante el tiempo de evaluación, ya que no presentaban límites definidos. Cualitativamente se evidenció emulsificación de la fase oleosa, sin presencia de precipitados. La salmuera 6c (1010 ppm) también presentó emulsificación, aunque en menor grado que las formulaciones anteriores; a pesar de esto, la interfase fue observó más estable. Las salmueras restantes 2c-4c y 7c-8c tuvieron un comportamiento de alta compatibilidad entre fases.

También fue posible observar que para los ensayos que involucraban las salmueras con calcio (**9-16c**) no se encontró la formación de precipitados ni emulsificación de la fase oleosa (ver **Figura 2-25** y **Anexos**), los límites de la interfase crudo:salmuera se mantuvo definida y estable en todo el intervalo de tiempo evaluado (0-72h).

Para cada uno de los ensayos de compatibilidad se realizó la medición de pH antes y después del período de contacto con el crudo B a temperatura ambiente. Los ensayos se realizaron por triplicado y se determinó la desviación estándar (SD). En la **Tabla 2-4** y **Tabla 2-5** y en la **Figura 2-26** y **Figura 2-27** se muestran los datos previamente descritos.

Tabla 2-4: Variación de pH en las formulaciones de sodio (**1c-8c** y **17c**) antes y después de la interacción con el crudo B.

Salmuera	TDS [ppm]	Antes de la Interacción con Crudo (Línea Base)			Después de la Interacción con Crudo (FF 50:50)			Δ pH
		pH	T [°C]	SD	pH	T [°C]	SD	
		prom	prom		prom	prom		
1c	52775	5,50	22,0	0,02	4,62	20,8	0,01	0,88
2c	26460	5,54	22,0	0,01	4,39	20,6	0,01	1,15
3c	13200	5,56	20,1	0,01	4,55	21,3	0,02	1,01
4c	5410,0	5,71	20,3	0,09	4,58	22,1	0,05	1,13
5c	2700,0	5,75	20,0	0,03	5,12	21,1	0,03	0,63
6c	1010,0	5,82	20,1	0,05	5,10	21,0	0,03	0,72
7c	680,00	5,86	20,1	0,02	4,60	23,1	0,09	1,26
8c	200,00	5,87	20,3	0,07	4,73	22,6	0,03	1,14
17c	Blanco	6,33	20,4	0,08	5,04	22,0	0,03	1,28

9c	33405,0	5,82	19,6	0,01	4,87	19,5	0,02	0,95
10c	16752,0	5,74	19,6	0,02	5,60	19,7	0,02	0,14
11c	8355,5	6,32	19,5	0,06	5,67	19,8	0,03	0,65
12c	3427,3	6,24	19,8	0,05	6,04	19,8	0,01	0,19
13c	1709,9	6,51	19,7	0,02	5,97	19,8	0,03	0,55
14c	641,68	6,31	19,4	0,05	4,23	19,6	0,01	2,08
15c	430,31	6,15	19,1	0,03	4,28	19,8	0,01	1,87
16c	124,56	6,66	19,2	0,04	4,31	19,7	0,03	2,35
17c	Blanco	6,59	19,8	0,10	5,80	20,0	0,02	0,78

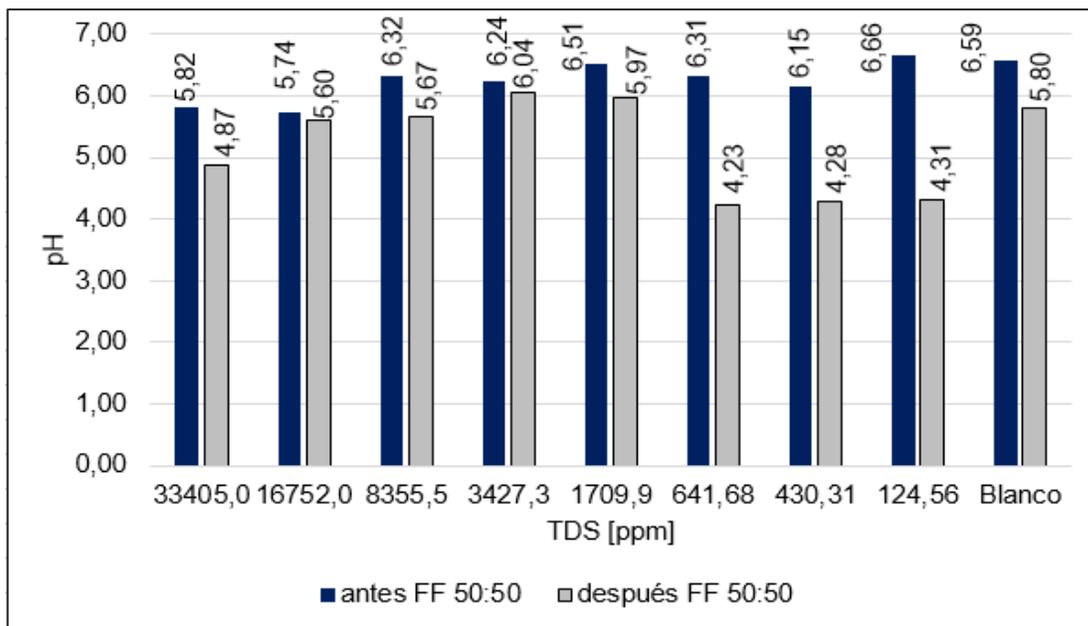


Figura 2-27: Comportamiento del pH en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones **9c-16c**.

En cuanto a las salmueras de calcio se registró un decrecimiento en el intervalo de pH de aproximadamente 1 unidad (4,23-6,04). La misma tendencia se observó para las salmueras de sodio **1c-8c**. Las formulaciones que presentaron la mayor disminución en el pH fueron **14c**, **15c** y **16c** con diferenciales de 2,08, 1,87 y 2,35 y unidades, respectivamente (ver **Figura 2-27** y **Tabla 2-5**). Es posible que dichas especies orgánicas

permitan estabilizar mejor la interfase crudo:salmuera, ya que el grado de compatibilidad entre fluidos fue mejor que el observado en los ensayos que incluían iones sodio.

Para todos los ensayos fluido-fluido se realizó la medición de conductividad antes y después del periodo de contacto con el crudo B a temperatura ambiente. Los ensayos se realizaron por triplicado y se determinó la desviación estándar (SD). En la **Tabla 2-6** y **Tabla 2-7**, y en la **Figura 2-28**, **Figura 2-29**, **Figura 2-30** y **Figura 2-31** se muestran los datos previamente descritos.

Tabla 2-6: Variación de conductividad en las formulaciones de sodio (**1c-8c** y **17c**) antes y después de la interacción con el crudo B.

Salmuera	TDS [ppm]	Antes de la Interacción con Crudo (Línea Base)			Después de la Interacción con Crudo (FF 50:50)			$\Delta \Omega$ [$\mu\text{S/cm}$]
		Ω [$\mu\text{S/cm}$] prom	T [$^{\circ}\text{C}$] prom	SD	Ω [$\mu\text{S/cm}$] prom	T [$^{\circ}\text{C}$] prom	SD	
1c	52775	74500,0	19,4	0,03	75100,0	21,6	0,06	600,00
2c	26460	40600,0	19,4	0,03	40800,0	21,7	0,06	200,00
3c	13200	21200,0	19,5	0,03	21300,0	21,7	0,06	100,00
4c	5410,0	9896,67	20,6	5,77	9976,67	21,2	5,77	80,000
5c	2700,0	5263,33	20,9	5,77	5316,67	21,3	5,77	53,333
6c	1010,0	2086,67	20,5	5,77	2273,33	20,8	5,77	186,67
7c	680,00	1414,00	21,1	1,00	1488,67	20,4	3,21	74,667
8c	200,00	456,670	21,4	1,15	683,000	21,4	1,00	226,33
17c	Blanco	2,06000	20,6	0,03	18,0500	21,6	0,06	15,983

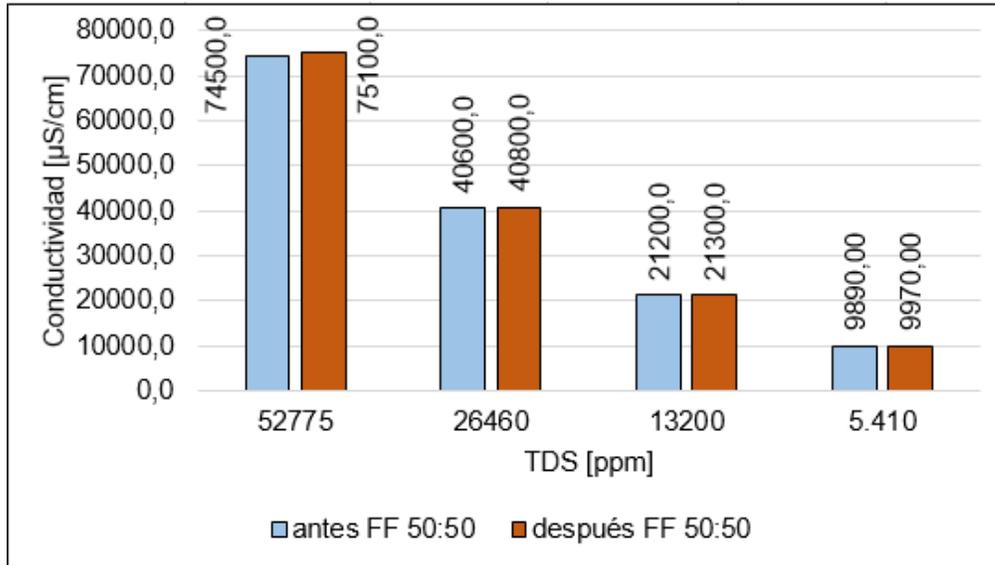


Figura 2-28: Comportamiento de la conductividad en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones **1c-4c**.

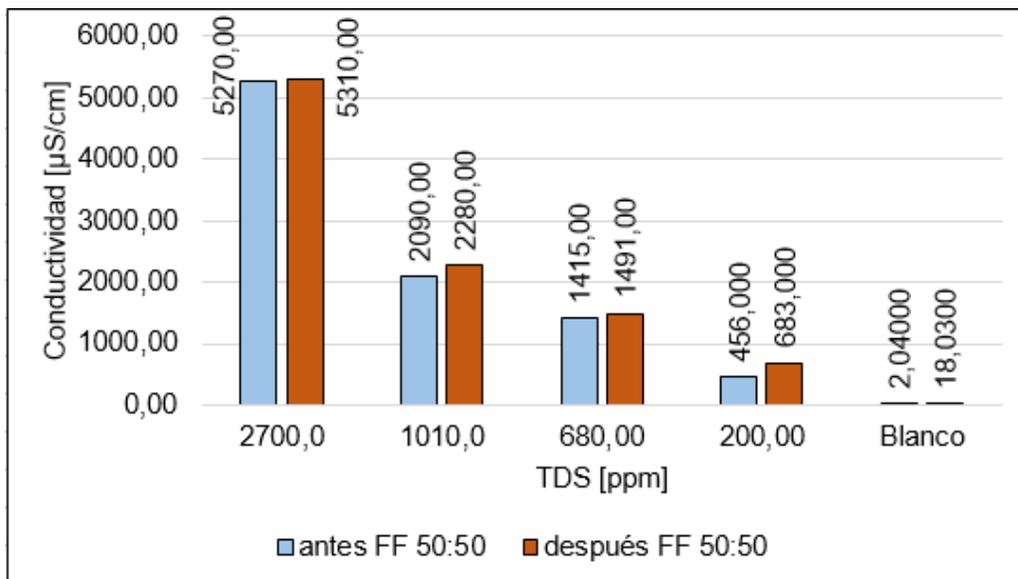


Figura 2-29: Comportamiento de la conductividad en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones **5c-8c**.

Tabla 2-7: Variación de conductividad en las formulaciones de sodio (**9c-17c**) antes y después de la interacción con el crudo B.

Salmuera	TDS [ppm]	Antes de la Interacción con Crudo (Línea Base)			Después de la Interacción con Crudo (FF 50:50)			$\Delta \Omega$ [$\mu\text{S/cm}$]
		Ω [$\mu\text{S/cm}$] prom	T [$^{\circ}\text{C}$] prom	SD	Ω [$\mu\text{S/cm}$] prom	T [$^{\circ}\text{C}$] prom	SD	
		9c	33405	46446,7	19,4	5,77	46503,3	
10c	16752	24846,7	19,2	5,77	24996,7	23,2	5,77	150,0
11c	8355,5	13953,3	19,3	5,77	14048,3	23,1	2,89	95,00
12c	3427,3	6383,33	19,2	5,77	6398,33	23,6	2,89	15,00
13c	1709,9	3413,33	19,3	5,77	3553,33	23,6	5,77	140,0
14c	641,68	1377,00	19,6	2,00	1458,33	23,3	3,79	81,33
15c	430,31	951,667	19,5	2,08	1007,00	23,3	2,65	55,33
16c	124,56	227,000	19,6	1,00	248,667	23,4	1,53	21,67
17c	Blanco	1,74000	19,6	0,01	25,4333	23,1	0,06	23,69

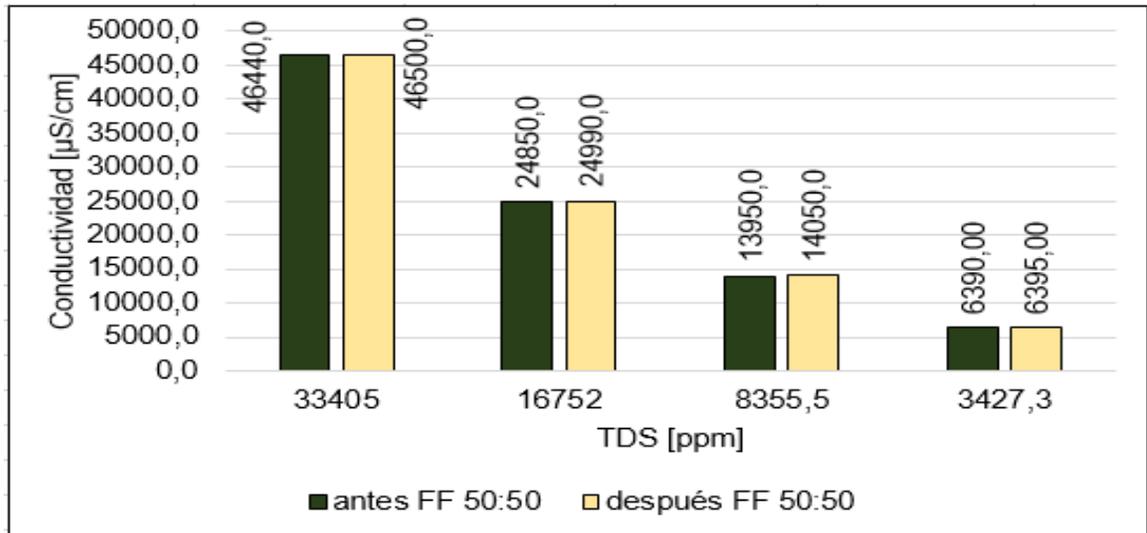


Figura 2-30: Comportamiento de la conductividad en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones **9c-12c**.

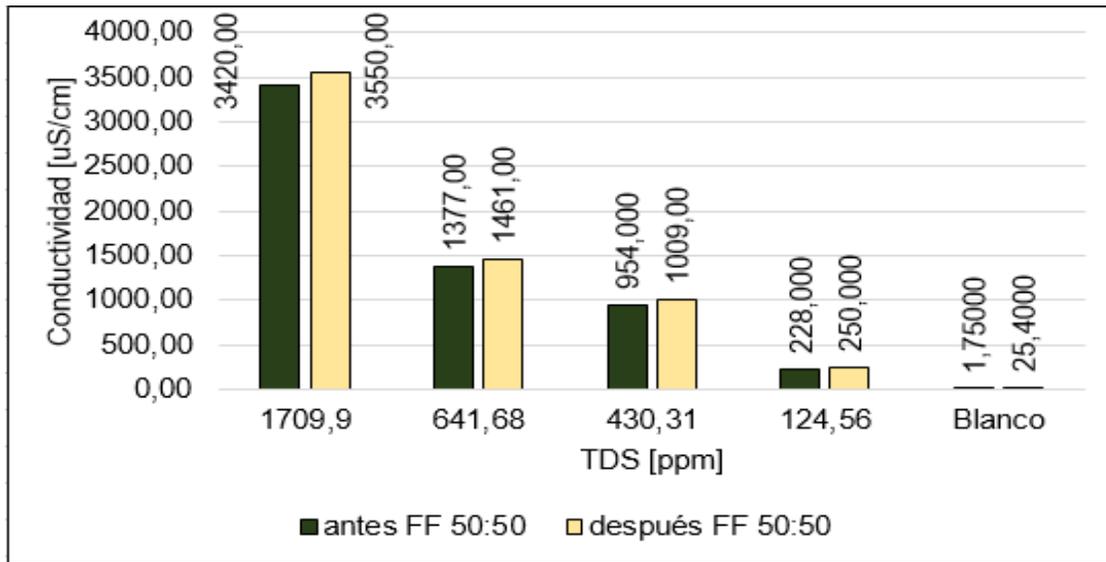


Figura 2-31: Comportamiento de la conductividad en función de la salinidad antes y después de los ensayos FF para las formulaciones **13c-17c**.

Se registró un incremento variable en el intervalo de conductividad (18,05-75100 uS/cm), sin tendencia aparente. Esto podría deberse a la transferencia de especies inorgánicas desde la fase oleosa a las salmueras, posiblemente cloruros y cationes mono y divalentes. Las formulaciones que presentaron un mayor incremento en la conductividad fueron **1c**, **2c**, **6c** y **8c** con diferenciales de 600, 200, 186 y 226 $\mu\text{S/cm}$, respectivamente.

También se encontró que en las salmueras **9c-16c** presentaron valores de conductividad que oscilaron entre 1,74 y 46447 $\mu\text{S/cm}$. Se observó un incremento en el intervalo de conductividad (25,43-46503 $\mu\text{S/cm}$), sin tendencia aparente. Las formulaciones que presentaron un mayor incremento en la conductividad fueron **10c**, **11c**, **13c** y **14c** con diferenciales de 150, 95, 140 y 81 $\mu\text{S/cm}$, respectivamente. Estos resultados son similares a los obtenidos en los ensayos que incluían salmueras con iones sodio, sin embargo, en estos últimos, las variaciones de conductividad fueron mayores.

Para todos los ensayos fluido-fluido (**1c-8c** y **17c**) se realizó la medición de IFT antes y después del período de contacto con el crudo B a temperatura de yacimiento (68,3°C). En la **Tabla 2-8** y **Figura 2-32** se muestran los datos previamente descritos.

Tabla 2-8: Variación de IFT en las formulaciones de sodio (**1c-8c** y **17c**) antes y después de la interacción con el crudo B.

Salmuera	TDS [ppm]	Antes de la Interacción con Crudo (Línea Base)		Después de la Interacción con Crudo (FF 50:50)	
		IFT [mN/m] a 68,3°C		IFT [mN/m] a 68,3°C	
			SD		SD
1c	52775	23,94	0,136	19,41	0,133
2c	26460	24,45	0,106	15,11	0,188
3c	13200	22,11	0,126	17,61	0,064
4c	5410,0	23,31	0,130	17,97	0,087
5c	2700,0	23,48	0,116	22,54	0,095
6c	1010,0	21,62	0,150	17,21	0,101
7c	680,00	14,76	0,193	19,93	0,070
8c	200,00	24,39	0,200	18,01	0,097
17c	Blanco	24,17	0,144	18,12	0,097

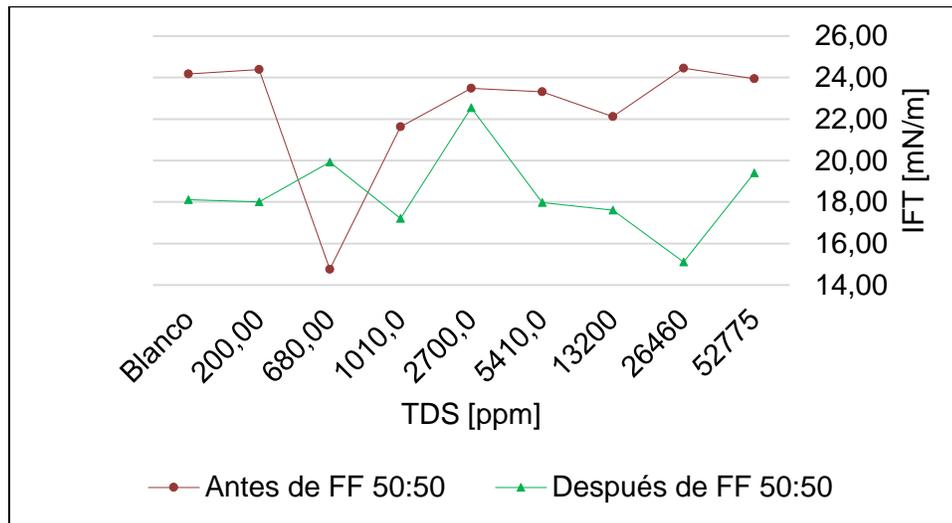


Figura 2-32: Comportamiento de IFT en función de la concentración antes y después de los ensayos FF para las formulaciones **1c-8c** y **17c**.

Para todos los ensayos fluido-fluido se realizó la medición de IFT a las fracciones oleosas antes y después del periodo de contacto con el crudo B a temperatura de yacimiento (68,3°C). En la **Tabla 2-9** y **Figura 2-33** se muestran los datos previamente descritos.

Tabla 2-9: Variación de IFT en las formulaciones de calcio (**9c-17c**) antes y después de la interacción con el crudo B.

Salmuera	TDS [ppm]	Antes de la Interacción con Crudo (Línea Base)		Después de la Interacción con Crudo (FF 50:50)	
		IFT [mN/m] a 68,3°C	SD	IFT [mN/m] a 68,3°C	SD
9c	33405	19,49	0,062	14,95	0,012
10c	16752	19,47	0,097	23,92	0,058
11c	8355,5	19,57	0,066	23,03	0,069
12c	3427,3	14,70	0,062	18,91	0,014
13c	1709,9	16,16	0,127	21,56	0,036
14c	641,68	18,72	0,074	18,25	0,078
15c	430,31	19,94	0,084	21,67	0,025
16c	124,56	18,22	0,067	22,54	0,065
17c	Blanco	20,06	0,068	23,55	0,125

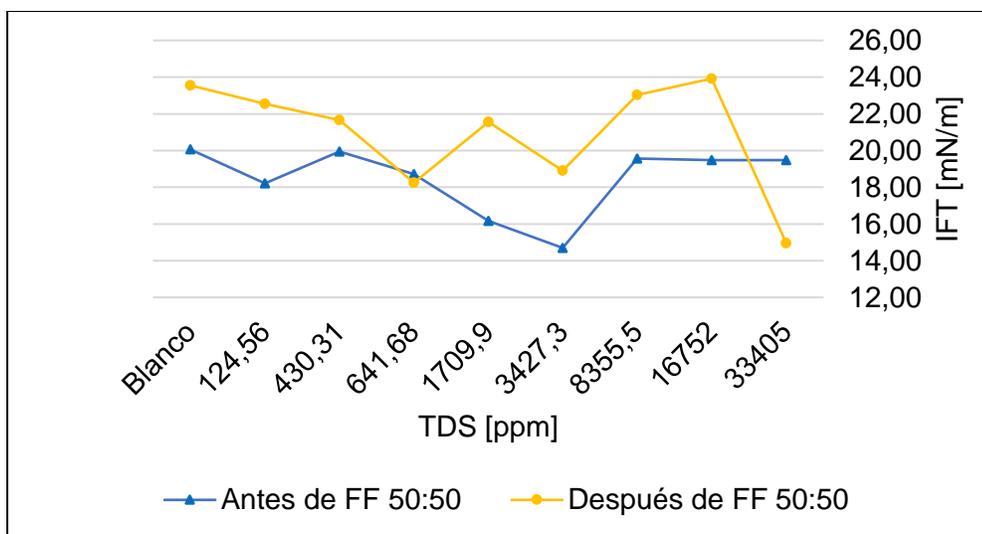


Figura 2-33: Comportamiento de IFT en función de la concentración antes y después de los ensayos FF para las formulaciones **9c-17c**.

Se realizó la determinación de la tensión interfacial en los sistemas crudo:formulación a 68,3°C y se empleó 2h como tiempo de estabilización (ver **Tabla 2-9** y **Figura 2-33**). La tensión interfacial, antes de la interacción con el crudo, osciló en intervalos de 16,6 y 20,06 mN/m sin cambios significativos al cambiar el grado de saturación iónico del medio, a excepción de la salmuera **9c** que logró disminuir la IFT hasta 14,70 mN/m. Luego de la interacción con la fase oleosa, se registró un incremento en la tensión interfacial para todos los sistemas. Los intervalos de medición estuvieron entre 18,25 y 23,55 mN/m. Los sistemas que registraron mayor variación fueron **10c**, **12c**, **13c** y **16c** con valores de 4,45, 4,21 5,40 y 4,32 dinas. En este nuevo escenario la formulación que presentó la mayor reducción de IFT fue **9c** (14,95 mN/m).

También se realizó el mismo ejercicio para las formulaciones con iones sodio (ver **Tabla 2-8** y **Figura 2-32**). La tensión interfacial, antes de la interacción con el crudo, osciló en intervalos de 21,6 y 24,4 mN/m sin cambios significativos al cambiar el grado de saturación iónico del medio, a excepción de la salmuera **7c** que logró disminuir la IFT hasta 14,76 mN/m. Luego de la interacción con la fase oleosa, se registró una disminución en la tensión interfacial para todos los sistemas. Los intervalos de medición estuvieron entre 17,21 y 22,54 mN/m. Los sistemas que registraron mayor variación fueron **1c**, **3c**, **4c**, **8c** y **17c** con

valores de 4,54, 4,50 5,33, 6,37 y 6,05 dinas. En este nuevo escenario la formulación que presentó la mayor reducción de IFT fue para **5c** (15,11 mN/m).

Para ambos ensayos de compatibilidad se observó que antes de la interacción con la fase oleosa, las menores tensiones reportadas correspondieron para las salmueras **12c** (salmuera de calcio 3427,3 ppm) y **7c** (salmuera de sodio 680 ppm). Luego de la interacción, las menores IFT medidas están asociadas a salmueras de mayor concentración como **9c** (salmuera de calcio 33405 ppm) y **2c** (salmuera de sodio 26460 ppm). Esto podría estar relacionado con la disponibilidad de compuestos orgánicos en la fase acuosa y la potencial capacidad de alterar el límite interfacial en esos determinados sistemas. Antes de la interacción las formulaciones de menor concentración facilitan la disolución de compuestos orgánicos a través de la interfase; pero al evolucionar el sistema, en el tiempo, (luego de 3 días al finalizar los ensayos de compatibilidad) se invierte aparentemente este orden, ya que ahora las formulaciones de mayor concentración son las que muestran un mejor comportamiento interfacial.

La alteración de dicho parámetro está relacionada con el grado de saturación de la interfase crudo-salmuera con iones sodio que desestabilizan el equilibrio termodinámico del sistema. Al solvatar las moléculas de agua cercanas al límite interfacial con iones (alta densidad de carga), es posible observar cambios en las interacciones dipolares y electrostáticas entre componentes del sistema, que disminuyan hasta cierto punto la tensión interfacial.

En este orden de ideas, las salmueras **12c** (salmuera de calcio 3427,3 ppm) y **7c** (salmuera de sodio 680 ppm) podrían tener un efecto significativo en la alteración de las propiedades interfaciales del crudo y potencialmente contribuir a la obtención de crudo mediante procesos que involucren interacciones fluido-fluido.

Para todos los ensayos de compatibilidad se realizó la cuantificación de iones inorgánicos a las fracciones acuosas antes del período de contacto con el crudo B. En la **Tabla 2-10** y **Tabla 2-11**, se muestran los datos previamente descritos.

Tabla 2-10: Variación del contenido de iones en las formulaciones de sodio (**1c-8c** y **17c**) antes y después de la interacción con el crudo B.

Salmuera	TDS [ppm]	Fuerza iónica	Antes de la Interacción con Crudo (Línea Base)		Después de la Interacción con Crudo (FF 50:50)	
			Na ⁺ [ppm]	Cl ⁻ [ppm]	Na ⁺ [ppm]	Cl ⁻ [ppm]
1c	52775	0,9030	17656,5	32373,8	18675,0	24372,8
2c	26460	0,4528	9106,20	15967,2	9064,20	13326,3
3c	13200	0,2259	4544,10	8439,15	4651,50	6736,50
4c	5410,0	0,0926	1905,53	3016,58	1755,30	2985,08
5c	2700,0	0,0462	1739,33	1659,15	873,038	1297,13
6c	1010,0	0,0173	380,794	641,419	362,044	488,456
7c	680,00	0,0116	253,100	437,925	225,775	344,900
8c	200,00	0,0026	49,7130	101,838	51,1913	80,8175
17c	Blanco	0,0000	0,00000	0,00000	7,33500	1,51700

Tabla 2-11: Variación del contenido de iones en las formulaciones de calcio (**9c-17c**) antes y después de la interacción con el crudo B.

Salmuera	TDS [ppm]	Fuerza iónica	Antes de la Interacción con Crudo (Línea Base)		Después de la Interacción con Crudo (FF 50:50)	
			Ca ²⁺ [ppm]	Cl ⁻ [ppm]	Ca ²⁺ [ppm]	Cl ⁻ [ppm]
9c	33405	0,9030	10791,9	24091,2	11000,4	24704,4
10c	16752	0,4528	5428,20	12662,6	5379,45	11635,1
11c	8355,5	0,2259	2769,08	6365,40	2522,78	6576,83
12c	3427,3	0,0926	1129,73	2574,28	1104,53	2294,80
13c	1709,9	0,0462	511,23	1410,78	542,625	1128,83

<u>14c</u>	641,68	0,0173	200,205	472,645	190,340	420,140
<u>15c</u>	430,31	0,0116	136,719	336,814	127,787	345,343
<u>16c</u>	124,56	0,0026	28,4360	72,834	28,2830	57,8910
<u>17c</u>	Blanco	0,0000	0,00000	7,09400	0,00000	0,98900

Para la identificación y cuantificación de componentes iónicos del sistema, se empleó la técnica de electroforesis capilar, y permitió hacer seguimiento de las especies involucradas en algunos cambios macroscópicos de los sistemas crudo-salmuera como, por ejemplo, la formación de emulsiones.

El comportamiento de los iones (**Tabla 2-10**) sodio en las formulaciones mostró un incremento en su concentración, únicamente en las 3 formulaciones de mayor concentración luego del periodo de contacto con la fase oleosa. Esto concuerda con las variaciones en conductividad expuestas anteriormente, sin embargo, como se encontró disminución en la concentración de Na⁺ en el resto de ensayos. No fue posible identificar mediante electroforesis capilar la presencia de moléculas orgánicas disueltas en las fracciones acuosas para corroborar esta hipótesis.

Por otro lado, se encontró déficit de iones sodio y cloruros en las salmueras de menor concentración (5410 hasta 0 ppm) por lo que es coherente que en la interfase haya un posible exceso de iones sodio en función de estabilizar una determinada cantidad de grupos polares ácidos (carga neta negativa) característico del crudo B (AN 0,95 mgKOH/g muestra).

La disminución en la concentración de sodio y cloruros en dichas salmueras, podría estar relacionada con la formación de emulsiones (directas) en el crudo, debido a que pequeñas micelas de agua dispersas en la fase oleosa, contendrían en su composición iones de la salmuera.

En cuanto al comportamiento de los iones calcio (ver **Tabla 2-11**) en las formulaciones mostró un incremento en su concentración, únicamente en 2 formulaciones luego del período de contacto con la fase oleosa. En las salmueras **9c** y **13c** se encontró una variación de 108 y 31 ppm de iones calcio al finalizar los ensayos de compatibilidad. Esto concuerda con las variaciones en conductividad expuestas anteriormente, sin embargo,

como se encontró disminución en la concentración de Ca^{2+} en el resto de ensayos (mayor reducción de concentración para **11c** con 246 ppm), las especies orgánicas también estarían involucradas en los incrementos de conductividad, incluso si se encuentran a nivel de trazas. No fue posible identificar mediante electroforesis capilar la presencia de moléculas orgánicas de bajo peso molecular disueltas en las fracciones acuosas para corroborar esta hipótesis.

Por otro lado, también se encontró pérdidas en la cantidad de iones cloruros presentes en todas las salmueras luego de que las mismas estuvieran en contacto con el crudo B (a excepción de **9c**, **11c** y **15c**). De manera análoga a lo planteado en el análisis del comportamiento iónico de las salmueras con sodio, la transferencia significativa de Cl^{-1} y Ca^{2+} desde la fase acuosa al crudo sería poco probable debido a que el crudo presenta una mayor viscosidad y concentración relativa de solutos. En este orden de ideas, el esfuerzo requerido para llevar un determinado ion desde la salmuera, a través de la interfase, hasta el crudo sería mucho mayor que en sentido contrario (desde la fase oleosa a la acuosa).

La disminución en la concentración de calcio y cloruros en dichas salmueras, podría estar relacionada con la formación de emulsiones (*water in oil*) en el crudo, debido a que pequeñas micelas de agua dispersas en la fase oleosa, contendrían en su composición iones de la salmuera. La formación de emulsiones podría estar respaldada por el incremento relativo de la densidad en las fracciones de crudos (**14c-16c**), debido a que dicho parámetro aumentaría en función de un mayor contenido de masa (crudo más micelas de agua) a volumen constante.

Para todos los ensayos de compatibilidad se realizó la cuantificación de ácidos orgánicos C1-C5 (Electroforesis Capilar) en las fracciones acuosas luego del periodo de contacto con el crudo B. En la **Tabla 2-12**, **Tabla 2-13**, **Figura 2-34** y **Figura 2-35** se muestran los datos previamente descritos.

Tabla 2-12: Contenido de ácidos orgánicos en las formulaciones de sodio (**1c-8c**) antes y después de la interacción con el crudo B.

Salmuera	TDS [ppm]	Fuerza Iónica	Contenido de ácidos orgánicos [ppm]				
			Ácido Fórmico	Ácido Acético	Ácido Propiónico	Ácido Butírico	Ácido Valérico
1c	52775	0,9030	1,49	1,48	1,26	<0,86	<1,10
1c	52775	0,4528	0,75	2,77	1,52	<0,86	<1,10
2c	26460	0,2259	0,84	3,37	2,08	<0,86	<1,10
3c	13200	0,0926	0,73	2,64	2,21	<0,86	<1,10
4c	5410,0	0,0462	<0,36	<0,65	1,93	<0,86	<1,10
5c	2700,0	0,0173	<0,36	<0,65	1,84	<0,86	<1,10
6c	1010,0	0,0116	<0,36	<0,65	2,66	<0,86	<1,10
7c	680,00	0,0026	<0,36	<0,65	2,09	<0,86	<1,10
8c	200,00	0,0000	<0,36	<0,65	1,68	<0,86	<1,10

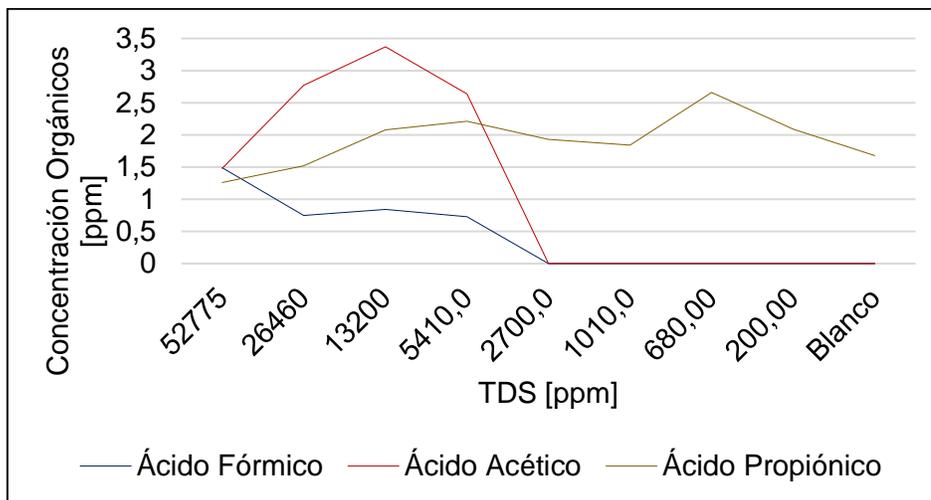
**Figura 2-34:** Contenido de ácidos orgánicos en función de TDS antes y después de los ensayos FF para las formulaciones de sodio **1c-8c** y **17c**.

Tabla 2-13: Contenido de ácidos orgánicos en las formulaciones de calcio (**9c-17c**) antes y después de la interacción con el crudo B.

Salmuera	TDS [ppm]	Fuerza Iónica	Contenido de ácidos orgánicos [ppm]				
			Ácido Fórmico	Ácido Acético	Ácido Propiónico	Ácido Butírico	Ácido Valérico
9c	33405	0,9030	2,16	1,43	1,98	<0,86	<1,10
10c	16752	0,4528	1,03	1,68	2,20	<0,86	<1,10
11c	8355,5	0,2259	0,36	1,63	2,60	<0,86	<1,10
12c	3427,3	0,0926	0,94	1,48	2,15	<0,86	<1,10
13c	1709,9	0,0462	1,02	<0,65	1,98	<0,86	<1,10
14c	641,68	0,0173	2,20	9,22	4,88	<0,86	<1,10
15c	430,31	0,0116	1,98	8,30	4,85	<0,86	<1,10
16c	124,56	0,0026	0,36	8,01	5,58	<0,86	<1,10
17c	Blanco	0,0000	0,77	0,82	2,53	<0,86	<1,10

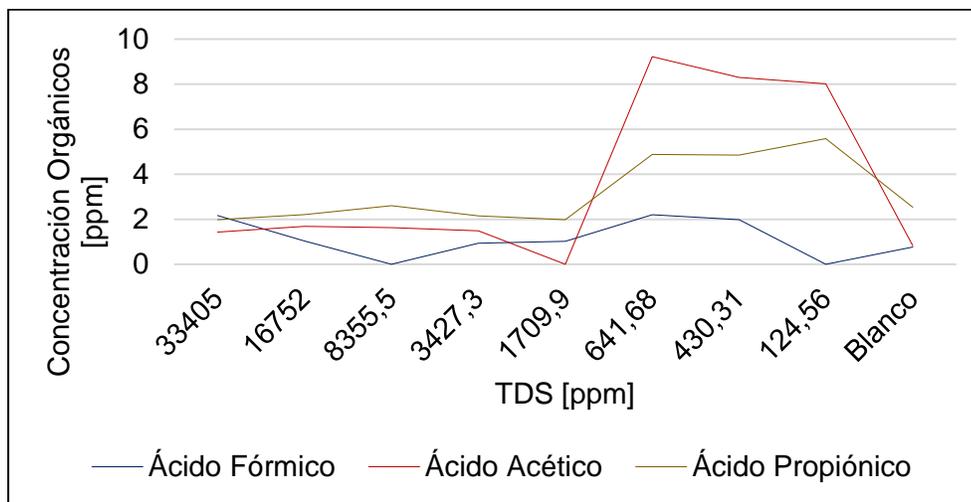


Figura 2-35: Contenido de ácidos orgánicos en función de TDS antes y después de los ensayos FF para las formulaciones de calcio **9c-17c**.

Finalmente, en la determinación de ácidos orgánicos C1-C5 mediante cromatografía iónica fue posible identificar que los iones sodio, en mayores concentraciones (**1c-4c**) favorecieron la disolución de ácidos C1-C3 en intervalos de 0,5 a 3,5 ppm aproximadamente (ver **Tabla 2-12** y **Figura 2-34**). Mientras que los iones calcio, en menores concentraciones (**14c-17c**), favorecieron la disolución de ácidos C1-C3 en intervalos de 1,0 a 9,0 ppm aproximadamente (ver **Tabla 2-13** y **Figura 2-35**). También se mostró un comportamiento favorable a concentraciones más altas de iones calcio (**9c-12c**) en donde se encontró concentraciones de los mismos ácidos orgánicos entre 1,0 y 3,0 ppm. No fue posible determinar el contenido de ácidos butírico y valérico en ninguna de las fracciones acuosas **1-17c**, debido a que se encontraban por debajo del límite de detección del método analítico.

Para el sistema interfacial crudo:salmuera (**1c-8c** y **17c**), en el que se evaluó únicamente iones de sodio, es posible inferir que la disminución de IFT (hasta 15,10 mN/m a 68,3°C), luego de la interacción con el crudo (ver **Figura 2-32**), podría corresponder al efecto de los ácidos orgánicos C1-C3 disueltos en la formulación **2c** (26460 ppm).

Para el sistema interfacial crudo:salmuera (**9-16c**), en el que se evaluó únicamente iones de calcio, es posible inferir que la disminución de IFT (hasta 18,21 mN/m a 68,3°C), luego de la interacción con el crudo (ver **Figura 2-33**), podría corresponder al efecto de los ácidos orgánicos C1-C3 disueltos en la formulación **14c**. También se encontró disminución de IFT en las formulaciones **12c** y **9c**, con valores de 16,74 y 12,47 mN/m respectivamente. Dicho efecto también podría estar asociado al efecto de los mismos ácidos orgánicos que, en menor concentración, aún pueden modificar la estabilidad interfacial del sistema.

Para las fracciones oleosas, colectadas luego de los ensayos fluido-fluido **1c** y **17c**, se realizaron micrografías de coloides. También se realizó el mismo ejercicio para el crudo PB13 antes de la interacción con las formulaciones salinas. En la **Figura 2-36**, **Figura 2-37** y **Figura 2-38** se muestran los respectivos registros.

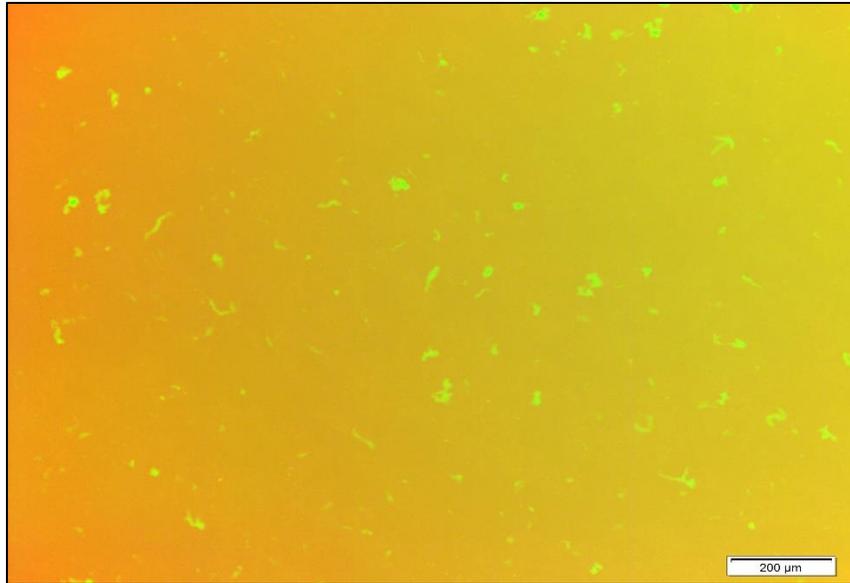


Figura 2-36: Micrografía a escala de 200 μm para el crudo B antes de la interacción Fluido-Fluido.

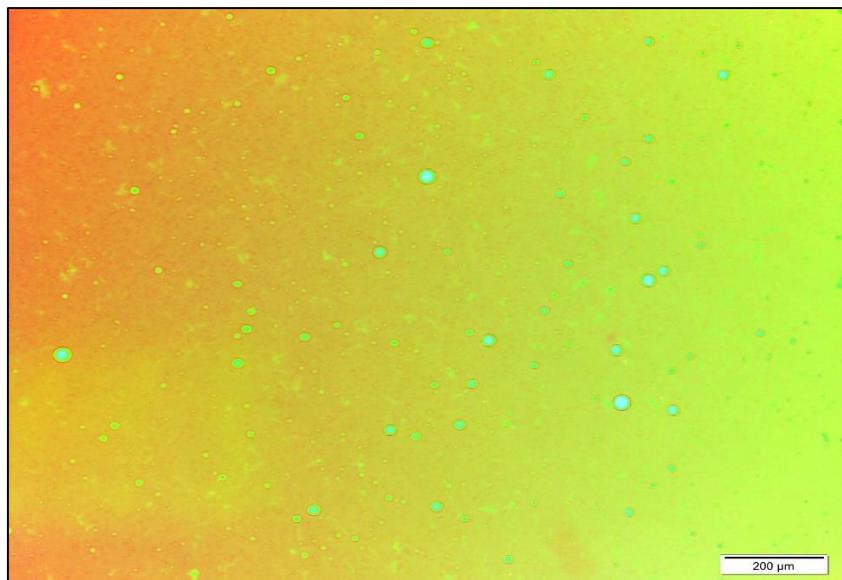


Figura 2-37: Micrografía a escala de 200 μm para el crudo B después de la interacción Fluido-Fluido con 1c.

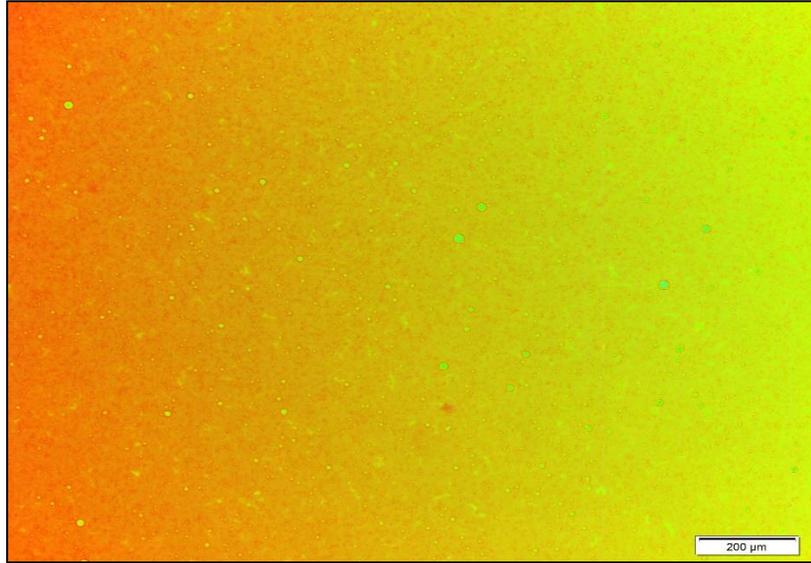


Figura 2-38: Micrografía a escala de 200 µm para el crudo B después de la interacción Fluido-Fluido con **17c**.

Con el fin de identificar el grado de emulsificación directa en las fracciones oleosas colectadas en los ensayos **1c-8c** y **17c** se realizó un análisis cualitativo de coloides al microscopio para las muestras de crudo que estuvieron en contacto con **1c** y **17c**, las cuales mostraron un comportamiento irregular de estabilidad en los ensayos fluido-fluido. Fue empleado como blanco el crudo B antes de la interacción con las formulaciones.

En la **Figura 2-36** se observa la micrografía a escala de 200 µm para el crudo B deshidratado y filtrado (antes de FF 50:50), en la cual no se identifica la presencia de gotas de agua dispersas. Sin embargo, se encontró contornos irregulares correspondientes a posibles aglomerados parafínicos del crudo y/o material particulado.

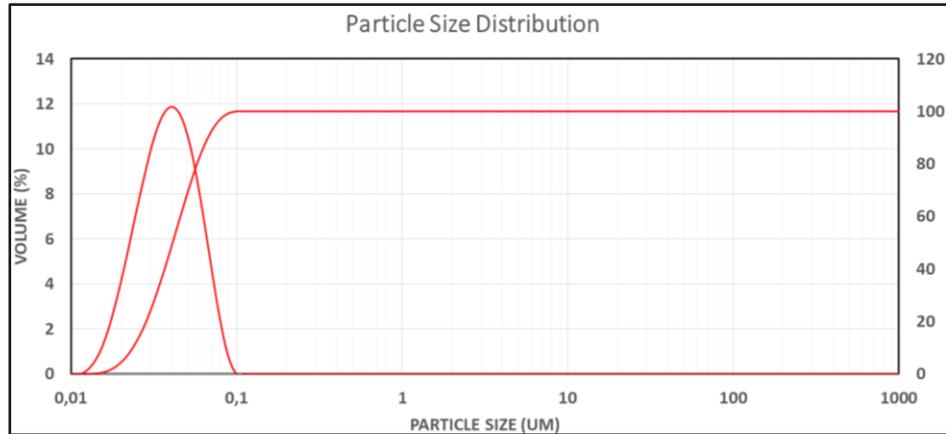


Figura 2-39: Distribución de tamaño de gota para la emulsión (*water in oil*) crudo B:blanco **17c**.

En la **Figura 2-38** y **Figura 2-39** se observó que la distribución del 50% de la muestra analizada, presentan un tamaño de 0,041 micras. Dicha distribución indica que el comportamiento es monomodal en el intervalo de 0,01-0,1 μm . Se pudo concluir que el tamaño promedio de la medición de la gota oscila en valores por debajo de 0,0435 micras.

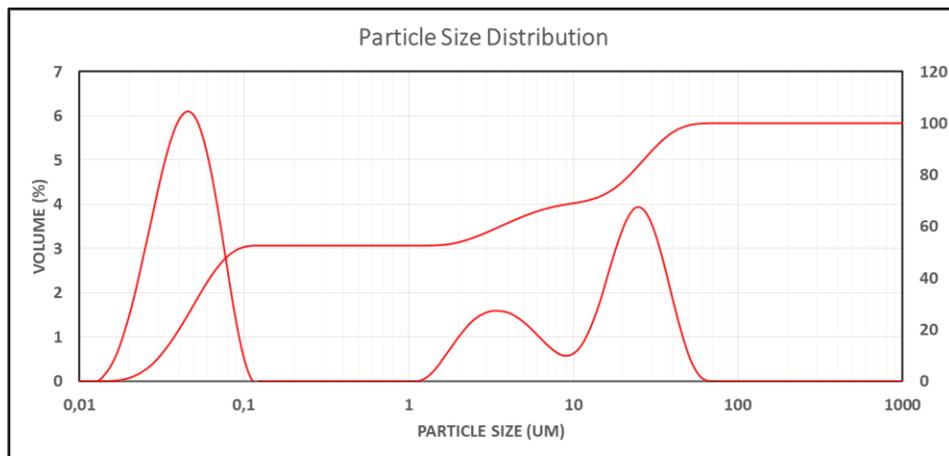


Figura 2-40: Distribución de tamaño de gota para la emulsión (*water in oil*) crudo B:salmuera **1c**.

En la **Figura 2-37** y **Figura 2-40** se observó que la distribución del 50% de la muestra analizada, presentan un tamaño de 0,0858 micras. Dicha distribución indica que el comportamiento es multimodal y polidisperso, el cual presenta 3 picos. Uno de ellos con tamaños de gota predominantes en el intervalo de 0,01-0,1 μm . Los dos restantes con rangos entre 1-10 y 10-60 micras. Se pudo concluir que el tamaño promedio de la medición de la gota oscila en valores por debajo de 9,13 micras.

En este orden de ideas, fue posible comprobar que sí se formaron emulsiones en los ensayos **1c** y **17c** al entrar en contacto el crudo con las fracciones acuosas y que la interacción interfacial no solo ocurre a nivel químico, con el intercambio iónico, sino que también a nivel físico con la formación de dispersiones directas de las salmueras en la fase oleosa. La distribución del tamaño de gota en ambos ensayos, expuso que el alto contenido salino de la salmuera **1c** permitió la coalescencia de gotas de mayor tamaño y cantidad que cuando se empleó agua desionizada (**17c**).

2.6 Conclusiones Parciales

Para los sistemas crudo A:salmueras **2a-23a** (salmueras individuales de iones mono y divalentes, provenientes de sales de cloruros y sulfatos), no se observó variaciones significativas de IFT en el intervalo de concentración comprendido entre 1000 y 5000 ppm. En este orden de ideas, los sistemas iónicos mono y divalentes provenientes de ambos tipos de sales (cloruros y sulfatos) no mostraron alteración de las propiedades interfaciales. En promedio la tensión medida fue de 32 mN/m.

- Sistemas crudo B:salmueras **1b-5b**, **7b-8b** y **11b** (diluciones del agua de formación B y enriquecimiento de iones para el agua de captación C)

En todos los ensayos de compatibilidad en que se evaluaron diferentes proporciones crudo-salmuera (20:80, 50:50 y 80:20), se observó cualitativamente que no hubo emulsiones, turbidez ni precipitación de solutos a las 24h.

Se encontró una relación tendencial entre decremento de pH a medida que incrementaba la cantidad de crudo presente en las todas mezclas del diseño experimental (EA, EB, EC **1-5b**, **7b-8b** y **11b**). Dicho comportamiento del sistema podría estar asociado a la transferencia de componentes polares del crudo, como los iones carboxilatos que estarían en la capacidad de acidificar el medio acuoso.

Se encontró una relación tendencial entre incremento de conductividad a medida que incrementaba la cantidad de crudo presente en las todas mezclas del diseño experimental (EA, EB, EC **1-5b**, **7b-8b** y **11b**). Dicho comportamiento del sistema podría estar asociado a la transferencia de iones mono y divalentes inorgánicos desde la fase oleosa a las salmueras, por lo tanto, el incremento de dichos electrolitos en el medio acuoso podría verse reflejado en el incremento de conductividad.

A nivel interfacial, fue posible determinar que no hubo variaciones significativas, en magnitud, al modificar la cantidad de crudo presente en las mezclas evaluadas. Sin embargo, la dilución **5b** mostró una disminución representativa de 6 mN/m aproximadamente, que podría estar relacionada con la capacidad de alterar la interfase de la muestra y favorecer el desplazamiento del crudo.

Las interacciones Fluido-Fluido muestran intercambio de iones en ambas direcciones de la interfase crudo-salmuera, lo que podría explicar alteraciones de pH y conductividad en la fase acuosa y variaciones de densidad y formación de posibles emulsiones en la fase oleosa. Esto podría explicar el comportamiento de la humectabilidad desde un enfoque interfacial, sin embargo, aún falta información para predecir las condiciones favorables del sistema COBR.

- Sistemas crudo B:salmueras **1c-17c** (salmueras individuales de sodio y calcio)

La distribución del 50% de la muestra de crudo B empleada en el ensayo FF con agua desionizada (**17c**), presentan un tamaño de 0,041 micras. Dicha distribución indica que el comportamiento es monomodal en el intervalo de 0,01-0,1 μm . Se pudo concluir que el tamaño promedio de la medición de la gota oscila en valores por debajo de 0,0435 micras.

Dicha evidencia, podría justificar incrementos en el diferencial de presión en los ensayos de desplazamiento que serán descritos en el siguiente capítulo.

La distribución del 50% de la muestra de crudo B empleada en el ensayo FF con **1c** presentan un tamaño de 0,0858 micras. Dicha distribución indica que el comportamiento es multimodal y polidisperso, el cual presenta 3 picos. Uno de ellos con tamaños de gota predominantes en el intervalo de 0,01-0,1 μm . Los dos restantes con rangos entre 1-10 y 10-60 micras. Se pudo concluir que el tamaño promedio de la medición de la gota oscila en valores por debajo de 9,13 micras. Dicha evidencia, podría justificar incrementos en el diferencial de presión en los ensayos de desplazamiento que serán descritos en el siguiente capítulo.

Fue posible comprobar que sí se formaron emulsiones en los ensayos **1c** y **17c** al entrar en contacto el crudo con las fracciones acuosas y que la interacción interfacial no solo ocurre a nivel químico, con el intercambio iónico, sino que también a nivel físico con la formación de dispersiones directas de las salmueras en la fase oleosa. La distribución del tamaño de gota en ambos ensayos, expuso que el alto contenido salino de la salmuera **1c** permitió la coalescencia de gotas de mayor tamaño y cantidad que cuando se empleó agua desionizada (**17c**).

Fue posible identificar que los iones sodio, en mayores concentraciones (**1c-4c**), favorecieron la disolución de ácidos C1-C3 en intervalos de 0,5 a 3,5 ppm aproximadamente. Mientras que los iones calcio, en menores concentraciones (**14c-17c**), favorecieron la disolución de ácidos C1-C3 en intervalos de 1,0 a 9,0 ppm aproximadamente. También se mostró un comportamiento favorable a concentraciones más altas de iones calcio (**9c-12c**), en donde se encontró concentraciones de los mismos ácidos orgánicos entre 1,0 y 3,0 ppm.

Para el sistema interfacial crudo:salmuera (**1c-8c** y **17c**), en el que se evaluó únicamente iones de sodio, fue posible inferir que la disminución de IFT (hasta 15,10 mN/m a 68,3°C),

luego de la interacción con el crudo, podría corresponder al efecto de los ácidos orgánicos C1-C3 disueltos en la formulación **2c**.

Para el sistema interfacial crudo:salmuera (**9c-16c**), en el que se evaluó únicamente iones de calcio, es posible inferir que la disminución de IFT (hasta 18,21 mN/m a 68,3°C), luego de la interacción con el crudo, podría corresponder al efecto de los ácidos orgánicos C1-C3 disueltos en la formulación **14c**. También se encontró disminución de IFT en las formulaciones **12c** y **9c**, con valores de 16,74 y 12,47 mN/m respectivamente. Dicho efecto también podría estar asociado al efecto de los mismos ácidos orgánicos que, en menor concentración, aún pueden modificar la estabilidad interfacial del sistema.

Los ensayos fluido-fluido mostraron cualitativamente la presencia de emulsiones para los sistemas que contenían las formulaciones **1c**, **5c** y **17c**. No fue posible observar estabilidad en dichas interfases en el periodo de evaluación ($t=3d$ y $T=68,3^{\circ}C$) y no se evidenció formación de precipitados.

Se evidenció un incremento en los valores de pH y conductividad luego de los ensayos de compatibilidad. Dichas variaciones podrían deberse a la transferencia de especies orgánicas e iones monovalentes inorgánicos desde la fase oleosa hasta las salmueras.

A nivel interfacial, fue posible determinar que no hubo variaciones significativas, en magnitud, al modificar la salinidad de las mezclas (salmueras con sodio). Sin embargo, la dilución **7c** (680 ppm) mostró una disminución representativa de IFT, hasta alcanzar un valor de 15,83 mN/m, que podría estar relacionada con la capacidad de alterar la interfase del sistema y favorecer el desplazamiento del crudo.

El seguimiento iónico, mediante la técnica de electroforesis capilar, permitió identificar disminución de iones cloruros en todas las formulaciones después del contacto con el crudo. El mismo comportamiento se observó para los cationes Na^{+} en las formulaciones **4c-8c** y **17c**. Este hecho estaría relacionado con la formación de emulsiones y el incremento de densidad de carga en el límite interfacial que, potencialmente, podría disminuir la concentración de iones libres en el medio salino.

Los ensayos fluido-fluido, con iones calcio, mostraron estabilidad en dichas interfaces durante todo el periodo de evaluación ($t=3d$ y $T=68,3^{\circ}C$) y no se evidenció cualitativamente la formación de precipitados ni emulsiones.

Se evidenció un decremento en los valores de pH en las salmueras con calcio, luego de los ensayos de compatibilidad. Dichas variaciones podrían deberse a la transferencia de especies orgánicas de tipo carboxilatos desde la fase oleosa hasta las salmueras, generando acidificación del medio.

Se encontró un aumento en los valores de conductividad en las salmueras con calcio, luego de los ensayos de compatibilidad. Dichas variaciones podrían deberse a la transferencia de iones inorgánicos y/u orgánicos desde la fase oleosa hasta las salmueras.

A nivel interfacial, fue posible determinar que no hubo variaciones significativas, en magnitud, al modificar la salinidad de las mezclas (salmueras con calcio). Sin embargo, la dilución **12c** (3427,3 ppm) mostró una disminución representativa de IFT, hasta alcanzar un valor de 15,83 mN/m, que podría estar relacionada con la capacidad de alterar la interfase del sistema y favorecer el desplazamiento del crudo.

El seguimiento iónico, mediante la técnica de electroforesis capilar, permitió identificar disminución de iones cloruros en casi todas las formulaciones después del contacto con el crudo. El mismo comportamiento se observó para los cationes Ca^{2+} en las formulaciones **10c-12c** y **14c-17c**. Este hecho estaría relacionado con la formación de emulsiones y el incremento de densidad de carga en el límite interfacial que, potencialmente, podría disminuir la concentración de iones libres en el medio salino.

3. Ensayos de eficiencia de desplazamiento

A pesar de que la geoquímica entre el agua y el crudo ha sido objeto de estudio en diferentes áreas de la industria, pocos trabajos han tratado de incorporarla dentro del recobro químico, y en particular dentro del recobro mediante *ABC WF* (Raphaug et al., 2010). Debido a la composición del crudo durante los procesos de *ABC WF*, ha sido observado no solo un aumento de especies orgánicas especialmente del tipo $C_xH_yO_2$ en las aguas de producción, sino también una variación en la humectabilidad de la superficie de la roca.

Los resultados reportados también han demostrado que la alteración de la humectabilidad como mecanismo LSW es diferente para las rocas carbonatadas y las areniscas, por lo que se debe tener en cuenta el tipo de roca que se utiliza. Si bien se han caracterizado las interacciones fluido-roca de los carbonatos encontrando, por ejemplo, que los cationes divalentes alteran la humectabilidad de la roca y que los compuestos carboxílicos se eliminan fácilmente, en las areniscas, tema principal de este trabajo, el material orgánico se adsorbe de manera diferente en los minerales arcillosos, lo que hace que sus interacciones fluido-roca sean más complicadas (Nasralla et al., 2018; Rashid et al., 2015; Strand et al., 2016; Tabrizy et al., 2011). En las areniscas, las arcillas actúan como intercambiadores de cationes debido a que las cargas negativas permanentes deben ser balanceadas por los cationes en la fase acuosa, los cationes tienen diferentes afinidades hacia la superficie, siendo el H^+ el de mayor afinidad, incluso a pH superiores a 7 (Tang & Morrow, 1999). Cuando se altera el equilibrio químico, debido a la inyección de una salmuera con concentraciones de cationes más bajas que en el FW, se produce una desorción de cationes y los H^+ del medio acuoso se adsorben en las arcillas. Las variaciones en el pH causadas por esta adsorción de H^+ pueden afectar las condiciones de humectación de la roca al cambiarla a un estado menos húmedo al crudo, lo que puede provocar una mayor recuperación de petróleo.

Los estudios en arenisca han demostrado que, contrariamente a lo que se pensaba inicialmente, la movilidad del petróleo residual de los sistemas débilmente humectables por agua era mayor que la de los sistemas fuertemente humectables por agua. Se encontró que en las evaluaciones de areniscas las interacciones fluido:fluido son tan importantes como las interacciones roca:fluido, por lo que dependen en gran medida del tipo y la concentración de la solución de salmuera inyectada (Isah et al., 2022; Mokhtari et al., 2019). Aunque la comprensión de los mecanismos de alteración de la humectabilidad es incompleta, las mejoras en la comprensión general de las propiedades humectantes han sido el resultado de la evaluación de iones monovalentes y divalentes en concentraciones inferiores a las de las aguas de formación del campo a intervenir (Yang et al., 2016).

RezaeiDoust et al. revisó una lista de condiciones necesarias para observar los efectos de la baja salinidad (RezaeiDoust et al., 2009). Algunas consideraciones iniciales fueron que las arcillas debían estar presentes en el medio poroso y que el tipo de arcillas podría afectar el efecto de baja salinidad en mayor o menor grado, el petróleo crudo debía contener componentes polares y estar presente la FW inicial con cationes divalentes en su composición. También informaron que cuando se inyecta salmuera de baja salinidad, el pH del agua efluente generalmente aumenta, en muchos casos no más de 1 unidad de pH, lo que hace que el agua se vuelva ligeramente básica (RezaeiDoust et al., 2011). Austad et al. indicaron que la adsorción balanceada sobre los minerales arcillosos de material orgánico, cationes activos y protones en areniscas, a pH alrededor de 5, se altera cuando se inyecta una salmuera con una concentración más baja (Austad et al., 2010). La pérdida de este equilibrio químico provocó la desorción de cationes, el Ca^{2+} puede ser sustituido por H^+ o Na^+ , lo que aumentó el pH cerca de la interfase agua y arcilla.

Valocchi et al. evaluaron el efecto de baja salinidad cuando se inyectó una salmuera con las mismas cantidades de Mg^{2+} y Ca^{2+} , como en la salmuera de formación (Valocchi et al., 1981). Se encontró que sus concentraciones en los efluentes eran más bajas en comparación con las inyectadas, lo que indicó que el Mg^{2+} y Ca^{2+} fueron fuertemente adsorbidos hasta que la matriz de la roca se saturó por completo. Al-Saedi et al. investigó el papel de los cationes divalentes Mg^{2+} y Ca^{2+} en el agua de formación en la respuesta al desplazamiento a través del núcleo con salmueras de baja salinidad utilizando núcleos de Berea (Al-Saedi & Flori, 2019). Llegaron a la conclusión de que los cationes divalentes

influyen en la humectabilidad inicial del núcleo, el Mg^{2+} es más efectivo que el Ca^{2+} incluso en concentraciones altas y son esenciales para la recuperación de petróleo. Kakati y Sangwai estudiaron el efecto de las sales monovalentes y divalentes en la tensión interfacial e informaron que salmueras que contienen sales monovalentes son más adecuadas para yacimientos de crudo con más sales alifáticas y las salmueras de baja salinidad que contienen sales divalentes son más adecuadas para yacimientos que contienen más hidrocarburos aromáticos (Kakati & Sangwai, 2017). Más tarde en 2019, Kakati et al. evaluó las eficiencias de recuperación de petróleo usando empaques de arena de sílice y agua de mar y fracciones diluidas y encontró un valor de pH más alto cuando se usó una inyección de agua de baja salinidad, en comparación con el efluente producido durante el desplazamiento con agua de mar de alta salinidad (Kakati et al., 2020). También informó que la inyección de agua de mar al 25 % puede mejorar la recuperación de crudo en comparación con la inyección de agua de mar de alta salinidad, donde no se observó una mejora significativa.

Xie et al. intentaron comprender la importancia de las arcillas con carga base en los reservorios de arenisca y descubrió que el efecto de baja salinidad puede tener lugar sin un aumento del pH (al Maskari et al., 2019; Yu et al., 2019). Los resultados indicaron que la doble capa eléctrica fue al menos uno de los mecanismos para producir un efecto de baja salinidad. Yu et al. estudiaron el efecto de la migración de finos en el desplazamiento a través del núcleo y diseñaron experimentos donde este mecanismo era el único que permanecía activo. Cuando se utilizaron núcleos de Berea y salmueras de NaCl de 40000 a 0 ppm, la inyección de agua de baja salinidad condujo a la movilización de una alta concentración de finos, principalmente caolinita, en algunos casos 500 veces mayor que la inyección de agua de alta salinidad.

Haagh et al. evaluaron el ángulo de contacto de gotas, con diferente concentración de Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , sobre superficies de moscovita y sílice amorfa (Haagh et al., 2017). Encontraron variaciones del ángulo de contacto de hasta 60° después de la eliminación de cationes divalentes y concluyeron que la salinidad de la salmuera tenía una fuerte influencia en la humectabilidad del sistema roca:salmuera:crudo en presencia de componentes ácidos del petróleo. Hua et al. informaron que el ion calcio Ca^{2+} actuó como un puente entre los sitios cargados negativamente en la superficie de la roca y los grupos polares cargados negativamente en los componentes ácidos disociados en el crudo (Hua

et al., 2016). Esta interacción provocó una retención del crudo en la superficie oponiéndose a la desorción. La reducción de la salinidad de la salmuera inyectada mediante la reducción de la concentración de Ca^{2+} provocó una mayor fuerza repulsiva debido a la ausencia de cationes divalentes que actúan como puente en la interfase. Cuando se evaluó la menor salinidad de la salmuera de NaCl, también se observó una mejora en la recuperación de crudo atribuida a la expansión de la doble capa eléctrica.

Aghaeifar et al. evaluaron el efecto de altas concentraciones de salmueras inyectadas, con alta concentración de Ca^{2+} , a altas temperaturas sobre areniscas (Aghaeifar et al., 2015). Los efectos de EOR se observaron a altas temperaturas solo cuando la concentración de salmuera se redujo a 23000 ppm, un 12% de la salinidad de FW, e indicaron que el aumento de temperatura en yacimientos con FW de alta concentración disminuyó la adsorción de componentes orgánicos polares en minerales arcillosos (Aghaeifar et al., 2018).

3.1 Sección Experimental

Para determinar la acción de los diferentes iones empleados en los ensayos fluido:fluido, presentados en capítulos anteriores, sobre sistemas complejos crudo:roca:salmuera se propusieron cuatro etapas de evaluación vía desplazamientos, que involucraron diferentes composiciones y concentraciones iónicas en las salmueras inyectadas.

Se emplearon plugs de rocas A y B como superficie modelo de mineral debido a su alto contenido de SiO_2 , el principal mineral formador de rocas para los yacimientos de areniscas colombianas, cuya caracterización mineralógica fue presentada en la **subsección 1.1**. y sus propiedades petrofísicas se presentan en la tabla 3-1. Se prepararon aguas de formación *FWA* - *FWB* sintéticas (Tabla 1-4) y se emplearon según fue requerido durante la saturación del núcleo para evaluar el comportamiento e interacciones entre las rocas y las salmueras. La composición de los crudos A y B empleados se presentó en la tabla 1-3.

Tabla 3-1: Propiedades petrofísicas de las rocas A y B empleadas en los desplazamientos.

Propiedad	Roca A				
	LB	E1	E2	E3	E4
Profundidad (pies)	Berea	Berea	Berea	Berea	Berea
Longitud (cm)	6,938	6,749	7,134	6,773	7,11
Diámetro (cm)	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84
Presión de confinamiento (psi)	800	800	800	800	800
Volumen poroso (cm ³)	17,194	16,69	17,241	16,517	17,435
Porosidad (%)	21,6	21,6	21,1	21,1	21,4
Permeabilidad Klinkenberg (mD)	547	557	476	510	533

Propiedad	Roca B (formación de interés)				
	E5	E6	E7	E8	E9
Profundidad (pies)	8210,6	8211,9	8212,1	8212,3	5030,3
Longitud (cm)	5,995	5,84	5,719	5,602	4,87
Diámetro (cm)	3,794	3,795	3,821	3,802	3,628
Presión de confinamiento (psi)	1200	1200	1200	1200	1600
Volumen poroso (cm ³)	15,577	15,179	14,776	14,316	11,158
Porosidad (%)	23,7	23,7	23,3	23,1	23,7

11C Evaluación de la interacción fluido – fluido y fluido - roca en procesos de inyección de agua de salinidad modificada (IASM) y su impacto en la recuperación de aceite en sistemas de areniscas

Permeabilidad al aire (mD)	763	786	1088	1002	840
Permeabilidad Klinkenberg (mD)	701	687	968	913	716
Roca B (formación de interés)					
Propiedad	E10	E11	E12	E13	E14
Profundidad (pies)	8210,6	8211,9	8212,3	8212,1	8211,9
Longitud (cm)	5,977	5,855	5,586	5,745	5,830
Diámetro (cm)	3,787	3,810	3,799	3,808	3,807
Presión de confinamiento (psi)	1200	1200	1200	1200	1200
Volumen poroso (cm ³)	15,67	15,149	15,589	14,972	15,247
Porosidad (%)	23,3	22,7	24,7	22,9	23
Permeabilidad al aire (mD)	787	740	934	1304	898
Permeabilidad Klinkenberg (mD)	559	652	809	868	585

Para las pruebas de eficiencia de desplazamiento (Fig. 3-1), se inyectaron alrededor de seis volúmenes porosos (VP) del *FW* sintética A o B según el caso para obtener la permeabilidad absoluta del sistema hasta la saturación de crudo irreducible antes de la restauración de la muestra de roca con crudo. Luego se inyectó crudo para restaurar la roca y encontrar la permeabilidad efectiva del crudo (K_{oe}) a la saturación de agua irreducible (S_{wir}). Posteriormente, se inyectó *FW* para obtener la eficiencia de desplazamiento. Cuando terminó la producción de crudo y la caída de presión se mantuvo

estable nuevamente, se obtuvo la permeabilidad efectiva del agua a la saturación de crudo residual ($K_{we} @ S_{or}$).

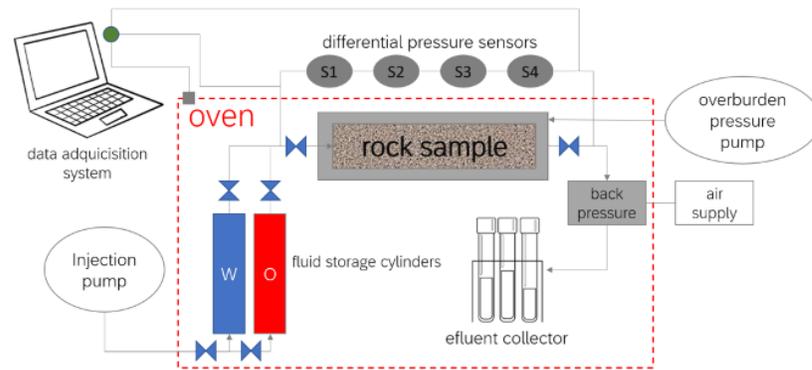


Figura 3-1: Esquema del equipo de desplazamiento empleado

A continuación, se restauró el sistema con la fase oleosa y se determinó la eficiencia de desplazamiento con una de las salmueras seleccionadas mientras se recogían los efluentes. El mismo protocolo se siguió para evaluar las demás salmueras según el ensayo, comenzando con la inyección de *FW* seguido de crudo. El objetivo principal de inyectar *FW* antes de restaurar el núcleo con crudo fue desplazar la salmuera de baja salinidad que puede generar cambios en las presiones diferenciales al usar el mismo tapón de núcleo, según lo informado por Maya et al. (2020). La figura 3-2 resume la secuencia de inyección seguida en el primer protocolo experimental.

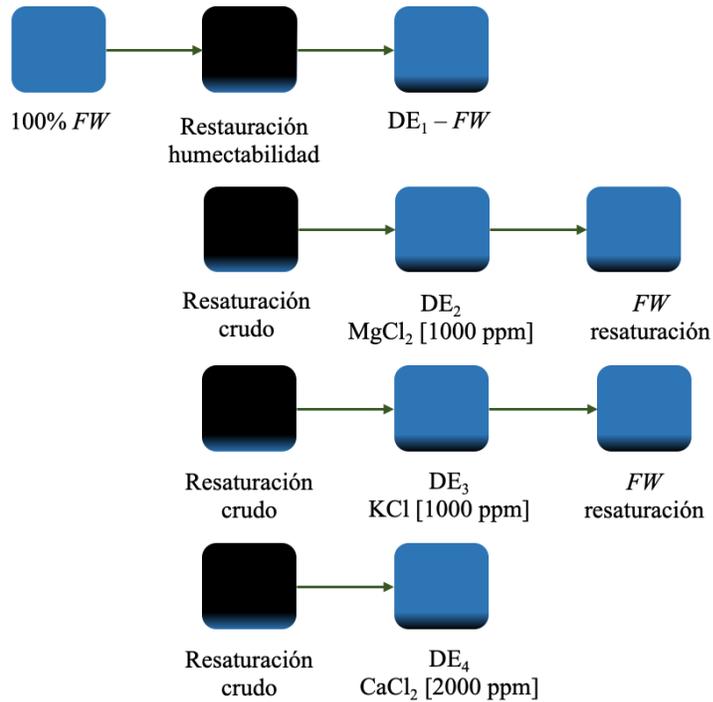


Figura 3-2: Protocolo desplazamiento etapa 1 E1.

Como etapa 1 y buscando estudiar la interacción roca:salmuera se realizó un desplazamiento secuencial en ausencia de crudo como línea base (LB) de los demás desplazamientos, empleando como fases móviles *FWA* (DE_1) y tres salmueras denominadas DE_2 : 1000 ppm de $MgCl_2$, DE_3 : 1000 ppm de KCl y DE_4 : 2000 ppm $CaCl_2$ considerando un modo secuencial de inyección. La selección de estas concentraciones y sales a evaluar se realizaron de acuerdo a los resultados de los ensayos de ángulos de contacto presentados en capítulos anteriores (Fig. 1-12), donde se buscó evaluar la más baja salinidad manteniendo un ángulo de contacto entre los $34,0$ y los $42,6^\circ$. Para el ensayo 1 (E1) se incorporó al sistema de evaluación al crudo A manteniendo la secuencia de inyección de las salmueras en la LB.

En la segunda etapa se buscó determinar el efecto de la variación en la concentración de las sales, por lo que se realizaron tres desplazamientos en los que se emplearon sales individuales (E2: $NaCl$, E3: $MgCl_2$, y E4: $CaCl_2$) a concentraciones de 5000, 3000 y 1000

ppm, respectivamente. Para estas dos primeras etapas de evaluación se emplearon diferentes plugs de rocas con propiedades y características sin variaciones significativas con aquellas determinadas para la roca A (Tabla 3-1).

Para la etapa 3 se consideraron cinco desplazamientos más en los que se empleó el *FWB* e inyecciones de diluciones al 50, 10 y 1% del *FW* con agua de captación *CWC*. Como etapa final 4 se evaluaron salmueras generadas a partir del agua de captación *CWC* enriquecidas con las sales evaluadas en este trabajo a concentraciones de 1000 ppm. Para estas etapas 3 y 4 se emplearon diferentes plugs de rocas con propiedades y características sin variaciones significativas con aquellas determinadas para la roca B (Tabla 1-2, 3-1). Las diferentes etapas, salmueras y concentraciones empleadas se presentan en la tabla 3-2.

Tabla 3-2: Concentraciones de las diferentes salmueras empleadas por ensayo.

Ensayo	Etapas	DE1	DE2	DE3	DE4
Línea Base LB	Etapa 1	<i>FWA</i>	MgCl ₂ [1000 ppm]	KCl [1000 ppm]	CaCl ₂ [2000 ppm]
E1		<i>FWA</i>	MgCl ₂ [1000 ppm]	KCl [1000 ppm]	CaCl ₂ [2000 ppm]
E2	Etapa 2	NaCl [5000 ppm]	NaCl [3000 ppm]	NaCl [1000 ppm]	-
E3		MgCl ₂ [5000 ppm]	MgCl ₂ [3000 ppm]	MgCl ₂ [1000 ppm]	-
E4		CaCl ₂ [5000 ppm]	CaCl ₂ [3000 ppm]	CaCl ₂ [1000 ppm]	-
E5	Etapa 3	<i>FWB</i>	<i>FWB</i> (50%)- <i>CWC</i> (50%)	<i>FWB</i> (10%) <i>CWC</i> (90%)	<i>FWB</i> (1%) <i>CWC</i> (99%)

E6		<i>FWB (50%)- CWC (50%)</i>	<i>FWB (10%) CWC (90%)</i>	<i>FWB (1%) CWC (99%)</i>	-
E7		<i>FWB (10%) CWC (90%)</i>	<i>FWB (1%) CWC (99%)</i>	-	-
E8		<i>FWB (1%) CWC (99%)</i>	<i>FWB</i>	-	-
E9		<i>FWB</i>	<i>CWC</i>	-	-
E10		<i>FWB</i>	<i>CWC + NaCl [1000 ppm]</i>	<i>CWC</i>	-
E11		<i>FWB</i>	<i>CWC + KCl [1000 ppm]</i>	<i>CWC</i>	-
E12	Etapa 4	<i>FWB</i>	<i>CWC + MgCl₂ [1000 ppm]</i>	<i>CWC</i>	-
E13		<i>FWB</i>	<i>CWC + CaCl₂ [1000 ppm]</i>	<i>CWC</i>	-
E14		<i>CWC</i>	-	-	-

Las interacciones fluido:roca y fluido:fluido fueron rastreadas por la composición iónica inorgánica y orgánica de los efluentes usando Electroforesis Capilar (EC). Esta técnica analítica representa una gran contribución a esta investigación debido a la posibilidad de realizar análisis de muestras acuosas utilizando volúmenes de muestra del orden de microlitros, lo que supera una limitación común al analizar efluentes de desplazamientos con volúmenes de poros bajos. Los análisis de determinación iónica se realizaron utilizando el sistema de separación de alto rendimiento CESI 8000 Plus que emplea un cartucho capilar OptiMS de sílice fundida (50 – 100 cm de longitud total, 75 µm de DI). Los kits de análisis de aniones y cationes SCIEX contenían los suministros necesarios para separar y cuantificar diferentes iones utilizando los sistemas de electroforesis capilar P/ACE MDQ plus. Mientras que el kit de cationes permite la identificación y cuantificación de iones de sodio, potasio, litio, magnesio y calcio, el kit de aniones permite el análisis de

aniones de ácidos orgánicos inorgánicos pequeños y de bajo peso molecular. Dado que estos iones suelen ser transparentes a los rayos UV, se usaron tampones que contenían un cromóforo y la detección de forma indirecta. El procedimiento básico empleado para el análisis se resume a continuación:

- Los efluentes de los diferentes desplazamientos se tomaron cada 0,25 VP y se filtran a través de 0,22 micras.
- Se determinó la conductividad y el pH de las muestras y cuando fue necesario se ajustó el pH ($5 > \text{pH} < 6,5$) como requisito de la técnica analítica.
- Las muestras se diluyeron para analizar cationes (máx. 50 ppm) y aniones (máx. 200 ppm).

Una vez que se completó todo el procedimiento, la técnica pudo ejecutar automáticamente un conjunto de 25 muestras. También se realizaron análisis aleatorios por duplicado. Aunque los errores absolutos y relativos son específicos para cada ion, ambos errores son iguales o inferiores a 0,66 y 3,30 %, respectivamente.

3.2 Resultados y Análisis

Diferentes autores han postulado diversos mecanismos para comprender y determinar los fenómenos y propiedades responsables de la EOR en inyecciones de salmueras de baja salinidad. El uso de diferentes rocas, crudos y salmueras en cada metodología experimental pueden explicar los resultados contradictorios publicados. Los depósitos de arenisca han mostrado un potencial notable para implementar proyectos de tipo agua inteligente. La arenisca contiene arcillas y minerales (p. ej., caolinita, clorita, illita, montmorillonita, anhidrita, calcita, feldespatos y mica) en diferentes contenidos. Sin embargo, estudios recientes han informado que los efectos de baja salinidad se pueden observar incluso en rocas areniscas sin arcilla. Algunos estudios consideran la arenisca de Berea como un material de modelo estándar en sus enfoques experimentales. Los resultados de las evaluaciones del ángulo de contacto llevadas a cabo en rocas de 1,5 cm de espesor de Berea se emplearon para el diseño de la metodología utilizada en los desplazamientos considerados en este trabajo, con los que se buscó ahondar y comprender los mecanismos involucrados en la inyección de agua de baja salinidad y cuyos resultados se presentan a continuación:

3.2.1 Etapa 1. Desplazamientos LB y E1

Dados los cambios y resultados observados en los ángulos de contacto y la IFT de sistemas crudo:salmuera presentados en capítulos anteriores, se seleccionaron salmueras de 1000 ppm de $MgCl_2$, 1000 ppm de KCl y 2000 ppm de $CaCl_2$ y se ejecutaron los desplazamientos para evaluar los efectos de la salinidad un orden de magnitud por debajo del agua de formación *FW*. La concentración de $CaCl_2$ pretendió mantener el concepto de baja salinidad mientras se analizaron los cambios a estados más humectables al agua a valores de ángulo de contacto similares. Se realizó un primer desplazamiento en ausencia de crudo, el cual permitió construir una línea base para comparar con la composición iónica debido a la posible interacción fluido:roca cuando se empleó crudo en el sistema. El primer paso incluyó la saturación del núcleo con salmuera de formación *FWA* bajo una presión de confinamiento de 2000 psi para las eficiencias de desplazamiento (Tabla 3-3). Se calculó la permeabilidad del núcleo a la salmuera (460 mD, 17,4% menos que la permeabilidad original de Klinkenberg).

Tabla 3-3: Condiciones de evaluación para las eficiencias de desplazamientos.

Parámetro	Valor
Presión de confinamiento (psi)	2000
Presión de poro (psi)	200
Temperatura (°C)	60
Taza de inyección salmuera (mL/min)	0,167
Resaturación crudo/salmuera (mL/min)	0,1-0,2
Viscosidad Salmuera @ 60 °C [cP]	0,48
Permeabilidad Klinkenberg [mD]	460
Viscosidad crudo @ 60 °C [cP]	10,5

En este primer desplazamiento se determinó vía electroforesis capilar EC la concentración de las soluciones a emplearse antes y después (efluentes) de su inyección en el equipo de desplazamiento. En la tabla 3-4 se presentan las concentraciones de los diferentes

iones presentes en las salmueras inyectadas y el volumen poroso VP en el cual se realizó la variación en la concentración de la salmuera inyectada.

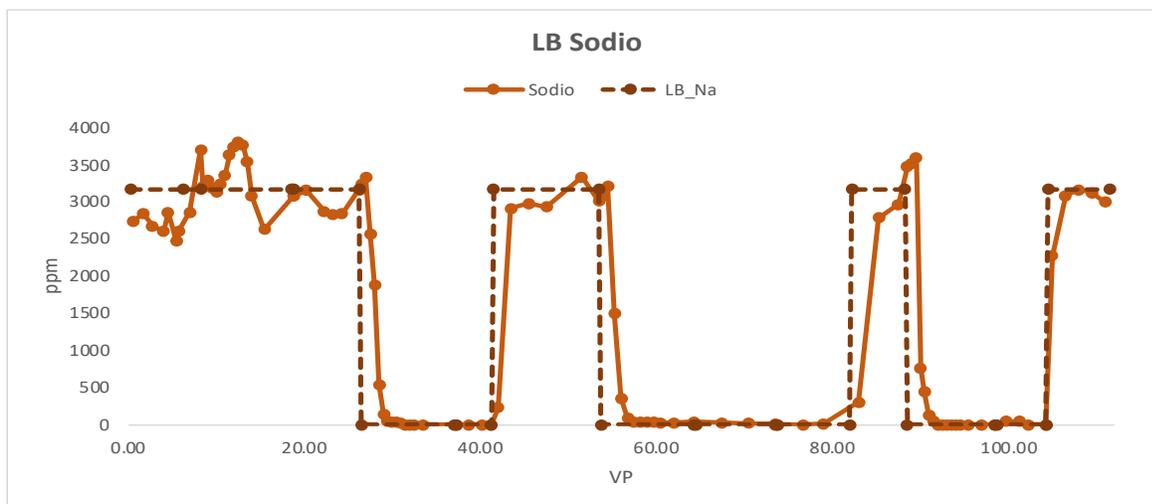
Tabla 3-4: Concentración de las salmueras determinadas previo a su inyección.

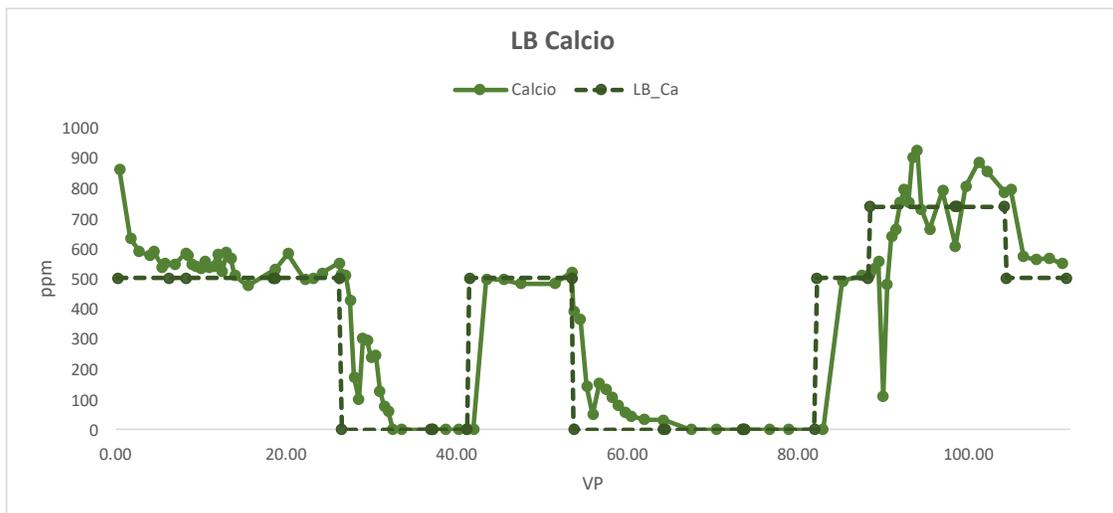
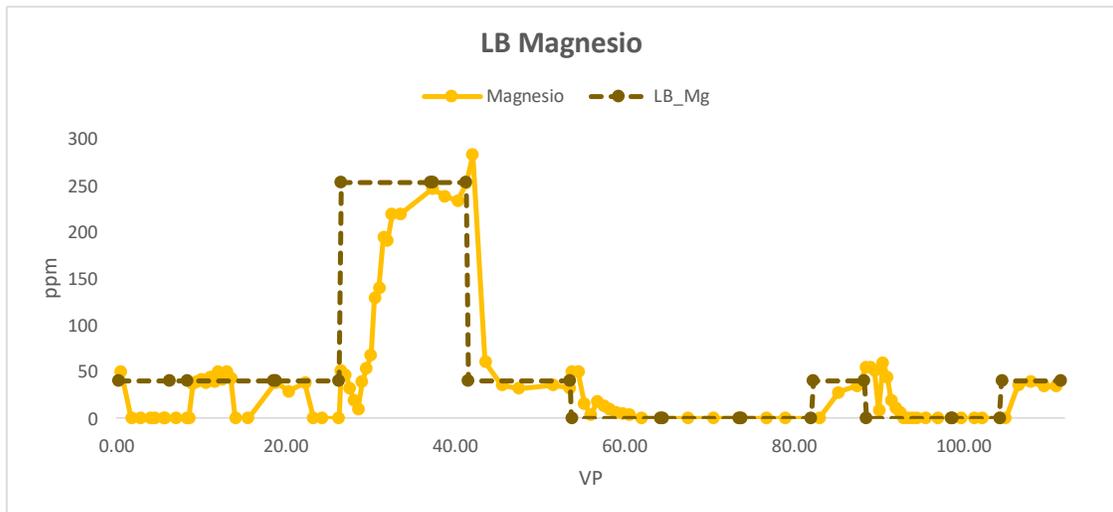
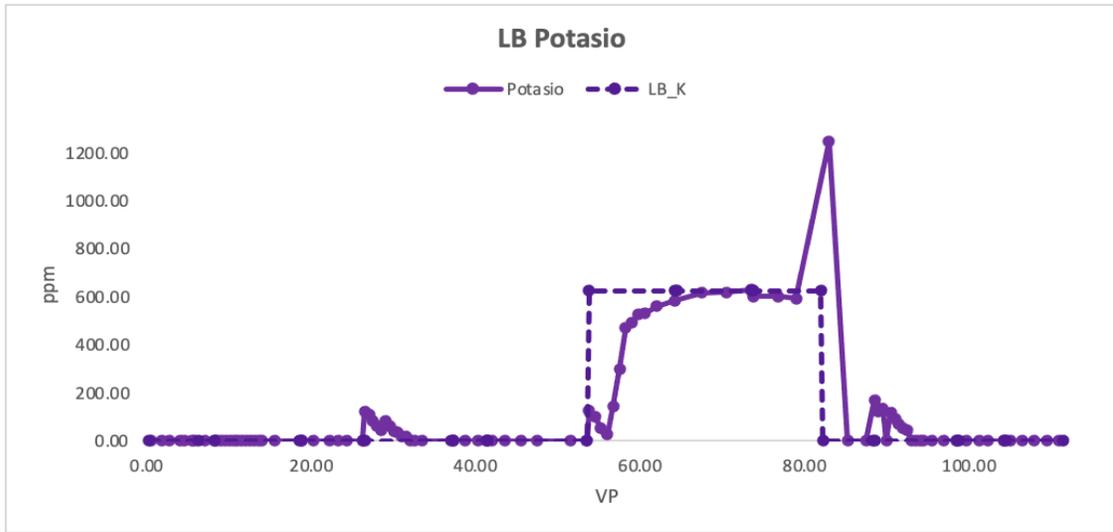
LB	VP	Concentración [ppm]				
		LB_Cl	LB_Na	LB_K	LB_Mg	LB_Ca
DE1	0,25	6228,0	3166,0	-	40,4	503,1
DE2	26,50	791,2	-	-	253,6	-
DE1	41,50	6228,0	3166,0	-	40,4	503,1
DE3	53,75	567,8	-	626,3	-	-
DE1	82,25	6228,0	3166,0	-	40,4	503,1
DE4	88,50	1308,7	-	-	0,0	739,8
DE1	104,5	6228,0	3166,0	-	40,4	503,1

Los perfiles de aniones y cationes para cada efluente y la salmuera preparada antes de la inyección se determinaron utilizando un sistema CESI 8000 Plus. Las determinaciones de la composición iónica de los efluentes mostraron que durante todo el desplazamiento no se observó un intercambio iónico neto entre las salmueras y la roca A empleada, es decir no se observaron diferencias significativas en las concentraciones de entrada y las obtenidas en los efluentes después de su inyección. La determinación aniónica en diferentes etapas del desplazamiento mostró que la concentración de cloruro producido era similar a la concentración inyectada (Fig. 3-3). Los perfiles de inyección y producción de cloruro muestran una correlación razonablemente buena a lo largo de toda la secuencia de pruebas de desplazamiento (≈ 110 VP). Los retrasos observados durante el cambio de *FW* a salmueras de baja salinidad estuvieron relacionados con el tiempo requerido para desplazar la salmuera anterior inyectada y con los volúmenes muertos del sistema de desplazamiento. Esta variación de una salmuera de alta concentración a una más baja llevó a un desequilibrio iónico que se evidenció con un aumento abrupto en la concentración en los iones cloruro, sodio, potasio y magnesio, siendo muy evidente para

el catión K^+ alrededor de los 82 VP. Se pudo observar que los cambios en las concentraciones inyectadas se evidenciaron en los efluentes después de 2,5 y 3,0 VP cuando se detectó el anión cloruro, mientras que, para los cationes, como el caso del potasio, el cambio de la concentración requirió, en muchos casos, de hasta 6 VP como para el catión magnesio. Aunque este resultado puede sugerir algún nivel de interacción roca:salmuera entre el KCl y los minerales minoritarios (es decir, microclino, plagioclasa, caolinita) presentes en la roca A, su capacidad de intercambio catiónico es baja debido a su alto contenido de cuarzo.

También fue observada la ausencia de sodio en los fluidos producidos, lo que confirmó el reemplazo de *FW* inyectada en el núcleo. Esta afirmación se basó en el hecho de que no se inyectó sodio en ninguna de las salmueras de baja salinidad utilizadas en este estudio (Tabla 3-4). Los cambios en la concentración de sodio durante el cambio de *FW* a salmueras de baja salinidad siguen una tendencia similar a la observada para el cloruro.





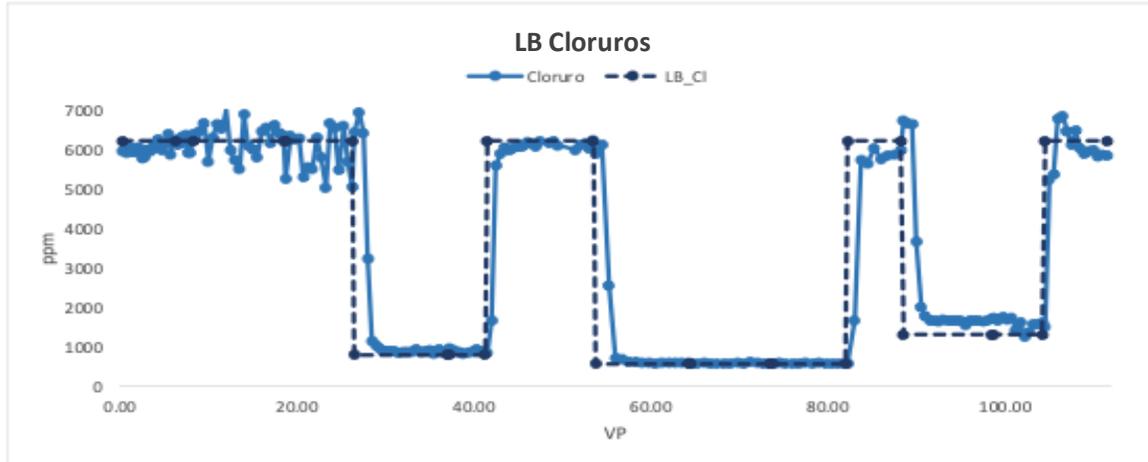


Figura 3-3: Composición iónica de los efluentes obtenidos determinado por EC (Las líneas punteadas representan la composición de las salmueras previo a su inyección Tabla 3-4).

Con base en la composición y concentración de las salmueras de inyección y los efluentes producidos, el plug de roca A no mostró una fuerte evidencia de interacciones importantes entre la salmuera y la roca. La roca A pudo regular el aumento y disminución de las concentraciones inyectadas, pero no sugirió un fuerte intercambio catiónico con las salmueras inyectadas. De los experimentos de desplazamiento en ausencia de petróleo crudo, se pudo inferir que la salinidad de la salmuera previa al lavado jugó un papel importante en el acondicionamiento iónico de la roca. Esto último puede explicar los grandes volúmenes de salmuera de baja salinidad para desplazar completamente los cationes divalentes de la FW. Las interacciones salmuera:roca observadas en este desplazamiento fueron las esperadas debido a la mineralogía y las condiciones experimentales de roca A. Estos resultados concuerdan con los informados por Farajzadeh et al. (2017) utilizando muestras de Berea, salmueras similares y temperatura (60 °C). Esta investigación concluyó que el intercambio catiónico salmuera:roca es insignificante bajo las condiciones experimentales evaluadas (Farajzadeh et al., 2017).

Comprendiendo las interacciones básicas salmuera:roca en los desplazamientos, en la siguiente etapa se incluyó el estudio de la importancia de la fase de crudo en el sistema,

considerando el mismo protocolo experimental de inyección y la verificación de la composición iónica de los efluentes usando EC. Después del procedimiento de limpieza y secado del núcleo de Berea empleado, se calcularon su porosidad y permeabilidad sin mostrar diferencias significativas con la roca previa a su uso en la LB. Para demostrar la importancia de la fase oleosa en el sistema, se realizó el desplazamiento E1 donde se mantuvieron constantes las etapas de inyección, restauración, tiempo de saturación, concentraciones de salmuera inyectada y el tipo y las características de la roca utilizada para realizar la evaluación de recuperación de petróleo en modo secundario evaluando las salmueras seleccionadas. Es importante mencionar que antes de la inyección de cada salmuera, el sistema fue llevado a condiciones iniciales de campo con *FWA* y saturando con crudo (Fig. 3-4). Los resultados de las diferentes eficiencias de desplazamiento se resumen en la Tabla 3-5.

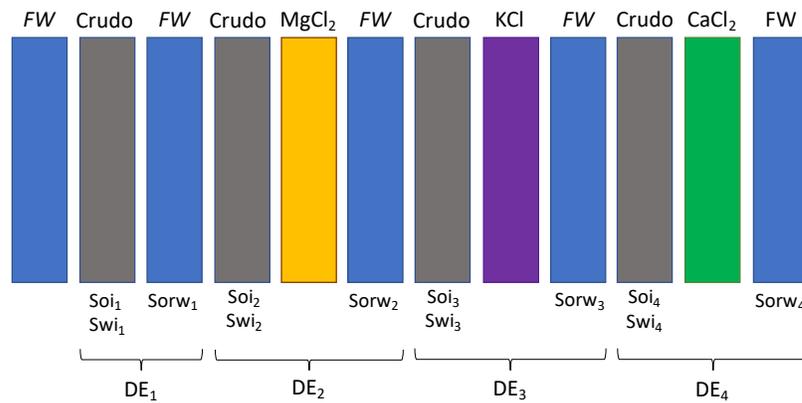


Figura 3-4: Secuencia de inyección desplazamiento E1 usando núcleos de Berea.

Tabla 3-5: Eficiencias de desplazamientos

Ítem	DE ₁	DE ₂ MgCl ₂	DE ₃ KCl	DE ₄ CaCl ₂
	<i>FWA</i>	1000 ppm	1000 ppm	2000 ppm
S _{wc}	26,36%	19,85%	10,26%	14,42%
S _{oi}	73,64%	80,15%	89,74%	85,58%

%ED	41,52%	32,06%	37,96%	60,20%
-----	--------	--------	--------	--------

No se observó producción adicional de petróleo crudo cuando se inyectó *FWA* después de cada salmuera de baja salinidad. Este resultado indica que el aumento de la concentración de salmuera después de una inyección de baja salinidad ($MgCl_2$ y KCl 1000 ppm) no generó una producción de petróleo adicional, es decir que no se produjo una mayor movilidad de crudo como método de recuperación terciaria. Se observó un aumento significativo en la presión del sistema durante los primeros tres volúmenes porosos cuando se inyectaron las salmueras de KCl y $CaCl_2$. Para la salmuera de $CaCl_2$ se alcanzó un máximo de 8,0 psi cerca del primer volumen poroso (Fig. 3-5). Los valores observados en la presión diferencial para cada desplazamiento muestran correspondencia con las eficiencias de desplazamiento obtenidas. Parece que los iones Ca^{2+} y K^+ generaron efectos fluido-fluido o fluido-roca que causaron un desplazamiento de crudo más significativo con una restricción de presión mayor para $CaCl_2$ en comparación con KCl . El cambio drástico en el tipo y la concentración de la salmuera requirió más de 4,0 VP para la estabilización de la presión diferencial.

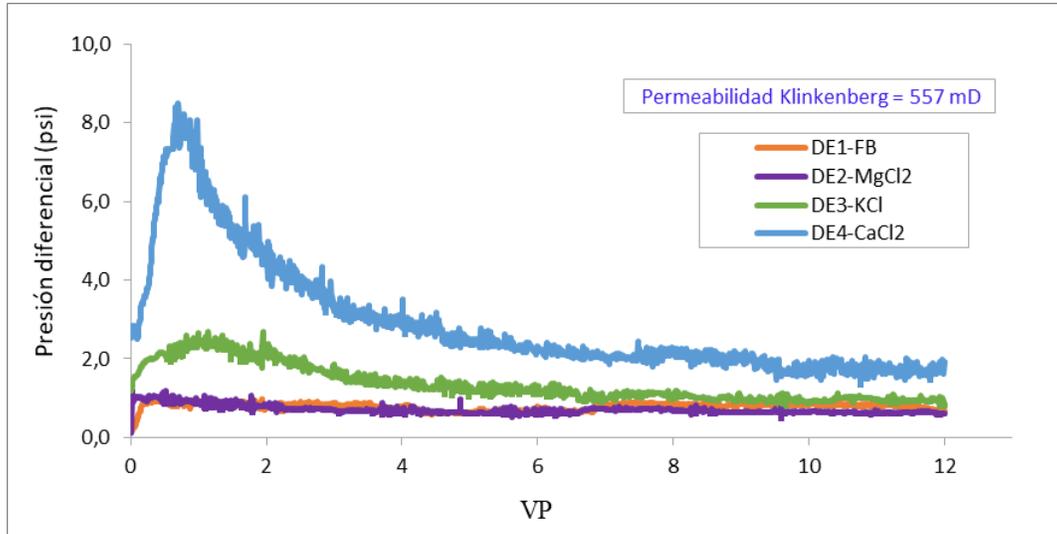


Figura 3-5. Diferencial de presión determinado para el desplazamiento E1.

A partir de los desplazamientos LB y E1, se encontró que la inyección de salmueras de menor salinidad provocó un cambio importante en los puntos finales hacia una superficie de roca menos humectable por agua debido a la disminución del S_{wi} (6,5 a 16,1%) con respecto a la inyección de FW. Sin embargo, este aparente cambio en la mojabilidad también puede estar influenciado por la formación de dispersiones *in situ*, lo que explicaría las mayores presiones diferenciales (ΔP). Este efecto es más pronunciado durante la inyección de KCl y CaCl₂, donde se registraron los mayores ΔP y menores S_{wi} . Maya et al. (2018) informaron que este crudo es propenso a formar dispersiones espontáneas (emulsiones de agua en aceite) cuando se expone a salmueras de baja salinidad. Además, Maya et al. (2020) también reportaron un ΔP alto al diluir la misma salmuera de campo FW con agua desionizada DW usando un núcleo Berea y el mismo crudo considerando un protocolo experimental diferente. Una observación relevante de estas eficiencias de desplazamiento es que ni FWA (DE1) ni la salmuera de baja salinidad de MgCl₂ (DE2) sugirieron ninguna interacción fluido: fluido o fluido: roca independientemente del contraste de salinidad (un orden de magnitud) bajo las condiciones evaluadas. Por lo tanto, para explicar potencialmente la importancia de la fase de oleosa en los desplazamientos de baja salinidad, se recolectaron todos los efluentes y se realizó el análisis de composición iónica mediante CE.

La composición iónica de las salmueras inyectadas se representa con líneas discontinuas para facilitar las interpretaciones del análisis de efluentes de cada etapa de inyección (Figs. 3-6 a 3-11). La Figura 3-6 muestra los resultados del primer desplazamiento (DE1) realizado con salmuera de formación *FWA*. Para esta prueba, la concentración de los principales iones de la salmuera inyectada y producida presentó algunas desviaciones. El anión cloruro mostró una tendencia decreciente después del primer VP, seguida de variaciones con valores superiores, entre 300 - 1465 ppm, de la concentración inyectada. En cuanto a la elución de los cationes inyectados, el sodio también mostró una ligera disminución en las primeras etapas del desplazamiento. Después del primer VP, el Na⁺ se mantuvo razonablemente cerca de su concentración inyectada (3166 ppm) hasta los 3,5 VP cuando comenzó a disminuir hasta la última muestra analizada.

El catión calcio se detectó con valores superiores a su concentración inyectada durante la mayor parte del desplazamiento (45 - 283 ppm). En una cantidad reducida de efluentes, la concentración de K⁺ y Mg²⁺ resultó ligeramente superior en comparación con la salmuera de inyección. Sin embargo, la concentración de K⁺ se identificó (330 - 377 ppm) en el VP final del desplazamiento, aunque este elemento no hacía parte de la salmuera inyectada. Las fluctuaciones en las concentraciones de todos los iones se consideran razonables, y las bajas presiones diferenciales registradas durante este desplazamiento concuerda con pocas interacciones en el sistema salmuera:roca:crudo.

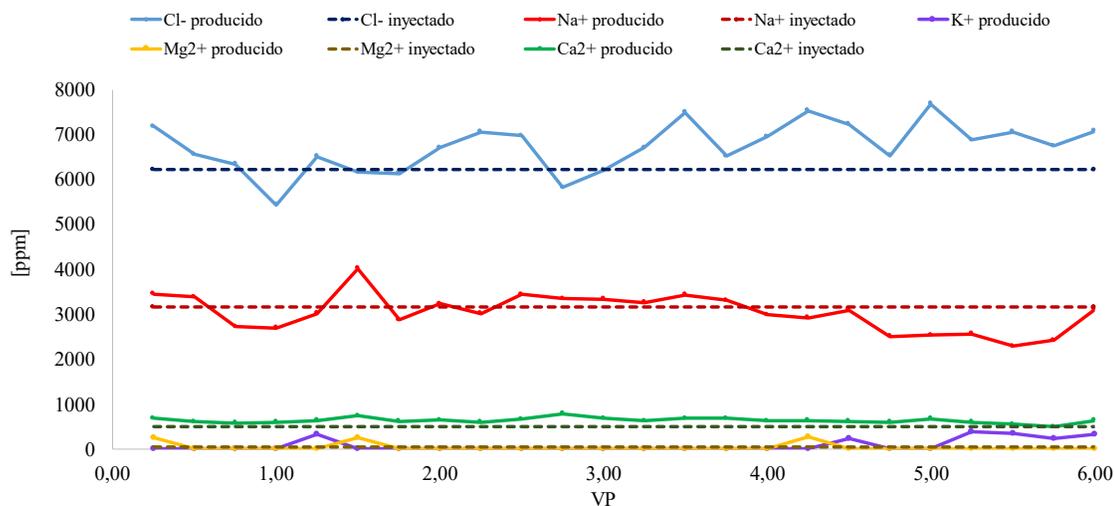


Figura 3-6: Composición iónica de la salmuera *FWA* (líneas punteadas, Cl⁻ 6228,0 ppm, Na⁺ 3166,0 ppm, Mg²⁺ 40,4 ppm, Ca²⁺ 503,1 ppm, Tabla 3-4) y los efluentes durante DE1.

Después de la prueba DE1 con *FWA*, el núcleo se restauró con crudo para continuar con el desplazamiento usando una salmuera de 1000 ppm de MgCl₂ (DE2), como se muestra en la Figura 3-7. Después del cambio de salmuera, se observó la reducción abrupta de la concentración de Cl⁻ y Na⁺, la disminución al cambiar de *FWA* a la salmuera de MgCl₂ de menor salinidad ocurrió 1,75 VP antes que el experimento en ausencia de crudo (Fig. 3-3). Sin embargo, a pesar del contraste de concentración de cloruros (diferencia de 5437 ppm entre DE1 y DE2), los efluentes de esta prueba presentaron concentraciones de Cl⁻ un 75% más altas a la salmuera inyectada (791 ppm, Tabla 3-4). Este resultado difiere del obtenido durante el desplazamiento con *FWA* y más aún con el desplazamiento LB sin crudo (Fig. 3-3).

Por el contrario, la concentración de magnesio estuvo durante todo el análisis por debajo de la concentración inyectada (255 ppm), sugiriendo un posible intercambio catiónico con la fase oleosa, lo que puede explicar la composición de los efluentes. La alta concentración de cationes (Na⁺, K⁺ y Ca²⁺), no incluidos en la salmuera inyectada, representó uno de los hallazgos más relevantes de esta prueba.

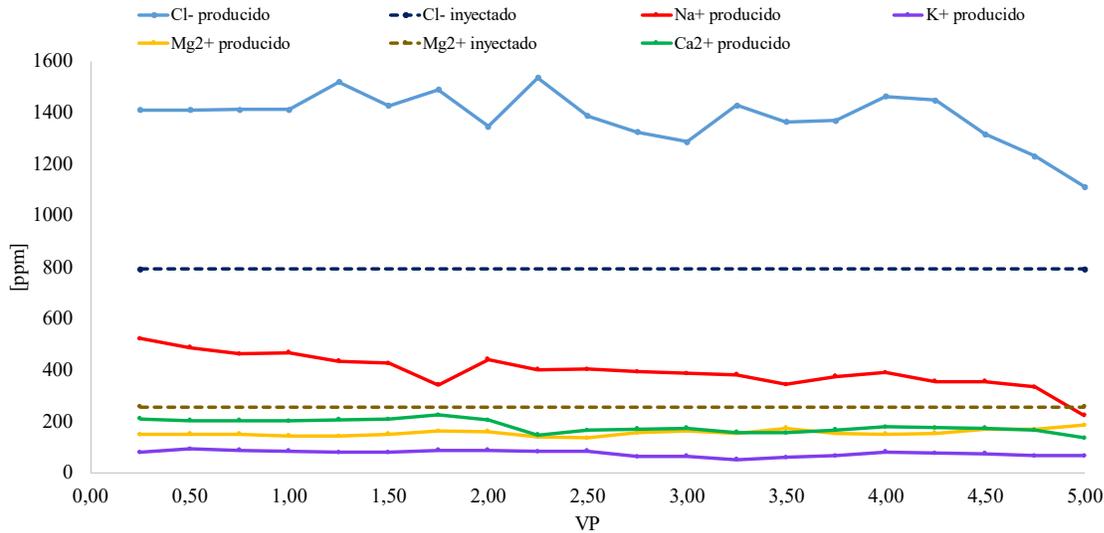


Figura 3-7: Composición iónica de la salmuera de $MgCl_2$ (líneas punteadas, Cl^- 791,2 ppm, Mg^{2+} 253,6 ppm, Tabla 3-4) y los efluentes durante DE2.

Se pudo prever una alta concentración de estos cationes en las primeras etapas del desplazamiento debido al cambio de las salmueras de *FWA* por $MgCl_2$ (efectos de dilución). Sin embargo, la concentración elevada de iones en el agua producida se mantuvo después de inyectar aproximadamente 4 VP cuando Cl^- , Na^+ y Ca^{2+} comenzaron a mostrar una tendencia decreciente. La comparación de los resultados de DE2 con las concentraciones iónicas y composición de los efluentes del experimento en ausencia de crudo (Fig. 3-10), sugirió que la identificación de iones no presentes en la salmuera de inyección se produjo por su transferencia a partir del crudo. En este caso particular, la salmuera de Mg^{2+} de baja salinidad promueve la liberación de iones Na^+ , K^+ y Ca^{2+} del sistema, lo que no sucedió en los desplazamientos LB y DE1. El intercambio catiónico crudo:salmuera evidenciado no sugirió la posible formación de dispersiones *in situ* con base en la eficiencia de desplazamiento (Tabla 3-5) y presiones diferenciales (Fig. 3-5) obtenidas en este experimento. Después de alcanzar las condiciones de crudo irreducible con $MgCl_2$, en el siguiente paso de la prueba se resaturó el plug de roca A con *FWA* y restauró con crudo hasta alcanzar las condiciones de S_{wi} . En esta etapa se obtuvo una reducción de aproximadamente 61% en el S_{wi} en comparación con la primera prueba con *FWA* (Tabla 3-5), lo que sugiere un cambio importante en la mojabilidad generado durante

la secuencia de desplazamientos. En esta etapa se inició el desplazamiento con salmuera de 1000 ppm de KCl (DE3). La composición iónica de esta prueba se muestra en la Figura 3-8.

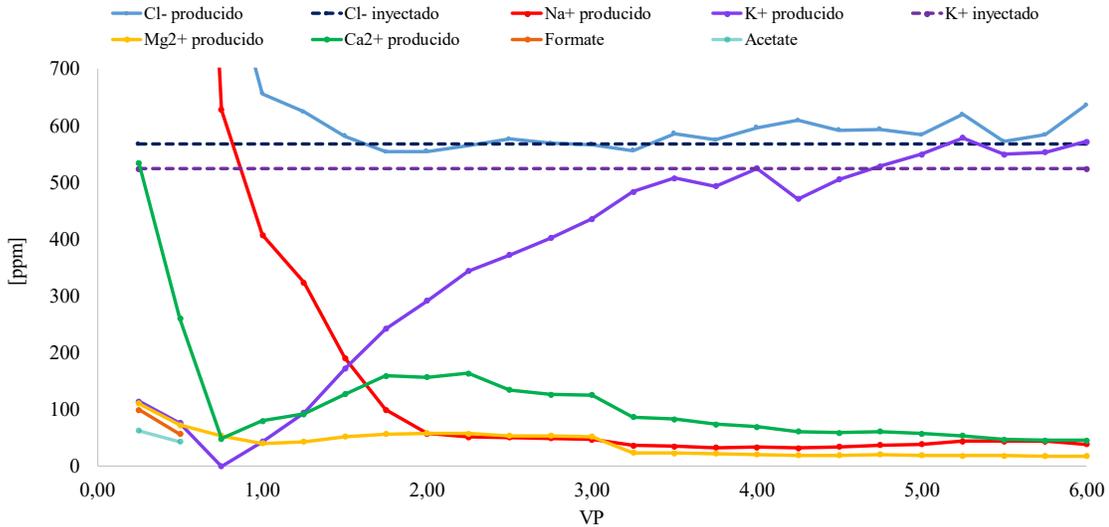


Figura 3-8: Composición iónica de la salmuera Cl⁻ 567,8 ppm, K⁺ 626,3ppm, Tabla 3-4) y los efluentes durante DE3.

Para el desplazamiento con KCl (DE3), también se evidenció la rápida reducción de la salinidad como consecuencia de la inyección de una salmuera de menor salinidad en comparación con la FWA. Este comportamiento fue similar pero más lento al observado durante la inyección de 1000 ppm de MgCl₂ (DE2). Sin embargo, los perfiles de composición iónica representados en la Figura 3-8 muestran claramente una respuesta diferente a la inyección de MgCl₂. Se observaron efectos de dilución de cloruro y sodio. Sin embargo, la concentración de Cl⁻ en los efluentes alcanzó la concentración inyectada después de 1,5 VP mostrando un ligero aumento durante la segunda mitad del desplazamiento DE3 (hasta 53 ppm por encima de la concentración inyectada). Este comportamiento es similar al observado durante el experimento en ausencia de crudo (Fig. 3-3). La concentración de potasio mostró una tendencia similar a la observada durante la prueba el desplazamiento LB. Sin embargo, la concentración inyectada se alcanzó más

rápido ($\approx 3,5$ VP) cuando se incluyó al crudo como componente del sistema. Por otro lado, la concentración de cationes (Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}), no incluidos en la salmuera inyectada, se produjo durante los 6 VP inyectados y el catión sodio mostró su dilución estabilizándose hasta el final del desplazamiento (40-60 ppm). La elución de Mg^{2+} evidenció su dilución hasta 58 ppm, disminuyendo gradualmente hasta llegar a 18 ppm luego de la inyección de 6 VP. Sin embargo, la concentración de calcio mostró un comportamiento completamente diferente. Ca^{2+} inicialmente disminuyó debido a los efectos de dilución del FW que saturó (S_{wi}) el tapón del núcleo alcanzando un mínimo de 48 ppm ($\approx 0,75$ VP). En este punto, su concentración comenzó a aumentar y se mantuvo por encima de 126 ppm para 2 VP, y después de 3 VP, el catión Ca^{2+} comenzó a disminuir, pero se mantuvo por encima de 45 ppm durante toda la prueba de desplazamiento. Finalmente, los efluentes mostraron la presencia de aniones orgánicos de bajo peso molecular como formiato (99-57 ppm) y acetato (63-43 ppm) en las primeras etapas de producción (0,5 VP), sin embargo, estos aniones orgánicos no se identificaron en etapas posteriores.

Los resultados de la prueba DE3 demostraron el diferente comportamiento al inyectar KCl vs. MgCl_2 (DE2) en un mismo sistema crudo:roca:salmuera. El aumento de cationes no incluidos en la salmuera de inyección respaldó los reportes de Maya et al 2020. Frente a los procesos de desalinización y presencia aniones orgánicos hidrosolubles de alto peso molecular (no detectados por EC). La reducción del S_{wi} combinada con la desalinización del crudo en el medio poroso y la identificación de carboxilatos de bajo peso molecular pueden explicar el aumento en el diferencial de presión ΔP observado en esta prueba en comparación con la inyección de FWA o MgCl_2 (Fig. 3-5).

Siguiendo el protocolo experimental descrito en la figura 3-4, se realizó el desplazamiento final (DE4) inyectando CaCl_2 a 2000 ppm (Fig. 3-9). Durante el acondicionamiento con FWA y crudo, el S_{wi} aumentó $\approx 40\%$ con respecto a la eficiencia de desplazamiento anterior (DE3). Sin embargo, este S_{wi} sigue siendo un 45 % más bajo que el obtenido durante el desplazamiento inicial utilizando salmuera de campo o DE1. Los perfiles de composición iónica se muestran en la Figura 3-9 y muestran claramente una respuesta diferente a la inyección de salmueras anteriores de baja salinidad (MgCl_2 , Fig. 3-7 y KCl, Fig. 3-8).

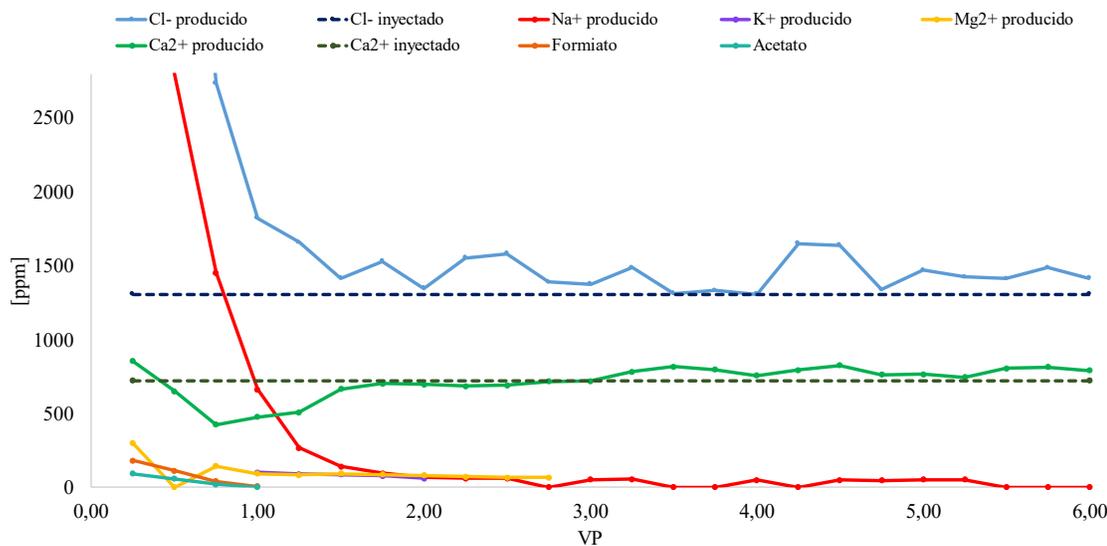


Figura 3-9: Composición iónica de la salmuera (líneas punteadas, Cl⁻ 1308,7 ppm, Ca²⁺ 739,8 ppm, Tabla 3-4) y los efluentes durante DE4.

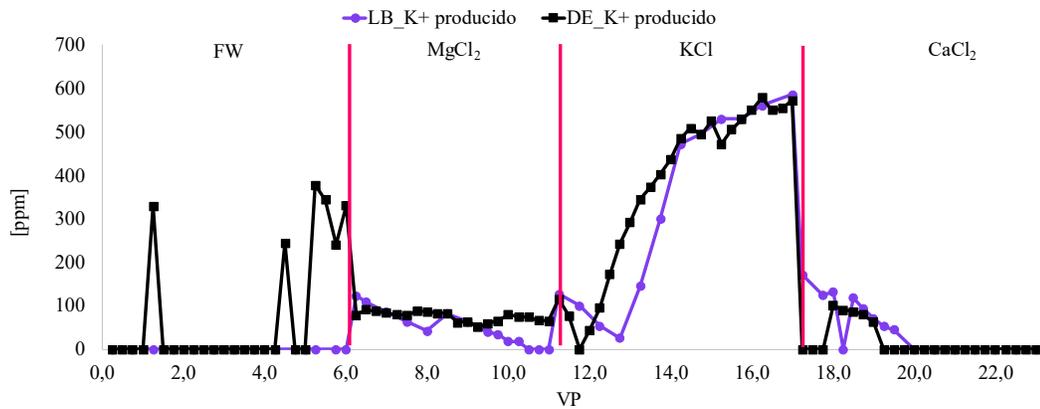
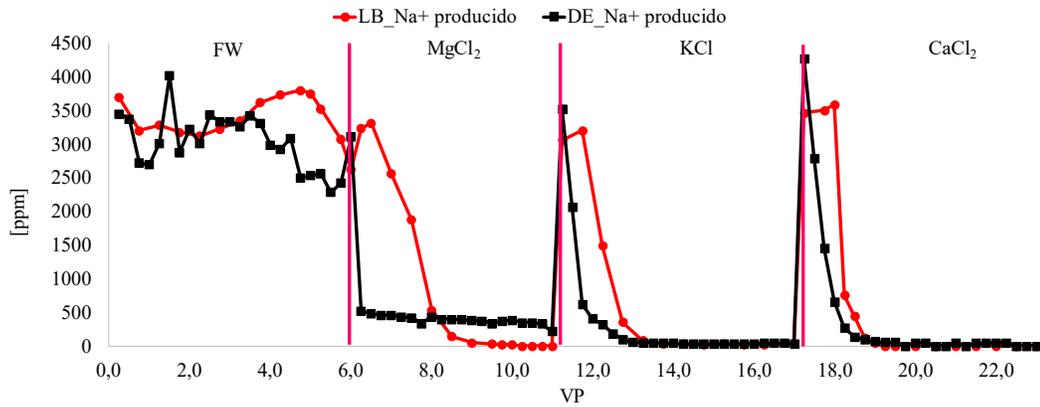
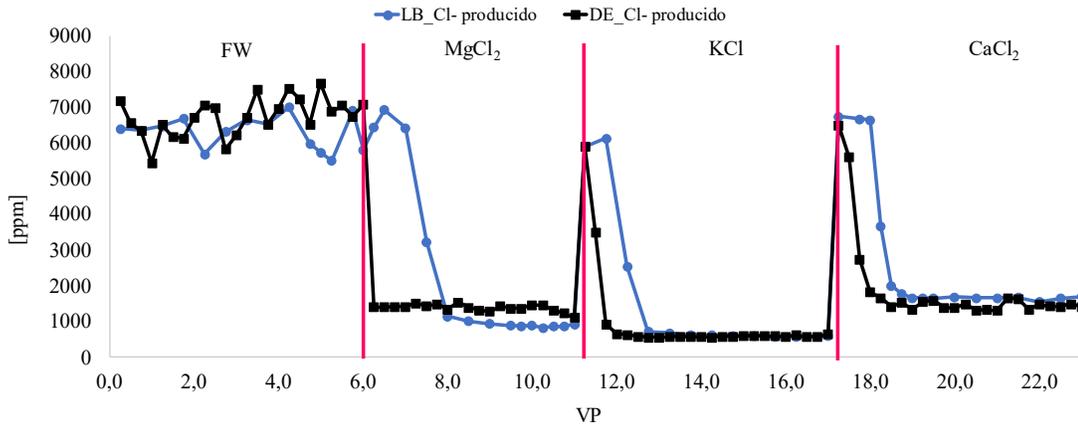
Las principales observaciones de este desplazamiento evidenciaron la rápida reducción de la salinidad durante la inyección de CaCl₂ (DE4), especialmente para los iones cloruro y sodio, dadas las grandes diferencias entre el *FWA* y la salmuera inyectada. Se observó un fuerte efecto de dilución de cloruro (diferencia de 4919 ppm), alcanzando en los efluentes la concentración inyectada después de 1,5 VP manteniéndose cercano a este valor por el límite superior (máximo de 344 ppm) de la concentración inyectada de 1309 ppm durante todo el desplazamiento. Este comportamiento también se observó en el desplazamiento LB durante al menos 10 VP hasta que se registró una disminución en la concentración de Cl⁻ (Fig. 3-3). La concentración de calcio inyectada en la salmuera de CaCl₂ fue 219 ppm superior a la incluida en la salmuera *FWA*. Por lo tanto, el efecto de dilución observado entre 0,5 y 1,5 VP se atribuyó al desplazamiento de la *FWA* por la salmuera de CaCl₂. Después de 1,5 VP, el Ca²⁺ se mantuvo notablemente estable y cercano a la concentración inyectada (722 ppm). Esto sugirió que el calcio presente en el crudo, intercambiado con otras salmueras de baja salinidad, de alguna manera se equilibró con el Ca²⁺ en la salmuera inyectada disminuyendo su capacidad de intercambio. El sodio no estuvo presente en la salmuera de CaCl₂ inyectada, pero ayudó a demostrar el efecto de dilución de este catión durante la prueba. El catión Na⁺ alcanzó una concentración mínima de 61

ppm a 2,5 VP. Más allá de este punto, se detectó sodio en algunos efluentes con concentraciones que oscilaron entre 3 y 55 ppm.

Otros cationes (K^+ y Mg^{2+}), no incluidos en la salmuera inyectada, mostraron una tendencia similar. El catión Mg^{2+} también mostró un efecto de dilución, y su concentración se mantuvo estable y superior (26 a 260 ppm) a la concentración inyectada (40 ppm) hasta 2,75 VP. Aun así, no se volvió a detectar durante la segunda mitad del desplazamiento DE4. El potasio solo se detectó después de 1 VP para un volumen de poro (60 a 100 ppm). Los efluentes de este experimento también mostraron la presencia de aniones orgánicos de bajo peso molecular como formiato (180-7 ppm) y acetato (93-21 ppm) antes del primer VP. Vale la pena mencionar que la concentración de estos carboxilatos fue mayor a la que se identificó durante la inyección de KCl de DE3. A partir de estos desplazamientos se pudo concluir que la presencia de crudo produjo la elución de una composición iónica completamente diferente en comparación con las observadas durante el desplazamiento LB. La producción de cationes que no estaban presentes en las salmueras de baja salinidad inyectadas y que no fueron detectados durante los experimentos en ausencia de crudo apoyaron esta conclusión. Además, la detección de carboxilatos de bajo peso molecular durante la inyección de KCl y $CaCl_2$ también confirmó la influencia de las interacciones crudo:salmuera durante los desplazamientos de baja salinidad.

Para verificar la importancia de la fase de crudo, se comparó el perfil de composición iónica de los efluentes, con y sin crudo. Específicamente, la comparación de cloruro de sodio y cloruro de calcio se usó como ejemplos para mostrar las diferencias en la elución de estos iones durante la inyección de diferentes salmueras durante los desplazamientos (Fig. 3-10). Es importante mencionar que no se incluyeron las etapas de inyección de salmuera FW entre salmueras de baja salinidad para facilitar la interpretación. La Figura 3-10 resumió la elución de los componentes iónicos identificados en los efluentes con diferentes salmueras en ausencia (LB producido en líneas de color) y presencia de petróleo crudo (DE producido en líneas negras). La elución de Cl^- y Na^+ mostró tendencias similares en comparación con Ca^{2+} . La concentración de cloruros presentó un comportamiento diferente durante la inyección de diferentes salmueras de baja salinidad y se observó que la concentración de Cl^- eluido durante la eficiencia de desplazamiento (con crudo) fue mayor que el experimento LB y no se evidenció un efecto importante debido a la presencia de

crudo. La concentración del anión cloruro eluido durante la prueba LB fue menor que el del desplazamiento en presencia de crudo.



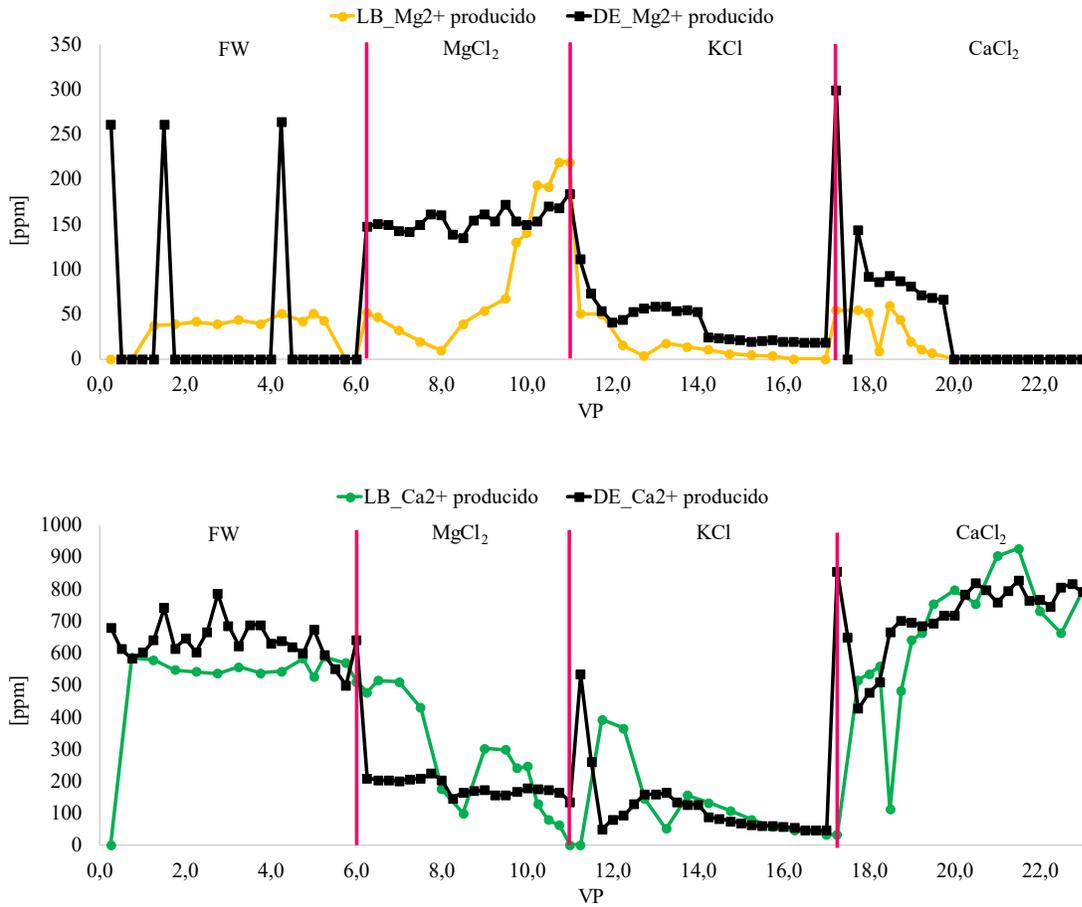


Figura 3-10: Composición iónica de los desplazamientos LB y E1.

La principal diferencia entre la elución del anión Cl⁻ fue que el catión sodio no se detectó después de 2 a 3 VP en los experimentos LB al cambio de salmuera. Las principales diferencias del catión sodio se observaron durante la eficiencia de desplazamiento con MgCl₂. Estos resultados fueron esperados debido a que el catión sodio no formó parte de las salmueras de cloruro de baja salinidad. Para la elución de la concentración de calcio las diferencias fueron evidentes durante la inyección de diferentes salmueras. Los resultados mostraron que la presencia de crudo pudo regular y estabilizar la concentración de Ca²⁺ más rápido durante la inyección de MgCl₂ y KCl en menor medida. Finalmente, en las primeras etapas de la inyección de CaCl₂, la elución de Ca²⁺ mostró un comportamiento

similar al registrado para KCl. Sin embargo, la dispersión de los valores de Ca^{2+} durante los últimos 2 VP fue mayor para esta salmuera final.

No se observaron cambios importantes en ΔP durante la inyección de FWA y MgCl_2 . Sin embargo, las dos únicas pruebas que reportaron aumentos significativos de ΔP se observaron durante la inyección de KCl y CaCl_2 (Figura 3-5). Vale la pena notar que el fuerte aumento de ΔP observado en ambos experimentos ocurrió durante el período de reducción abrupta de la salinidad al cambiar de FWA a KCl y CaCl_2 , sin embargo, la mayor eficiencia de desplazamiento se obtuvo cuando se evaluó la salmuera de CaCl_2 de 2000 ppm (Fig. 3-11).

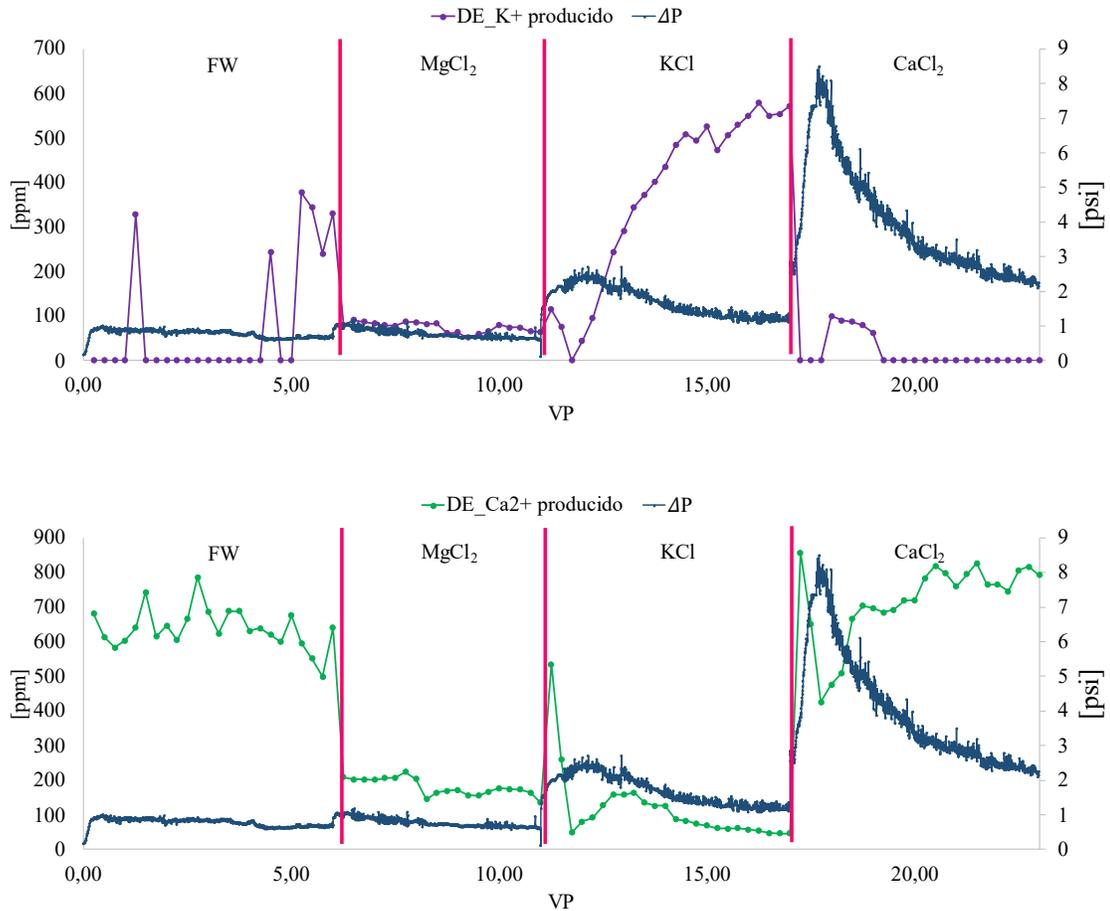


Figura 3-11: Perfiles de los cationes K^+ y Ca^{2+} y ΔP en los efluentes E1.

Con base en la composición iónica de los efluentes de los desplazamientos con y sin crudo, fue claro que la presencia de petróleo alteró la composición iónica del agua producida durante la inyección de salmueras de baja salinidad. No hubo evidencia de sólidos producidos durante el proceso de filtración (0,22 μm) antes del análisis del efluente por electroforesis capilar (EC), por lo que no se presentaron indicios que apoyaran un efecto de migración de finos. Aunque la expansión de doble capa (DLE) ha sido sugerida como uno de los principales mecanismos de recuperación de petróleo en la inyección de agua de baja salinidad en la literatura, los resultados de este estudio mostraron que el intercambio iónico entre la salmuera y la fase oleosa no ha sido ampliamente considerado (Nasralla et al., 2013; Shaker Shiran & Skauge, 2013). Un estudio reciente que evalúa el mecanismo DLE respaldado por simulación molecular informó de contradicciones en los efectos de la doble capa en condiciones de baja salinidad (Mehana et al., 2020).

La composición iónica de los efluentes registrados durante la inyección de salmueras de baja salinidad sugirió fuertemente la importancia de las interacciones crudo:salmuera. El intercambio iónico entre el petróleo del yacimiento utilizado en este estudio con salmueras de este tipo fue informado por primera vez por Maya et al. (2018). Las interacciones crudo:salmuera dieron como resultado un aumento de las concentraciones de Ca^{2+} y Cl^- después de interactuar durante siete días a la temperatura del yacimiento (60 °C). Este resultado abrió la puerta a mecanismos de tipo fluido-fluido, aumentando el contenido iónico y la materia orgánica soluble en agua. La desalación de petróleo crudo es una operación de limpieza de petróleo bien conocida para eliminar las sales y otros posibles productos químicos de los campos petroleros antes de su refinación (Fahim et al., 2010). Comúnmente, los metales y las sales están presentes en los crudos de yacimiento y, en este caso particular, el crudo utilizado en este estudio se produjo a partir de un yacimiento de arenisca de ambiente marino con cemento carbonático (Manrique et al., 2020). Esto explicó la variedad de iones producidos que no están presentes en las salmueras de inyección utilizadas en las eficiencias de desplazamiento y confirmó que la desalinización del crudo pudo representar un mecanismo importante que llevo a desencadenar múltiples efectos atribuidos a la inyección de agua de baja salinidad.

El intercambio iónico entre las salmueras de baja salinidad y el petróleo del yacimiento pudo promover la formación de dispersiones *in situ* (emulsiones de agua en aceite) que

explicarían las los diferenciales de presiones y los cambios en los puntos finales registrados en dos de los tres desplazamientos DE (Figs. 3-5 y 3-11). La única salmuera de baja salinidad que no mostró cambios relevantes en ΔP fue durante la inyección de $MgCl_2$. El efecto de desalado observado en toda la composición iónica de los efluentes en este desplazamiento fue notable debido a la detección de valores superiores de cloruro inyectado y la producción de múltiples cationes no presentes en la salmuera de inyección. Esto último sugirió que la composición iónica generada limitó la posibilidad de formar dispersiones *in situ*. Este comportamiento difiere de los reportados por Joonaki et al. (2017), identificando que las microemulsiones de crudo en agua (O/W) más estables se obtuvieron usando Mg^{2+} en comparación con Ca^{2+} y Na^+ , lo que confirmaría que los efectos de baja salinidad serían específicos del yacimiento (Joonaki et al., 2017). Como se mencionó anteriormente, el aumento máximo de ΔP observado con KCl y $CaCl_2$ ocurrió durante disminución de la salinidad observada durante el primer VP y la identificación de aniones de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (Joonaki et al., 2017). La presencia de compuestos orgánicos hidrosolubles en desplazamientos de baja salinidad ha sido documentada en la literatura (García-Olvera & Alvarado, 2016; Maya et al., 2020; Piñerez Torrijos et al., 2018). Collins et al. (2018) también informaron los cambios en la composición de los crudos durante la inyección de agua de baja salinidad, lo que confirmó la transferencia de moléculas orgánicas polares del crudo a la fase acuosa, lo que también fue consistente con el intercambio iónico entre el crudo y las salmueras de baja salinidad observado en este estudio (Collins et al., 2018). Además, el aumento de ΔP atribuido a la formación de dispersiones *in situ* fue consistente con las observaciones reportadas por Mahzari y Sohrabi (2015). Este estudio documentó que las microdispersiones juegan un papel crucial en la mejora de la recuperación de petróleo mediante la inyección de agua de baja salinidad (Mahzari & Sohrabi, 2015).

3.2.2 Etapa 2. Desplazamientos E2-E4

En esta segunda etapa de evaluación se realizaron tres desplazamientos teniendo en cuenta los resultados de la primera etapa y las mayores diferencias en los resultados de ángulos de contacto presentados en el capítulo 1. Se prepararon salmueras individuales a 5000, 3000 y 1000 ppm de las sales de $MgCl_2$, $CaCl_2$ y $NaCl$, esta última en reemplazo de

la sal monovalente KCl debido a que, aunque ambas presentaron un comportamiento semejante, el NaCl mostró una mayor variación en los ángulos de contacto al evaluar las diferentes concentraciones, y se siguió el mismo acondicionamiento y procedimiento de los desplazamientos previos (Tabla 3-6 – 3-7). En estos sistemas se determinaron las concentraciones iónicas de las fracciones acuosas después de la restauración de humectabilidad de cada uno de los núcleos de Berea (Tabla 3-1) denominadas K_{abs} , así como las variaciones de la composición iónica antes y después de las interacciones con la fase oleosa (K_{eo1} y K_{eo2}).

Tabla 3-6: Composición iónica de las salmueras a emplear determinada por EC

Salmuera		Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	FI
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
FW	10800 ppm	6228,0	3166,0	0,0	40,4	503,1	0,185
	5000 ppm	3605,2	2078,2	0,0	0,0	0,0	0,096
NaCl	3000 ppm	2232,5	1266,3	0,0	0,0	0,0	0,059
	1000 ppm	677,5	391,4	0,0	0,0	0,0	0,018
MgCl ₂	5000 ppm	4288,8	0,0	0,0	1172,6	0,0	0,157
	3000 ppm	2609,6	0,0	0,0	678,3	0,0	0,093
CaCl ₂	1000 ppm	930,7	0,0	0,0	216,4	0,0	0,031
	5000 ppm	3845,4	0,0	0,0	0,0	1809,8	0,145
CaCl ₂	3000 ppm	2492,3	0,0	0,0	0,0	1044,5	0,087
	1000 ppm	791,0	0,0	0,0	0,0	354,0	0,029

Tabla 3-7: Condiciones operativas de los ensayos de los desplazamientos E2-E4.

Ensayo	Salmuera	TDS (ppm)	VP inyectados	Caudal de flujo (mL/min)	Fracciones colectadas (VP)
1	FWA	10800	12	0,1	0,25
		5000	10-12		
2	NaCl	3000	4-5		
		1000	4-5		
3	CaCl ₂	5000	10-12		
		3000	4-5		
		1000	4-5		
4	MgCl ₂	5000	10-12		
		3000	4-5		
		1000	4-5		

Los resultados de los desplazamientos mostraron un aumento significativo en los porcentajes de eficiencia cuando las salmueras de sodio y calcio fueron comparadas con la encontrada para la FWA (LB) (Fig. 3-12). Los resultados encontrados confirmaron que las variaciones en las eficiencias se deben principalmente a las concentraciones y tipos de cationes evaluados. Cuando se emplearon las salmueras de magnesio, el porcentaje de eficiencia fue significativamente más bajo comparado con los tres otros desplazamientos con un valor de 24.17%, 17% más bajo que el encontrado para la LB y 30% que para las salmueras de NaCl.

El mayor porcentaje de eficiencia fue alcanzado cuando en la salmuera de inyección solo estuvo presente el catión sodio con una concentración de 2078,2 ppm, 1000 ppm por debajo de la empleada como línea base y sin calcio como catión divalente. Un aumento de solo el 10% en el porcentaje de eficiencia se observó cuando se empleó una concentración de calcio aproximada de 1810 ppm. Estos resultados demostraron la importancia del catión sodio en la salmuera de inyección, las altas concentraciones en la FWA y en el desplazamiento con NaCl produjeron las eficiencias más altas. Estos resultados fueron contrarios a los previamente reportados por Tang and Morrow (1999) donde se indicó que el intercambio de cationes Na^+ por Ca^{2+} en las salmueras de baja salinidad disminuían la eficiencia del desplazamiento. Las eficiencias máximas fueron alcanzadas después de 2 VP en todos los desplazamientos a excepción del desplazamiento con CaCl_2 con un aumento adicional del 4% a los 15 VP mientras la salmuera de 3000 ppm fue inyectada (Fig. 3-12, Tabla 3-8).

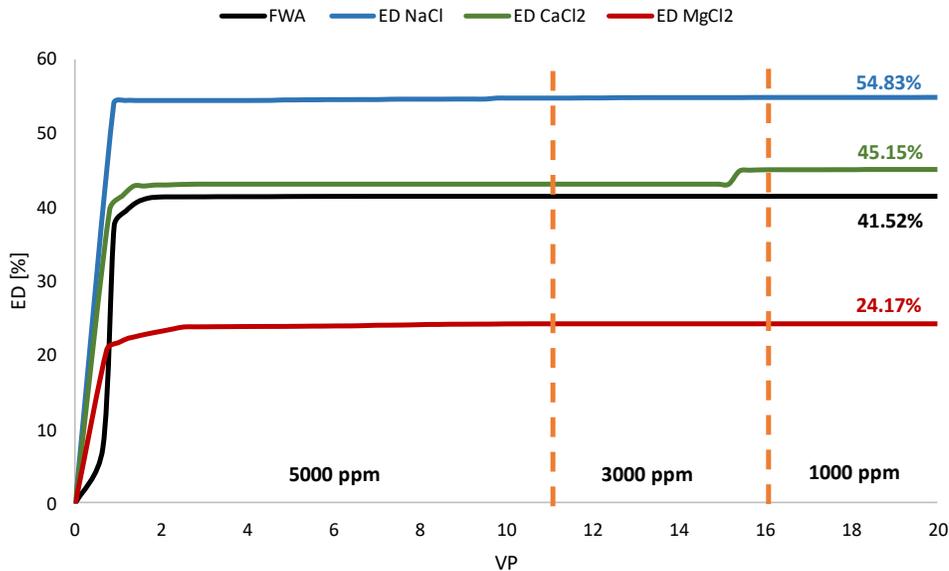


Figura 3-12: Eficiencias de desplazamiento etapa 2.

Tabla 3-8: Estados de saturación iniciales y eficiencias de los desplazamientos.

Ensayo	S _{oi} %	S _{wc} %	TDS (ppm)	K _{ew} %	S _{or} %	% ED
2 - NaCl	80	20	5000	13,04	60,7	54,8
			3000	10,96	60,7	
			1000	10,32	60,7	
3 - MgCl ₂	90	10	5000	18,24	50,93	24,2
			3000	17,92	49,18	
			1000	14,1	49,15	
4 - CaCl ₂	89	11	5000	23,82	40,37	45,2
			3000	20,63	40,31	
			1000	15,36	40,28	

Igualmente se realizó seguimiento iónico a los efluentes colectados durante los desplazamientos mediante la técnica de Electroforesis Capilar EC y se construyeron gráficas donde se correlacionaron los diferenciales de presión y la concentración de los iones de interés además de determinar los valores de pH y conductividad de las muestras analizadas. En la tabla 3-9 se presenta el contenido iónico de las fracciones acuosas después de la restauración de humectabilidad de cada uno de los núcleos de Berea identificados según el componente de la salmuera de inyección empleada en el desplazamiento. La fracción K_{abs} fue obtenida al saturar la roca con FW durante la determinación de la permeabilidad absoluta, la fracción K_{eo1} se colectó cuando al inyectar el crudo, se alcanzó el punto de irrupción crudo-agua y la fracción K_{eo2} se colectó después de 21 días como el primer efluente al cambiar la salmuera de inyección. Así, la fracción K_{eo1} mostró la variación de la composición iónica al iniciar la interacción salmuera:crudo:roca y la fracción K_{eo2} brindó información de la concentración iónica después de 21 días de estabilización, al cambio de concentración de la salmuera de inyección evaluada.

Tabla 3-9: Seguimiento iónico a las fracciones colectadas al alcanzar las condiciones de K_{abs} y K_{eo} del sistema.

Rocas B	Salmuera	Ion	K_{abs}	K_{eo1}	K_{eo2}
			ppm	ppm	ppm
E2	NaCl	Cl ⁻	6843,4	6124,8	10395,4
		Na ⁺	3188,8	3070,7	4254,9
		Mg ²⁺	52,0	0,0	86,5
		Ca ²⁺	622,9	452,5	698,2
E3	MgCl ₂	Cl ⁻	7384,0	6171,4	6679,8
		Na ⁺	3478,1	2894,1	2796,8
		Mg ²⁺	44,4	31,8	0,0
		Ca ²⁺	676,5	484,0	506,4
E4	CaCl ₂	Cl ⁻	6905,4	6088,1	7263,5
		Na ⁺	2539,3	2896,6	2971,4
		Mg ²⁺	37,9	0,0	33,5
		Ca ²⁺	589,6	534,3	413,4

Cuando se evaluaron las salmueras de NaCl las concentraciones determinadas para K_{abs} , mostraron cambios producto de la interacción fluido-roca del sistema, provocando aumentos significativos en las concentraciones de los iones (Tabla 3-8). Las mayores variaciones fueron encontradas para el catión calcio con un aumento del 19% y el anión cloruro con un 9%. Al realizar el balance iónico de las especies se encontraron cerca de 335 ppm restantes que podrían estar ligados a otras especies catiónicas como Si^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , entre otros, no detectadas por EC y que pueden estar contenidos y liberados por el crudo (Fig. 1.1).

Los valores encontrados para las K_{eo1} mostraron una disminución de las concentraciones no solo con respecto a las K_{abs} anteriores, sino también de las presentes en la FW. Es decir, las primeras interacciones de roca:salmuera:crudo generaron cambios en sus diferentes interfases lo que facilitó la retención de los iones en exceso encontrados en la K_{abs} ajustando el balance iónico de las especies. Las determinaciones en el K_{eo2} de las concentraciones después de 21 días de interacción crudo:salmuera:roca mostraron aumentos significativos en las concentraciones de todos los iones detectados comparados con los valores encontrados para K_{abs} y K_{eo1} . El balance iónico en este caso mostró un exceso de más de 1750 ppm de anión cloruro que podría indicar un desalado del crudo, interacciones para la estabilización de crudo sobre la roca o interacciones en la interfaz salmuera-crudo o como microemulsiones.

El desplazamiento de NaCl E2 inició con la inyección de 5000 ppm DE1 y presentó una concentración inicial de sodio de alrededor de 4300 ppm la cual disminuyó drásticamente durante los 2 primeros VP hasta alcanzar la concentración de la salmuera de inyección, después de la cual no se observaron diferencias significativas hasta los 5,5 VP (Fig. 3-13). Entre los 6 y 10 VP se observó una disminución de sodio cerca de 400 ppm con respecto a la concentración de la salmuera de inyección. Igualmente se encontró una disminución por dilución de los cationes magnesio y calcio con valores iniciales de 80 y 600 ppm, respectivamente. Esto es coherente con el hecho de que la roca de Berea fue saturada previamente con FWA antes de la restauración de la humectabilidad con el crudo, una vez que la salmuera de inyección avanzó a través del medio poroso, es posible que desplazara a la salmuera inicial (10800 ppm) aun contenida. El efecto diluyente entre el frente de inyección y la FWA transcurre en el intervalo entre 0 y 2 VP y definió la cantidad de crudo recuperado en el ensayo.

El aumento esperado en el diferencial de presión sobre el núcleo cuando se cambió al fluido de baja salinidad solo fue observado después de las inyecciones de 3000 y 1000 ppm, DE2 y DE3 respectivamente, sin que un incremento en la eficiencia de desplazamiento fuera evidenciado. Dichos cambios en presión pueden estar relacionados con la migración de finos, la formación de una emulsión de crudo -agua o agua-en- crudo o con variaciones en la densidad del frente de inyección. La disminución de la concentración de solutos en las salmueras de sodio podría requerir un mayor esfuerzo por parte de dichos fluidos para desplazar el crudo a través del medio poroso.

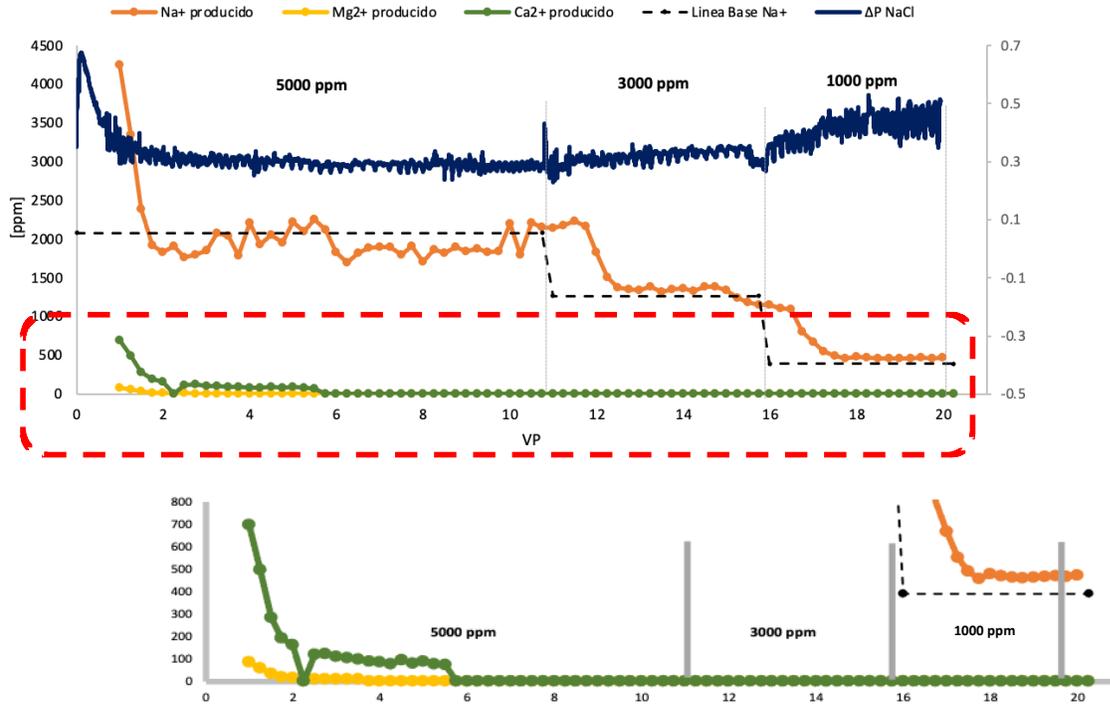


Figura 3-13: Comparación del comportamiento catiónico y ΔP en el desplazamiento E2.

En cuanto al contenido de contraiones cloruro presentes en las mismas formulaciones de inyección, el sistema requirió de 1 VP para alcanzar la concentración de la salmuera inyectada (Fig. 3-14). Este comportamiento fue observado igualmente después de los cambios de concentración de 5000 a 3000 ppm y finalmente a 1000 ppm, después de lo cual las concentraciones encontradas no presentaron diferencias significativas con la línea base.

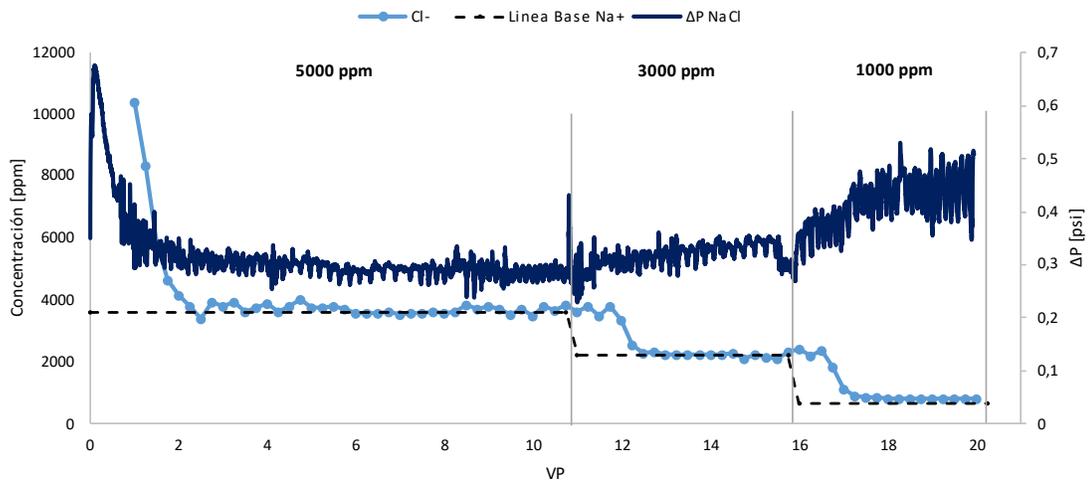


Figura 3-14: Comparación del comportamiento aniónico y ΔP en el desplazamiento E2 (NaCl).

Aunque la determinación de la conductividad de los efluentes colectados mostró una tendencia similar a la observada para los iones sodio y cloruro durante las diferentes etapas de inyección, se pudo observar que las variaciones en el catión sodio afectaron en un mayor grado a la conductividad del sistema, incluso en mayor proporción que el anión cloruro (Fig. 3-15).

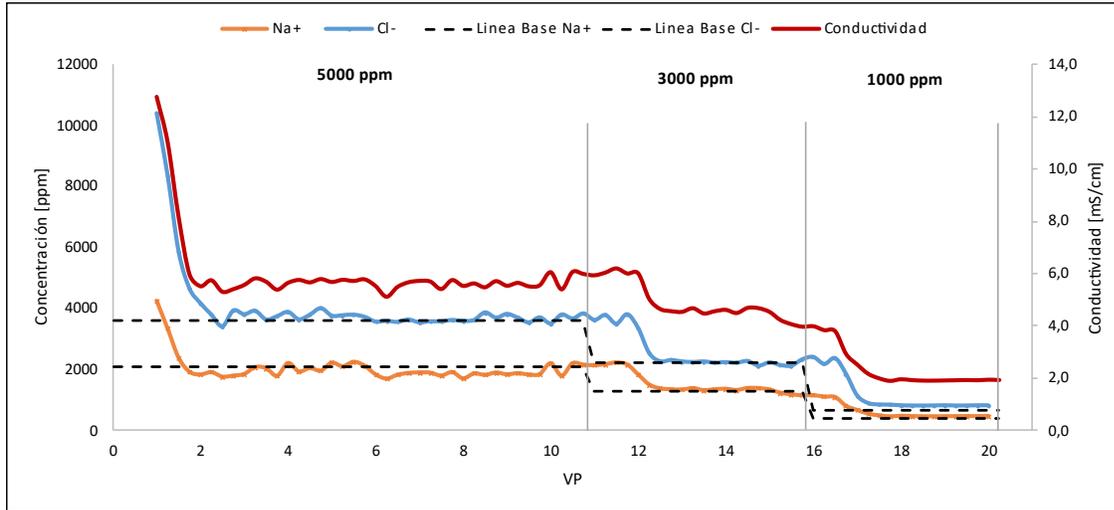


Figura 3-15: Comparación del comportamiento iónico y conductividad en el en el desplazamiento E2 (NaCl).

Igualmente, se observaron variaciones de pH entre los 6,6 y 7,1 durante todo el desplazamiento (Fig. 3-16). La presencia de componentes orgánicos de tipo carboxilato (iones acetato y propionato detectados) pueden evidenciar que el aumento en el pH en los dos primeros VP fue debido a que la disminución de la concentración de la FWA a 5000 ppm causó la desorción de cationes que actuaban como puentes entre la roca y los componentes polares del crudo. Después de la no detección de dichos iones, el valor del pH se estabilizó y se mantuvo constante hasta los 17 VP, después de lo cual se evidenció un leve incremento de pH luego de la inyección y estabilización de la salmuera de 1000 ppm. Este aumento de pH coincidió con el aumento en el diferencial de presión del sistema.

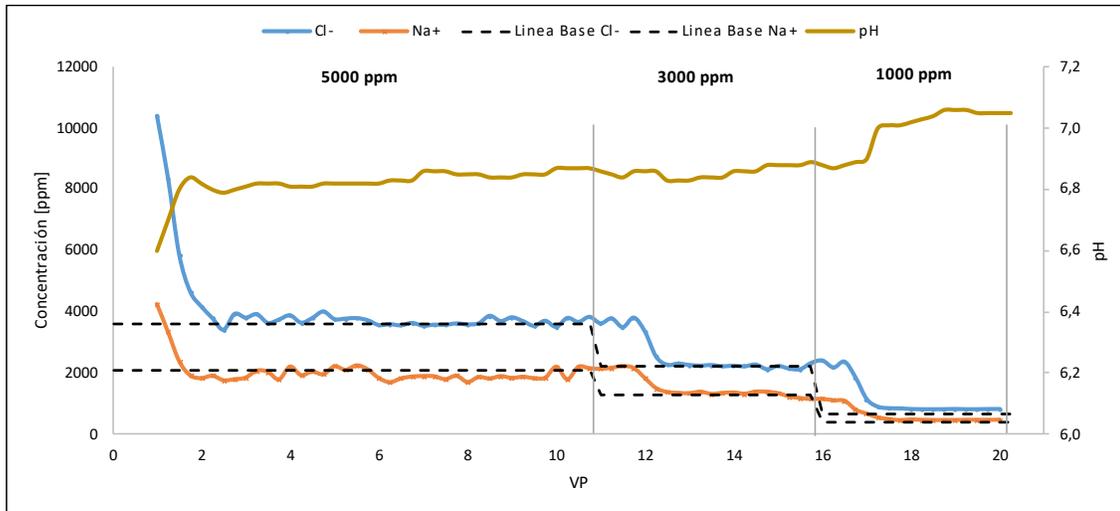


Figura 3-16: Comparación del comportamiento iónico y pH en el desplazamiento E2.

Para el ensayo 3 la determinación de las concentraciones iónicas en K_{abs} evidenció aumentos porcentuales superiores a los determinados para la Berea empleada en el desplazamiento de NaCl (Tabla 3-8). En este caso, la determinación de aniones mostró un aumento de más de 1150 ppm del anión cloruro con respecto a la salmuera de inyección cuando la K_{abs} fue determinada. De este contenido, tan solo 800 ppm correspondieron al balance iónico de los cationes encontrados; los 350 ppm restantes demostrarían la presencia de especies catiónicas no detectadas por el método empleado o provendrían de la dilución de diferentes minerales encontrados en la roca de Berea. Al igual que para la roca A del ensayo con salmueras de NaCl, los valores en la K_{e01} mostraron una disminución de las concentraciones con respecto no solo a la K_{abs} , sino también de las de la FWA en porcentajes por encima, en todos los casos, del 20%. Dichas variaciones llevaron al sistema a un equilibrio iónico comparable con el determinado para la roca previamente evaluada. La determinación de la composición iónica en K_{e02} mostró una variación significativa de solo los iones cloruro con un exceso de 226 ppm en el balance iónico.

Seguidamente, se determinó el comportamiento de los iones magnesio a lo largo de la inyección de 20 VP de salmueras de $MgCl_2$ (Fig. 3-17). Durante los primeros 2,5 VP inyectados se observó el aumento esperado de la concentración de los iones magnesio, mientras que la concentración de sodio, ausente en la salmuera inyectada, disminuyó por procesos de dilución hasta su no detección por EC. Se observó una concentración inicial

de iones calcio de 506 ppm, alcanzando un máximo de 1000 ppm a los 1,5 VP, para finalmente disminuir hasta su no detección a los 3 VP. Durante la inyección de las diferentes concentraciones de salmueras, la concentración de magnesio solo alcanzó el valor de la línea base cuando se inyectó la salmuera de 1000 ppm, lo cual fue indicativo de la saturación de magnesio en la interfaz salmuera:roca:crudo, por la inyección de las concentraciones de 5000 y 3000 ppm.

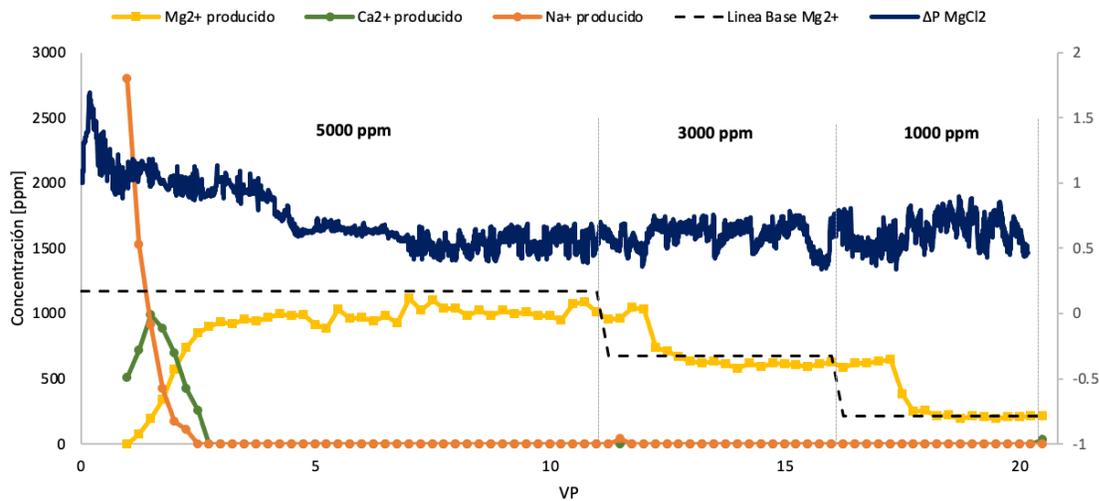


Figura 3-17: Comparación del comportamiento catiónico y ΔP en el desplazamiento E3 ($MgCl_2$).

El aumento en la concentración de calcio hasta los 1000 ppm evidenció un intercambio iónico entre la fase acuosa y la roca. Como era esperado debido a la ausencia de cationes diferentes al magnesio, la concentración de sodio disminuyó abruptamente antes de los 3 VP caso contrario a lo observado para el calcio. Durante los primeros 1,5 VP este catión aumentó hasta alcanzar los 1000 ppm, disminuyendo hasta su no detección cerca de los 3 VP. Este intercambio de calcio y sodio por iones magnesio, podría ser la responsable de la baja eficiencia alcanzada durante este desplazamiento. Después de la remoción de sodio y calcio en su totalidad, los iones magnesio, conservaron su afinidad con la roca y por este motivo no se observó el incremento en la concentración hasta la encontrada para

la LB. Los iones magnesio adsorbidos estarían estabilizando las cargas en la interfase roca (grupos silanol)-crudo (grupos carboxilato), disminuyendo de esta forma el espesor de la doble capa eléctrica y dificultando la alteración de la humectabilidad y potencialmente el recobro de crudo.

Se encontró en la fracción acuosa colectada durante la medición de la permeabilidad efectiva K_{eo2} que la concentración de todas las especies disminuyó con respecto a la línea base y a K_{eo1} . Esto podría estar relacionado con la disminución del pH desde 6,8 hasta un valor de 5,5 al comienzo del ensayo, debido posiblemente a la transferencia de componentes polares ácidos desde el crudo hacia la salmuera (Fig.3-18). Es posible que durante los primeros VP las especies orgánicas atraviesen la interfase y los cationes del medio (en exceso) solvaten a los grupos carboxilatos, estabilizando de esta manera la carga neta del límite interfacial. Esto conllevaría a una disminución en la concentración de iones libres en la salmuera. La presencia de componentes orgánicos de tipo carboxilato (iones acetato, entre otros) podría explicar que el ensayo comience con el menor valor de pH registrado y a medida que decrece la concentración de dichas especies, incrementa lentamente el pH hasta un valor promedio de 7 a lo largo de 14 VP. Otra posible explicación al incremento del contenido de iones calcio estaría relacionada con la disminución del pH a los 1,70 VP, que conllevaría al incremento en la concentración de protones locales en el sistema, y debido a su alta reactividad (bajo radio y peso iónico y alta capacidad de intercambio iónico) pueden reemplazar fácilmente iones divalentes de la superficie del medio poroso. Esto explicaría el incremento de la cantidad de iones calcio libres al comienzo del ensayo (1000 ppm).

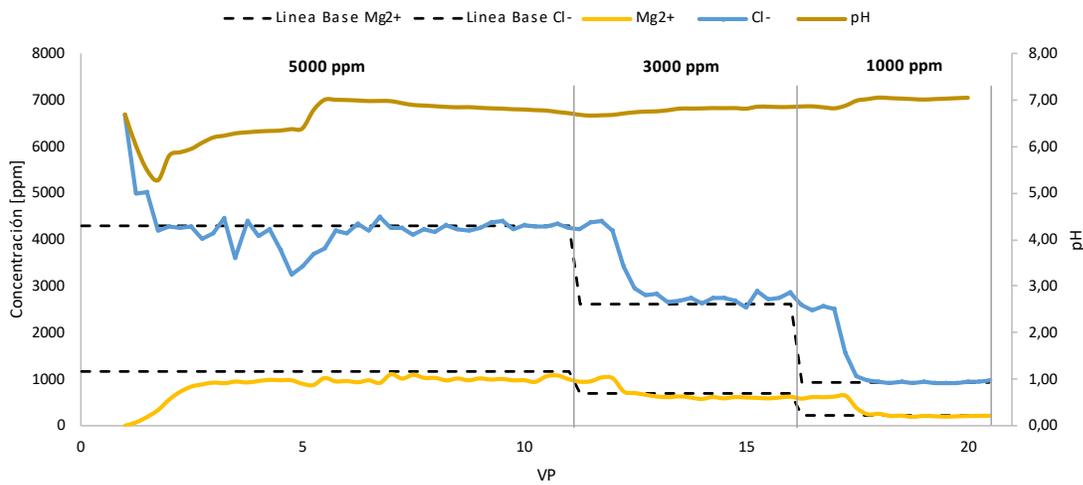


Figura 3-18: Comparación del comportamiento iónico y pH en el desplazamiento E3 ($MgCl_2$).

Mientras que la mayor variación en cuanto a diferencial de presión se observó al comienzo del ensayo, la curva mostró un descenso durante la inyección de 5000 ppm de $MgCl_2$ hasta los 7 VP denotando la baja capacidad de la formulación para facilitar el arrastre de crudo. Luego, cuando se emplearon las salmueras de 3000 y 1000 ppm de $MgCl_2$, solo se observó un ligero incremento en la presión (0,1-0,4 psi). A pesar de esto, no se evidenció incremento en la eficiencia del desplazamiento. En este caso, cuando se emplearon las salmueras de $MgCl_2$, no se observó el comportamiento esperado el cual llevaría a un aumento en la presión del sistema como el encontrado en el desplazamiento E2.

Tal y como se mencionó en el análisis de iones sodio, el efecto diluyente entre la salmuera de inyección de 5000 ppm y el FWA transcurrió en los 2 primeros VP del ensayo y definió la cantidad de crudo total desplazado reportada como eficiencia del desplazamiento (24,17%). Cuando se realizó la inyección de las salmueras de 3000 y 1000 ppm, a los iones cloruro les tomó cerca de 1,5 VP alcanzar la concentración esperada (2600 y 930 ppm, respectivamente), luego del efecto de dilución del frente de inyección (Fig. 3-19). De manera general se tiene que el comportamiento de los iones cloruro fue muy similar al

observado en el sodio a lo largo de todas las etapas de inyección y se ajustó parcialmente a las concentraciones teóricas esperadas durante todo el ensayo.

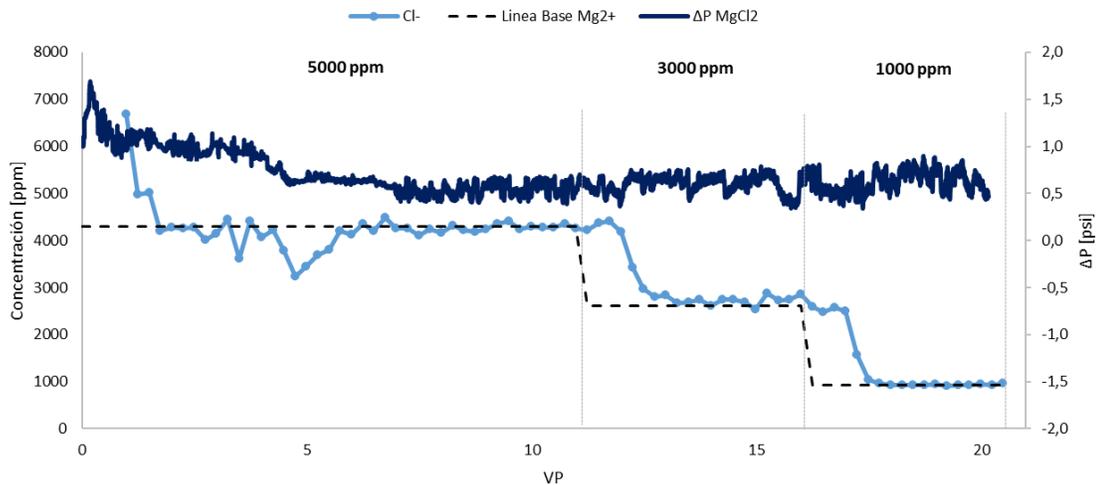


Figura 3-19: Comparación del comportamiento aniónico y ΔP en el desplazamiento E3 ($MgCl_2$).

En cuanto al comportamiento de la curva de conductividad, en la figura 3-20 se observó una tendencia similar a la de los iones calcio y cloruro a lo largo de todas las etapas de inyección. No se evidenciaron fluctuaciones significativas en todo el intervalo de medición (2-14 mS/cm).

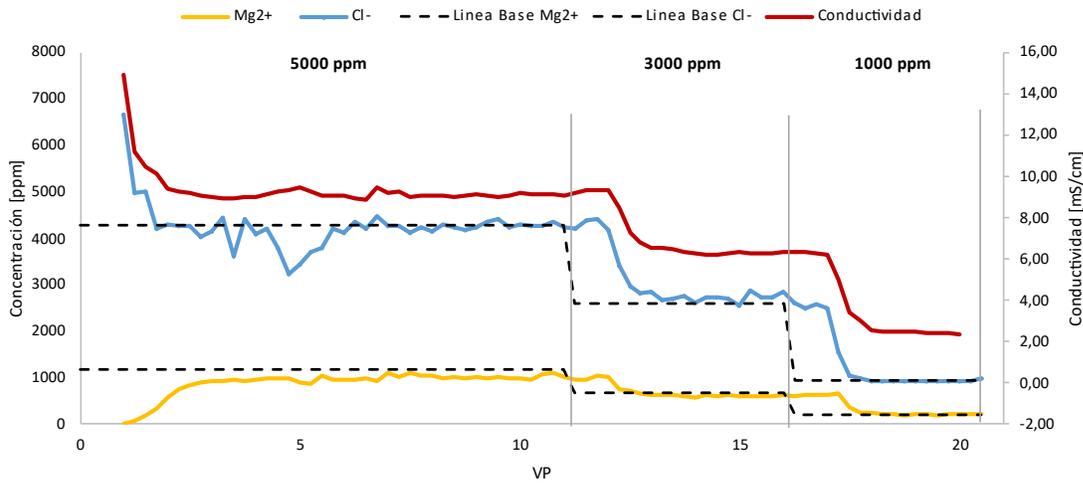


Figura 3-20: Comparación del comportamiento iónico y conductividad en el desplazamiento E3.

Para el ensayo 4, contrario a lo encontrado para los plugs de roca A anteriores, la K_{abs} mostró una disminución cercana al 25% en la concentración de sodio con respecto a la salmuera de inyección, mientras que los demás valores mostraron correlación con los obtenidos para el plug del ensayo con NaCl. Igualmente, cuando se determinaron las concentraciones en el K_{eo1} , el catión sodio mostró una disminución del 12% con respecto a la etapa anterior, aunque esta fue una situación atípica solo encontrada en este caso, se observó un balance iónico ajustado al igual que en los demás ensayos. Para el K_{eo2} , se observó una concentración mayor de cloruro y una retención del catión calcio en el sistema evaluado mientras que las concentraciones para el sodio y magnesio no mostraron diferencias significativas. El balance iónico de las especies mostró un exceso de cloruro de cerca de 750 ppm, mayor al reportado para la roca A E3 aun cuando se observó una diferencia de 120 ppm con respecto a K_{eo1} y cerca de 90 ppm con la línea base.

Se determinó entonces el comportamiento de los iones calcio a lo largo de la inyección de 22 VP de las salmueras de $CaCl_2$ (Fig. 3-21). El ensayo comenzó con la inyección de 5000

ppm de CaCl_2 DE1, observándose concentraciones iniciales de 3000 y 480 ppm para sodio y calcio, respectivamente. Mientras la cantidad de iones Na^+ decreció a medida que avanzó el ensayo, la concentración de iones calcio aumentó hasta alcanzar un valor promedio de 1810 ppm, correspondiente con la salmuera de inyección empleada. También se evidenció la aparición de iones potasio y magnesio en cantidades inherentes a la salmuera de yacimiento, con valores de 60 y 80 ppm, respectivamente.

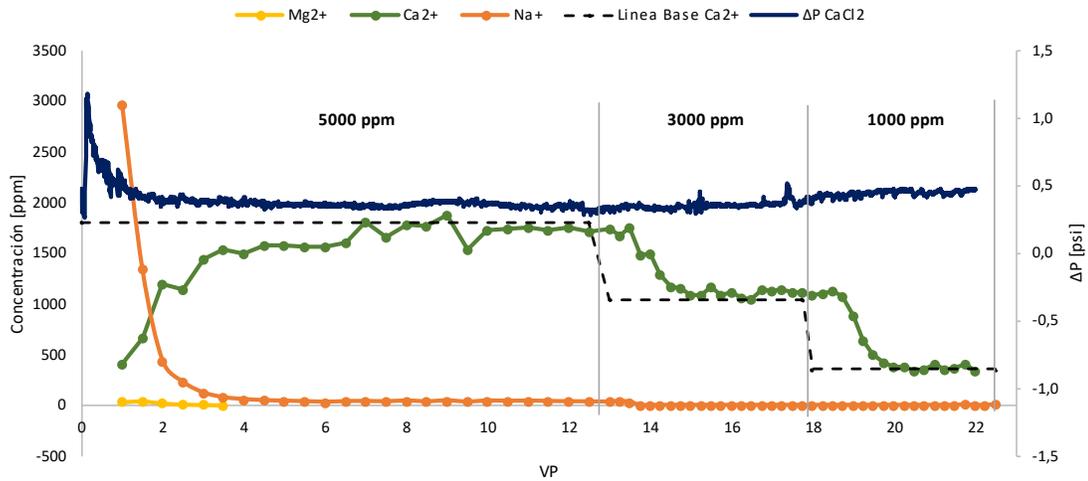


Figura 3-21: Comparación del comportamiento catiónico y ΔP en el desplazamiento E4 (CaCl_2).

Es importante resaltar que dicho efecto diluyente entre el frente de inyección y la salmuera de formación transcurrió en el intervalo entre 0 y 2,5 VP y aparentemente definió la cantidad de crudo recuperada, no obstante, se evidenció un incremento adicional de crudo del 3% a los 15 VP la inyección de 3000 ppm de CaCl_2 . Esto podría atribuirse a una leve variación en el diferencial de presión observado en el mismo punto del eje de inyección, que podría implicar el flujo de salmuera por un nuevo camino preferente en el medio poroso (incremento parcial de la permeabilidad en ese instante de tiempo en el sistema: garganta de poro de la roca). El diferencial de presión mostró un comportamiento constante durante la inyección de 5000 ppm de CaCl_2 y una tendencia de incremento de presión (0,1-0,2 psi) cuando se emplearon las salmueras de 3000 y 1000 ppm de CaCl_2 . Estas variaciones en presión estarían relacionadas con el cambio de densidad del frente de inyección, ya que cada vez se tenían menores cantidades de solutos en las salmueras de

calcio (DE2 y DE3), lo que podría representar un mayor esfuerzo requerido por parte de dichos fluidos para empujar el crudo a través del medio poroso. Es posible observar que al sistema le tomó alrededor de 1,5 VP alcanzar la estabilización luego de la variación en la concentración de la salmuera de inyección, esto estaría relacionado posiblemente con los cambios de densidad mencionados anteriormente.

En cuanto al contenido de contraiones cloruro presentes en las mismas formulaciones de inyección, a medida que el ensayo transcurrió, se evidenció la disminución considerable de concentración de Cl^- hasta alcanzar un valor promedio de 3800 ppm aproximadamente en tan solo 1 VP (Fig. 3-22). Tal y como se mencionó anteriormente, en el análisis de iones calcio, el efecto diluyente entre la salmuera de inyección de 5000 ppm y la FWA transcurre en los 2 primeros VP del ensayo y prácticamente definió la cantidad de crudo total desplazado, con la excepción del ligero incremento a los 15 VP durante la inyección de la salmuera de 3000 ppm de CaCl_2 (45,15%). Cuando se realizó la inyección de las salmueras de 3000 y 1000 ppm, se requirieron cerca de 1,5 VP para alcanzar la concentración de los iones cloruro esperada (2492,3 y 791,1 ppm, respectivamente), luego del efecto de disolución del frente de inyección.

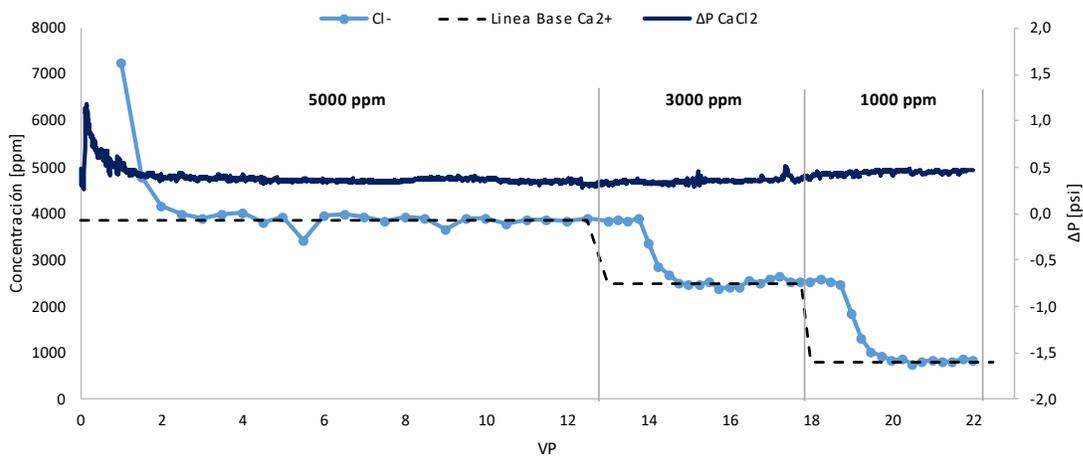


Figura 3-22: Comparación del comportamiento aniónico y ΔP en el desplazamiento E4 (CaCl_2).

En cuanto al comportamiento de la curva de conductividad se observó una tendencia similar a la encontrada para los iones calcio y cloruro a lo largo de todas las etapas de inyección (Fig. 3-23). No se evidencian fluctuaciones significativas en todo el intervalo de medición (2,40-14,40 mS/cm). Contrario a las evaluaciones previas donde durante los primeros VP se observaron disminuciones en los valores de pH, en el caso de la salmuera de CaCl₂ de 5000 ppm se observó un incremento desde 5,9 hasta las 6,9 unidades de pH. Se observó un leve incremento de pH luego de la inyección de la salmuera de 1000 ppm (Fig. 3-24).

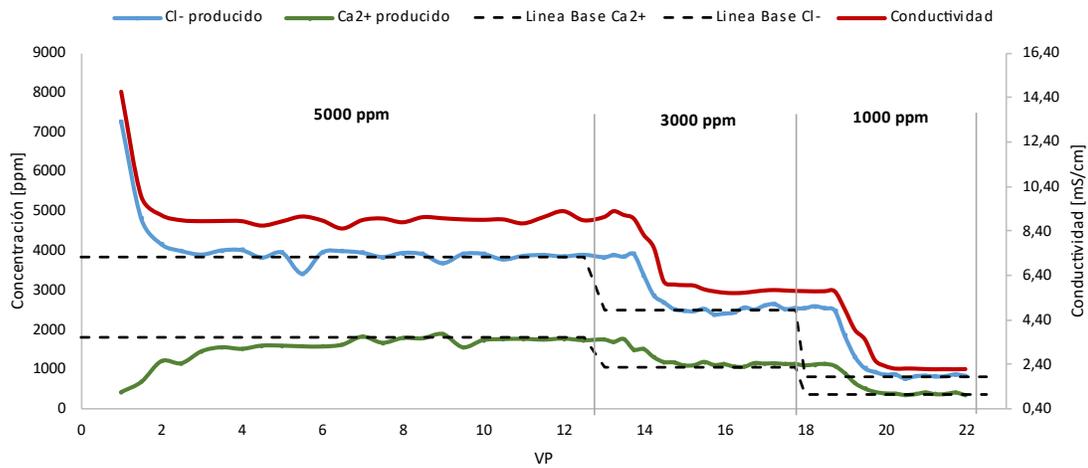


Figura 3-23: Comparación del comportamiento iónico y conductividad en el en el desplazamiento E4 (CaCl₂).

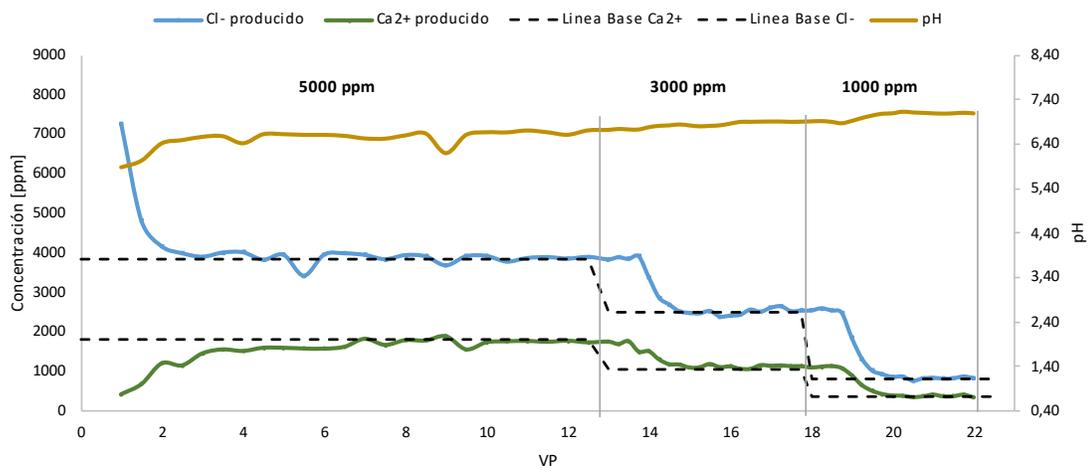


Figura 3-24: Comparación del comportamiento iónico y pH en el desplazamiento E4 (CaCl₂).

Se identificaron y cuantificaron aniones orgánicos en los primeros VP de los tres desplazamientos evaluados, los cuales no fueron observados cuando se empleó FWA (Tabla 3-10). En los primeros VP después de la inyección de 5000 ppm de NaCl se observó la presencia de iones acetato y propionato en el primer VP inyectado a concentraciones de 284 y 21 ppm, respectivamente. Igualmente, en los desplazamientos con MgCl₂ y CaCl₂ a 5000 ppm, se observó al anión acetato a concentraciones de 95,2 y 100,6 ppm, que disminuyeron considerablemente hasta su no detección después de 1,5 VP inyectados. Dichos componentes orgánicos ácidos polares están en la capacidad de traspasar la interfase crudo-salmuera de acuerdo a evidencia previa en ensayos crudo:salmuera presentados en el capítulo 2 (disminución del pH e incremento de la conductividad en las fracciones acuosas), igualmente pudieron ser los responsables del decrecimiento en los pH en estos VP.

Tabla 3-10: Concentración de aniones cloruro y orgánicos encontrados en los desplazamientos evaluados.

5000 ppm	VP	Cloruro	Acetato	Propionato
		ppm	ppm	ppm
NaCl	0,99	10395,4	283,9	21,2
	1,24	8355,8	185,1	0,0
MgCl ₂	1,49	5875,9	< 30,0	0
	0,99	6679,8	95,2	0,0
CaCl ₂	1,24	4985,6	38,4	0,0
	0,99	7263,5	100,6	0,0
CaCl ₂	1,49	4801,7	30,2	0,0

Los resultados encontrados ratificaron los hallazgos observados en la Etapa 1 y demostraron que el catión magnesio fue fuertemente retenido en la interfaz crudo:roca:salmuera llevando a una disminución significativa de la eficiencia del desplazamiento. Esta disminución pudo ser atribuida a las variaciones en la humectabilidad de la superficie al interaccionar los iones Mg^{2+} con las moléculas orgánicas presentes en el crudo. Estos resultados también confirmaron el fenómeno de salting out observado en la E1 ($MgCl_2$ 1000ppm, KCl 1000 ppm y $CaCl_2$ 2000 ppm) (Sección 3.3.1) de acuerdo a los datos encontrados cuando se evaluaron los iones monovalentes. Igualmente se puede sugerir que la variación en el diferencial de presión observado en la Etapa 1 E1 ($MgCl_2$ 1000ppm, KCl 1000 ppm y $CaCl_2$ 2000 ppm) cuando se evaluó la salmuera de 2000 ppm de $CaCl_2$, que no fue observado en los ensayos de la Etapa 2 E4 ($CaCl_2$), fue resultado del protocolo de evaluación empleado donde las evaluaciones de las diferentes salmueras se realizaron de forma secuencial con resaturaciones con crudo. Así, este aumento en el diferencial de presión pudo deberse a la acumulación de efectos producto de las diferentes inyecciones y restauraciones realizadas como por ejemplo a las formación de dispersiones in situ que pueden explicar los incrementos en los diferenciales de presión observados en la etapa 1 (Fig. 3.5).

3.2.3 Etapa 3. Desplazamientos E5-E9.

Basados en la importancia del intercambio iónico que se puede evidenciar entre salmueras de baja salinidad y crudo de la formación, en esta etapa se presentan los resultados para sistema crudo:roca:salmuera empleando diferentes plugs de rocas con propiedades y características sin variaciones significativas con aquellas determinadas para la Roca B (Tabla 1-2, sección 3.2), sistema considerado como posible candidato para prueba piloto de la tecnologías de *ABC WF*. Es importante destacar que las muestras de roca proceden de un campo de formación de arenisca y agua de formación de alta salinidad (44462 ppm). Por lo tanto, en esta etapa inicialmente se buscó estudiar el efecto de diluir el agua de producción con agua fresca de captación *CWC* (144 ppm) disponible en el campo.

Para evaluar la influencia de la concentración del agua de formación encontrada en los diferentes pozos de producción, se preparó el agua de formación *FWB* con concentración superior a la previamente empleada en las etapas E1 ($MgCl_2$ 1000ppm, KCl 1000 ppm y $CaCl_2$ 2000 ppm) y E2 (NaCl). A partir de esta concentración inicial se prepararon diluciones al 50%, 10% y 1% las cuales fueron inyectadas bajo el protocolo de la Etapa 3

empleando al agua de captación del mismo pozo *CWC*, salmuera de 141 ppm, como la de menor concentración (Tabla 3-11).

Tabla 3-11: Concentraciones de las salmueras a evaluar en E5-E9.

Salmuera	Concentración [ppm]					
	TDS	LB Cl ⁻	LB Na ⁺	LB K ⁺	LB Mg ²⁺	LB Ca ²⁺
<i>FWB</i>	44462,0	29100,7	11527,8	0,0	385,1	4513,5
<i>FWB</i> (50%)- <i>CWC</i> (50%)	22302,0	13401,5	6256,4	0,0	202,5	2467,2
<i>FWB</i> (10%) <i>CWC</i> (90%)	4573,0	2410,0	1287,5	0,0	38,9	485,6
<i>FWB</i> (1%) <i>CWC</i> (99%)	584,0	322,5	171,1	2,0	6,8	50,5
<i>CWC</i>	144,0	82,3	52,9	2,3	1,9	4,8

Se inició con la evaluación de las salmueras en orden decreciente comenzando el ensayo 5 con la *FWB* seguida de sus diluciones y el ensayo 6 con la dilución del 50% (Tabla 3-12, 13). Las mayores eficiencias de desplazamiento fueron encontradas con las más altas variaciones en las concentraciones, E9 con un 65,1% y E8 con una %ED cercana al 71% sin ser una evaluación *ABC WF*. También se observó que la disminución de la concentración en E5 presentó una eficiencia más alta que cuando se inició con la dilución del 50% en E6 aunque en ambos casos se emplearon disminuciones en las concentraciones que pueden interpretarse como de baja salinidad (Fig. 3-25). La eficiencia más baja se observó cuando se inyectó una concentración menor a 5000 ppm seguida de una concentración de 584 ppm, esto podría indicar que el efecto de baja salinidad es observable cuando el agua de formación inicial en el pozo presenta valores por encima de los 10000 ppm, como lo fue observado en etapas 1 y 2. En sistemas donde el agua en pozo presente concentraciones en el rango de aplicación del *ABC WF* se observarían las eficiencias de desplazamiento más bajas.

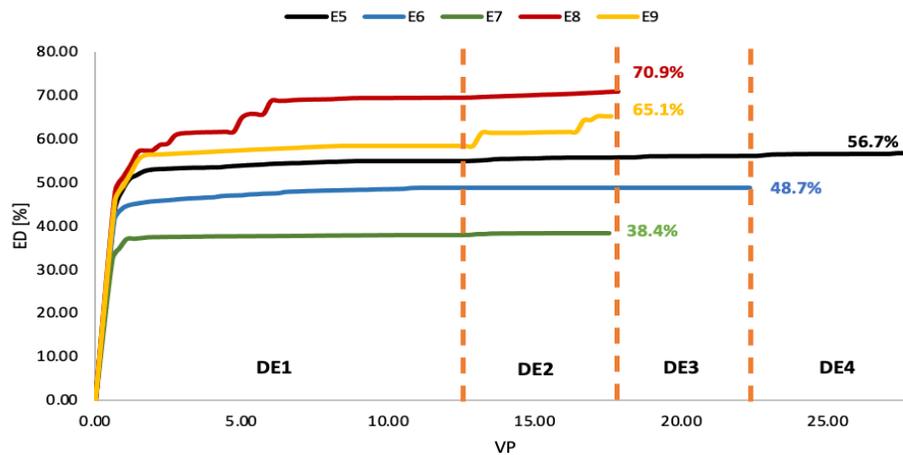


Figura 3-25: Curvas de las eficiencias de desplazamientos de los E5 a E9.

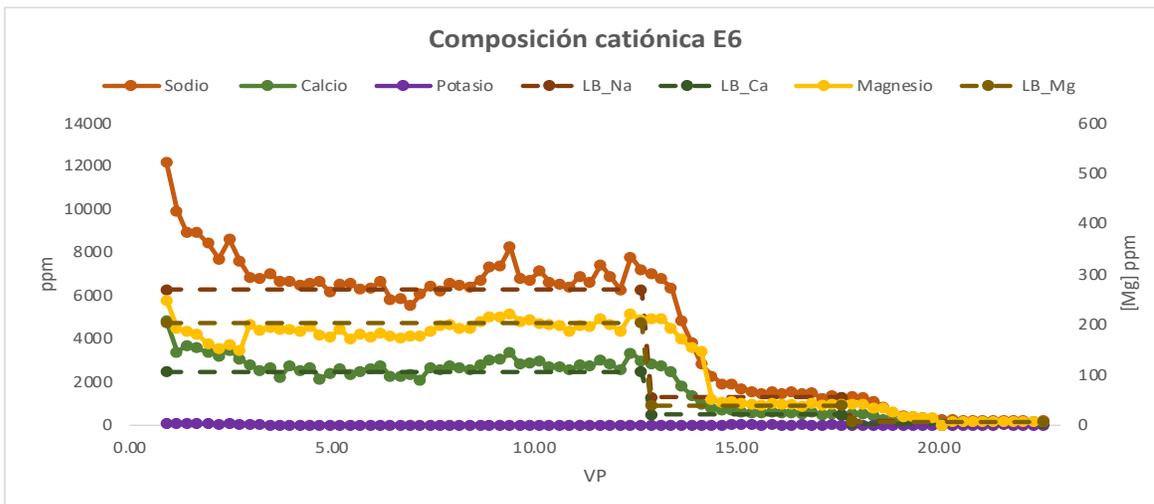
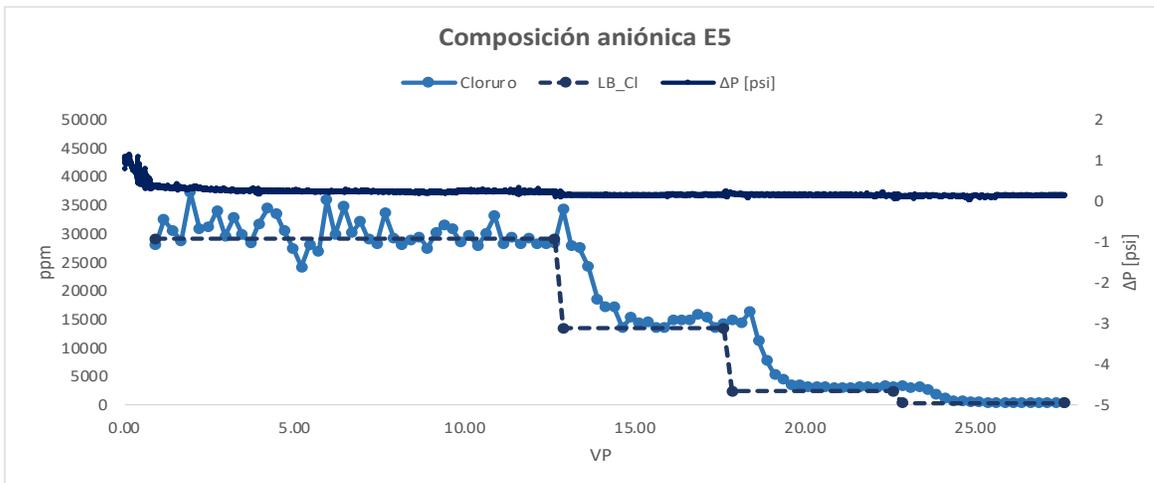
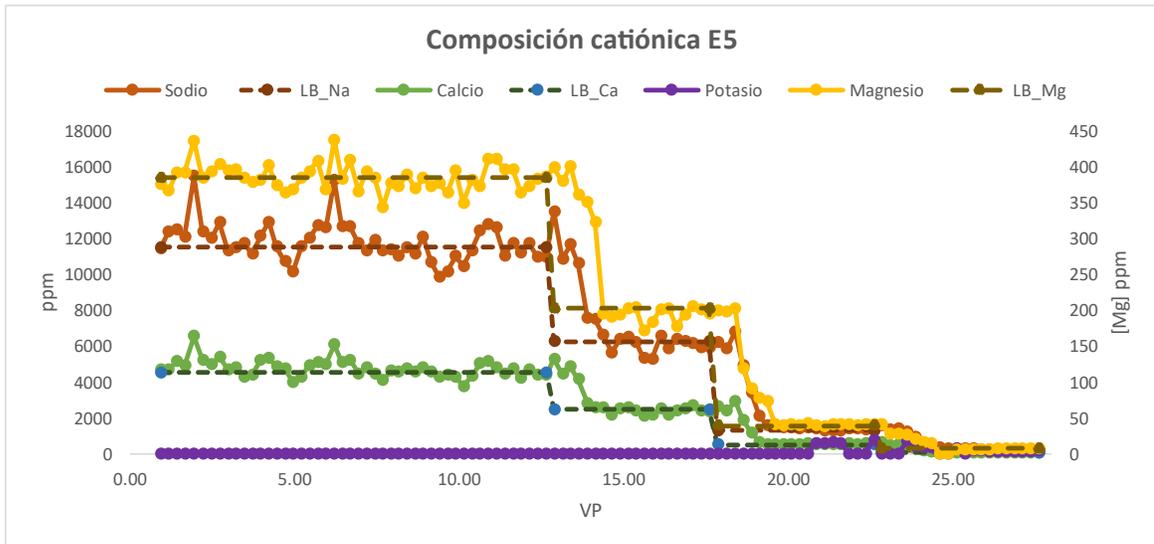
Tabla 3-12: Eficiencias de desplazamientos y concentraciones empleadas en E5 a E9.

Ensayo	% ED	DE1	DE2	DE3	DE4
5	56,7	<i>FWB</i>	<i>FWB (50%)- CWC (50%)</i>	<i>FWB (10%) CWC (90%)</i>	<i>FWB (1%) CWC (99%)</i>
6	48,7	<i>FWB (50%)- CWC (50%)</i>	<i>FWB (10%) CWC (90%)</i>	<i>FWB (1%) CWC (99%)</i>	-
7	38,4	<i>FWB (10%) CWC (90%)</i>	<i>FWB (1%) CWC (99%)</i>	-	-
8	70,9	<i>FWB (1%) CWC (99%)</i>	<i>FWB</i>	-	-
9	65,1	<i>FWB</i>	<i>CWC</i>	-	-

Tabla 3-13: Estados de saturación iniciales y eficiencias de los desplazamientos.

Ensayo	S _{oi} %	S _{wc} %	DE	K _{ew} %	S _{or} %	% ED
5	75	25	1	26,59	33,87	56,7
			2	38,79	33,27	
			3	37,88	32,98	
			4	38,12	32,5	
6	78	22	1	19,12	38,5	48,7
			2	21,69	38,5	
			3	21,21	38,5	
7	66	34	1	24,08	40,76	38,4
			2	24,8	40,48	
8	82	18	1	10,74	24,95	70,9
			2	11,57	23,82	
9	65	35	1	9,95	26,91	65,1
			2	3,14	22,51	

Las concentraciones determinadas por EC para los diferentes VP se presentan en la figura 3-26, donde a modo esquemático en el E5 se presentan en líneas punteadas las concentraciones iónicas de las salmueras inyectadas. El análisis de resultados mostró que las concentraciones de los efluentes colectados no presentaron diferencias significativas con la concentración de las salmueras preparadas. En ambos casos fueron necesarios de 4-6 VP para detectar el cambio en la concentración de la salmuera de inyección.



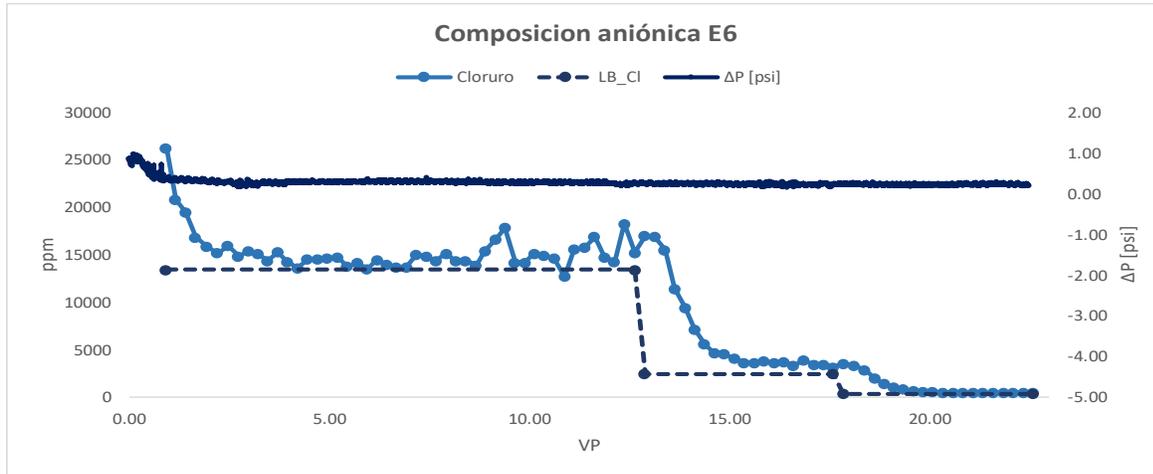


Figura 3-26: Composición iónica de los ensayos E5 y E6 (las líneas punteadas indican las concentraciones de las salmueras preparadas y su secuencia de inyección).

Al iniciar el desplazamiento del E6, en los dos primeros volúmenes porosos se observó una disminución en la concentración del catión magnesio por debajo de la concentración inyectada mientras que en estos mismos VP la concentración del catión calcio se mantuvo por encima de la concentración inyectada (Fig. 3-27). Este comportamiento pudo ser indicativo de un intercambio catiónico entre los cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} previamente observado en los ensayos anteriores, en los cuales la eficiencia de desplazamiento fue inferior al compararse con aquellos en los que no se observó dicho intercambio. En todos los casos fueron necesarios cerca de 3VP para que la concentración detectada de Mg^{2+} en los efluentes alcanzará la concentración inyectada.

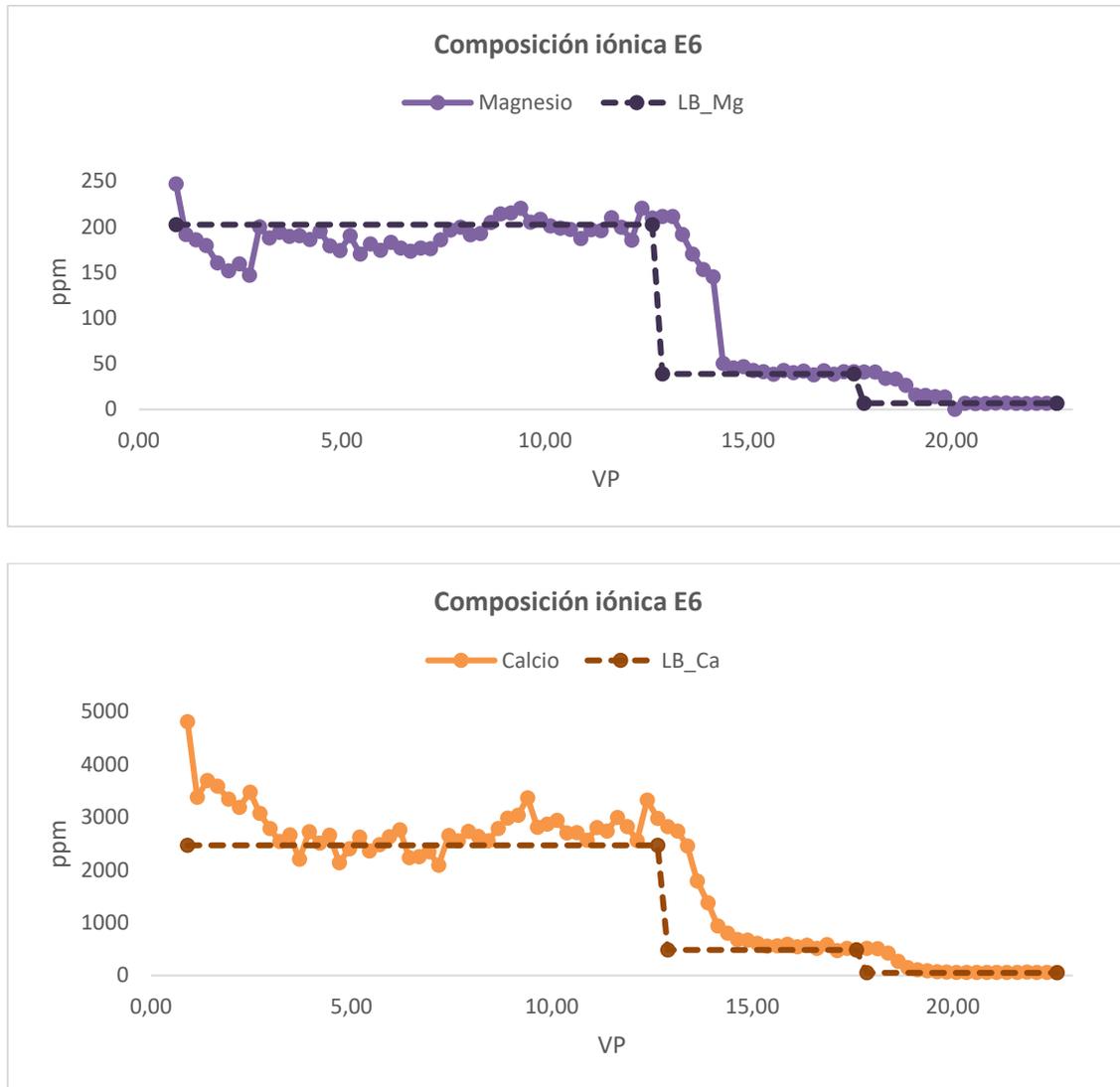


Figura 3-27: Perfiles de Mg^{2+} y Ca^{2+} de los efluentes en E6 (las líneas punteadas indican las concentraciones de las salmueras preparadas y su secuencia de inyección).

Para el ensayo 7, con la menor eficiencia de desplazamiento encontrada en los ensayos de la etapa 3, no se encontraron variaciones significativas entre las concentraciones de las salmueras inyectadas y las de los efluentes (Fig. 3-28). Este resultado entonces no pudo ser atribuido al intercambio catiónico observado en los ensayos previos y en cambio se encontró directamente relacionado con la baja concentración de la salmuera DE1, lo cual fue indicativo de la necesidad de concentraciones iniciales por encima de las establecidas como de baja salinidad. En este caso, las concentraciones determinadas en los efluentes alcanzaron las de las salmueras de inyección después de cerca de 2 VP cuando se

disminuyeron sus concentraciones y cerca de 5 VP cuando las concentraciones en las salmueras de inyección aumentaron.

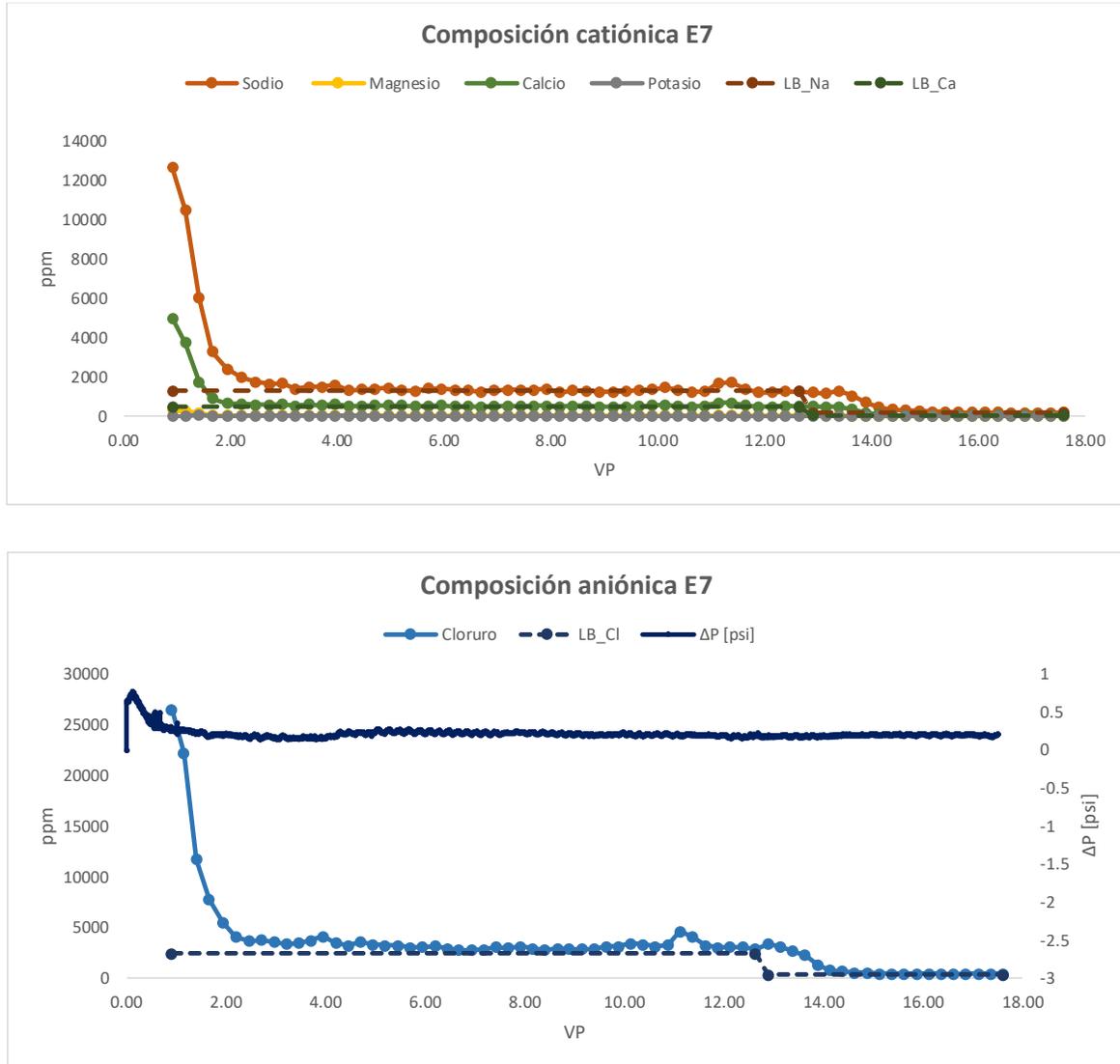
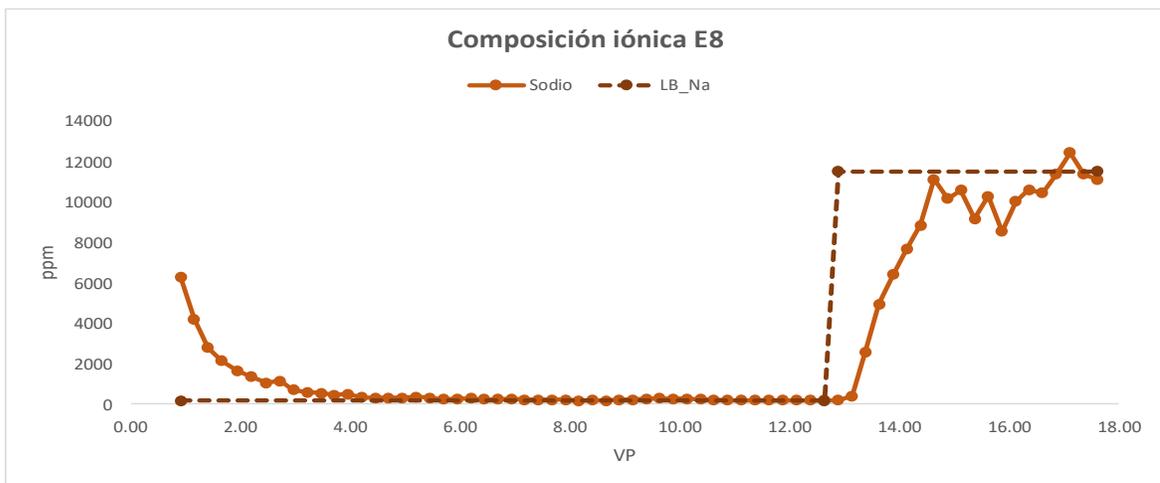
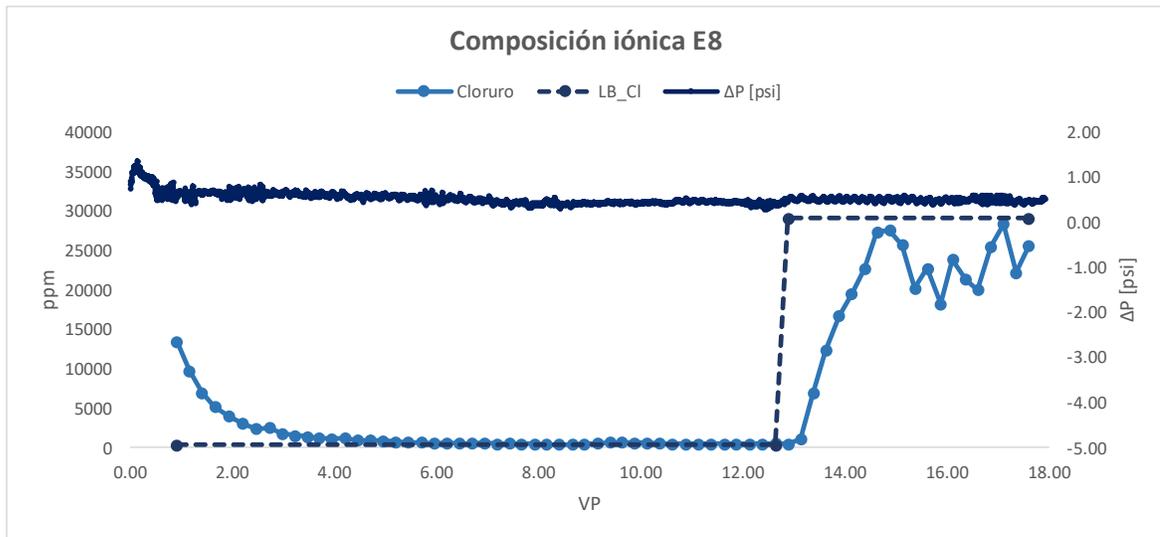
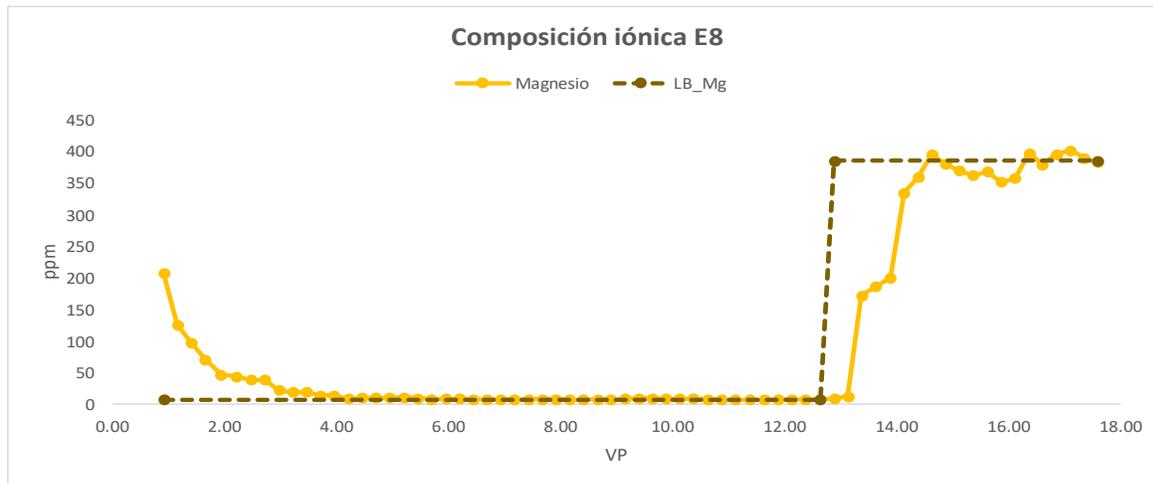
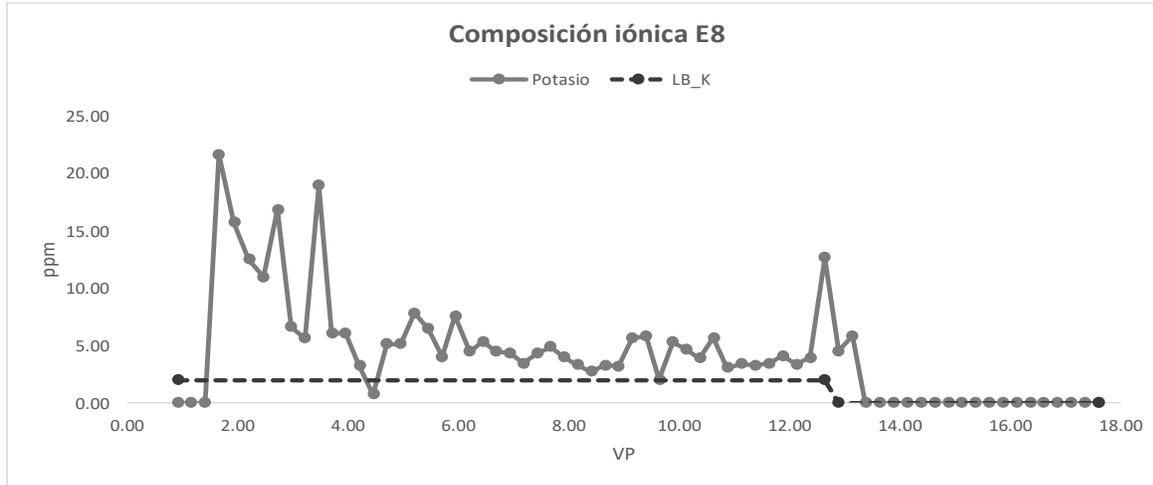


Figura 3-28: Composición iónica del ensayo 7 (las líneas punteadas indican las concentraciones de las salmueras preparadas y su secuencia de inyección).

El ensayo 8, con la eficiencia de desplazamiento más alta de los ensayos de la etapa 3, involucró la evaluación inicial con una salmuera de baja salinidad seguida de la salmuera de formación *FWB* de 44462 ppm (Fig. 3-29). Si bien este desplazamiento no pudo ser catalogado como una evaluación de baja salinidad, permitió la evaluación del

comportamiento del sistema cuando se realizaron aumentos significativos en las concentraciones, siendo que, en los ensayos previos, las variaciones en las concentraciones de los cationes fueron descendentes. En este caso se encontró que para detectar la concentración inyectada fueron necesarios cerca de 5VP, después de los cuales, la concentración de magnesio presentó la menor variabilidad entre los iones evaluados. Por otro lado, la variabilidad en las concentraciones observadas del anión cloruro en los efluentes después de alcanzar la concentración inyectada presentó un balance iónico con sus correspondientes contraiones sodio y calcio, respectivamente.





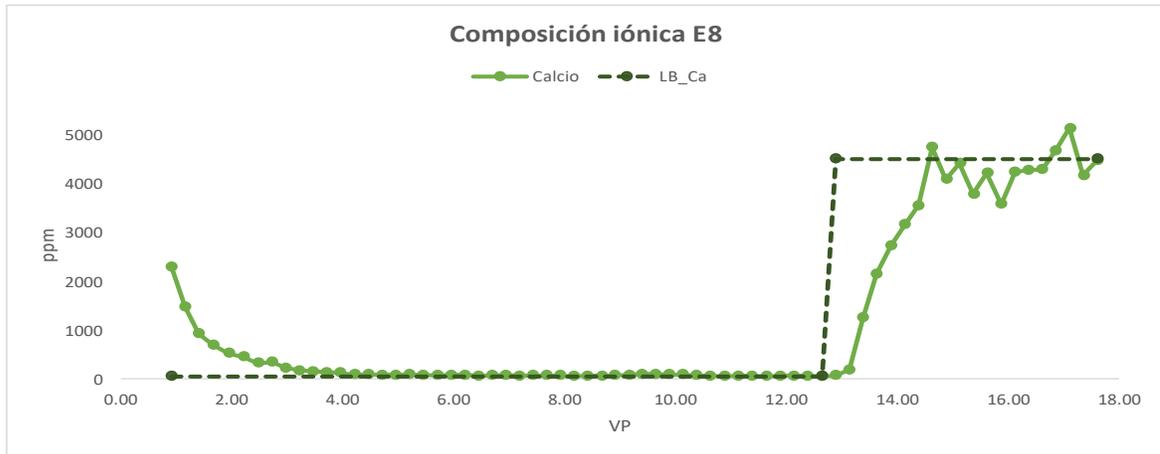
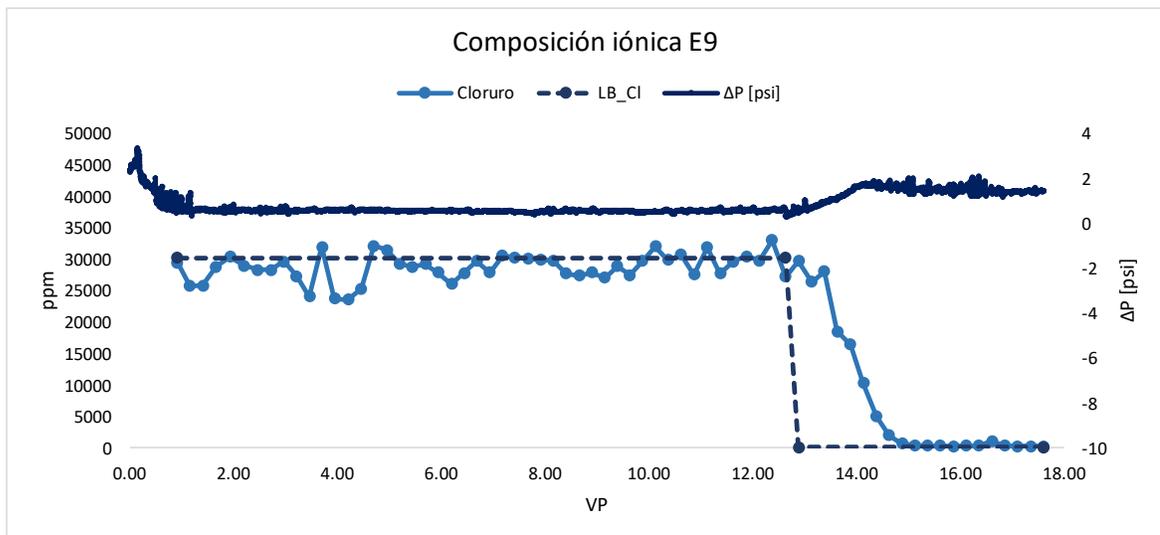
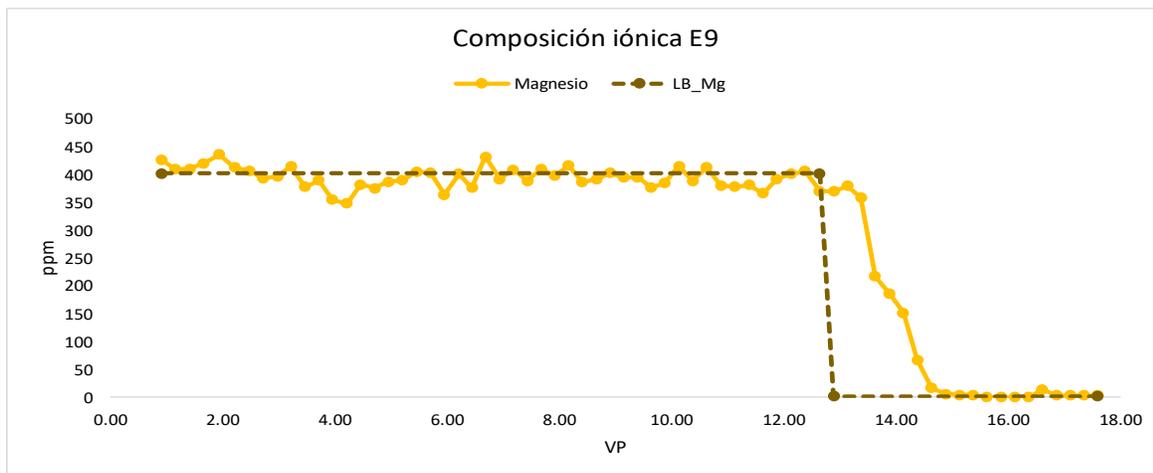
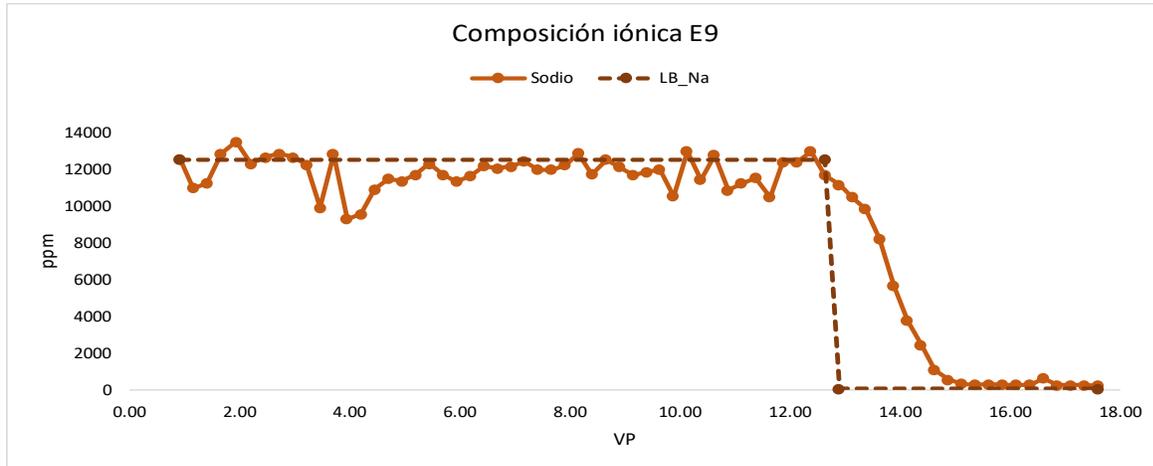


Figura 3-29: Composición iónica del ensayo 8 (las líneas punteadas indican las concentraciones de las salmueras preparadas y su secuencia de inyección).

El ensayo 9, en el que se evaluó la mayor variación en la concentración de las salmueras inyectadas empleando la salmuera de formación *FWB* seguida del agua de captación *CWC*, se observó que las concentraciones de los efluentes correspondieron con las inyectadas en el desplazamiento. El descenso en la concentración debido a la inyección del agua de captación se observó después de 2,5 VP y se mantuvo sin diferencias significativas hasta finalizar el desplazamiento.





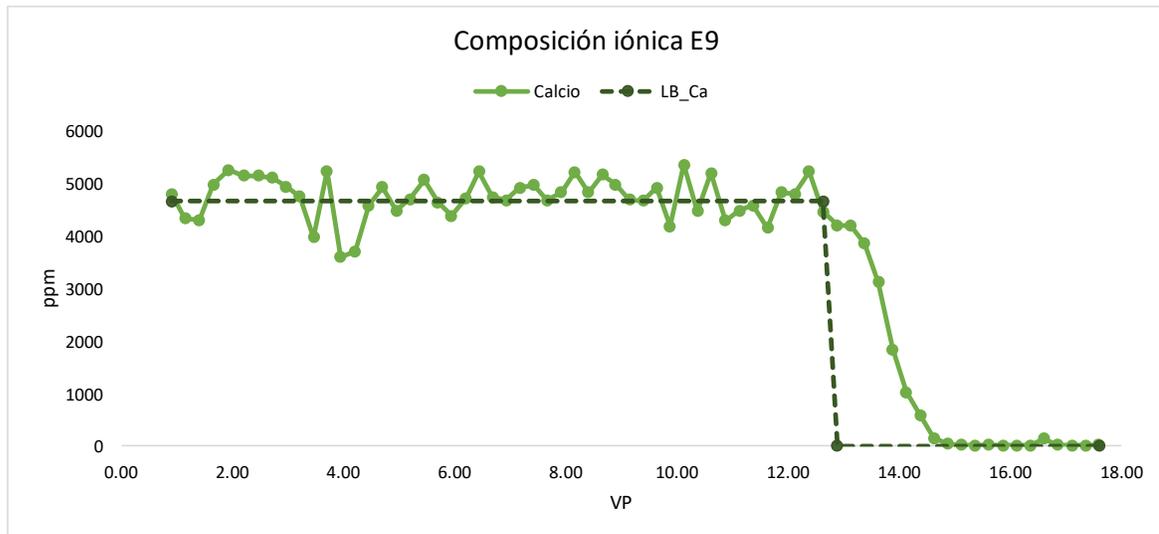


Figura 3-30: Composición iónica del ensayo 9 (las líneas punteadas indican las concentraciones de las salmueras preparadas y su secuencia de inyección).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se planteó la evaluación de salmueras de baja salinidad generadas a partir del agua de captación empleada en esta etapa, enriquecida con las diferentes sales hasta alcanzar una concentración de 1000 ppm.

3.2.4 Etapa 4. Desplazamientos E10-E14

Después de las evaluaciones realizadas se buscó determinar la viabilidad en el uso de agua de captación como matriz acuosa para evaluar sales a concentraciones de baja salinidad de 1000 ppm. Como se realizó en la etapa 3, en esta etapa 4 se emplearon diferentes plugs de rocas con propiedades y características sin variaciones significativas con aquellas determinadas para la roca B (Tabla 1-2). Los ensayos 10 a 13 iniciaron con la inyección de salmuera de formación *FWB* de concentración 44462 ppm, seguida de la inyección de salmueras de cloruros de cationes mono y divalentes de 1000 ppm preparadas con *CWC* finalizando con la inyección en DE3 de *CWC* (Tabla 3-14, 15). Como desplazamiento final se evaluó la inyección del agua de captación *CWC* sin aumentos de concentración como blanco de las pruebas determinándose sus eficiencias de los desplazamientos %ED y composición iónica de los efluentes. Los valores de las eficiencias de los desplazamientos se presentan en la figura 3-31.

Tabla 3-14: Eficiencias de desplazamientos y concentraciones empleadas en los ensayos 10 a 14.

Ensayo	%ED	DE1	DE2	DE3
10	65,4	<i>FWB</i>	<i>CWC</i> + NaCl [1000 ppm]	<i>CWC</i>
11	55,5	<i>FWB</i>	<i>CWC</i> + KCl [1000 ppm]	<i>CWC</i>
12	53,3	<i>FWB</i>	<i>CWC</i> + MgCl ₂ [1000 ppm]	<i>CWC</i>
13	59,8	<i>FWB</i>	<i>CWC</i> + CaCl ₂ [1000 ppm]	<i>CWC</i>
14	60,2	<i>CWC</i>	-	-

Tabla 3-15: Estados de saturación iniciales y eficiencias de los desplazamientos.

Ensayo	S _{oi} %	S _{wc} %	DE	K _{ew} %	S _{or} %	% ED
10	68	32	1	16,94	37,24	65,4
			2	9,397	28,9	
			3	15,44	28,29	
11	77	23	1	23,09	34,68	55,5
			2	22,96	34,44	
			3	9,34	34,37	

			1	59,25	36,21	
12	75	25	2	35,73	35,94	53,3
			3	27,33	35,05	
			1	35,4	38,73	
13	78	22	2	58,09	34,22	59,8
			3	45,29	34,12	
14	77	23	1	11,96	30,57	60,2

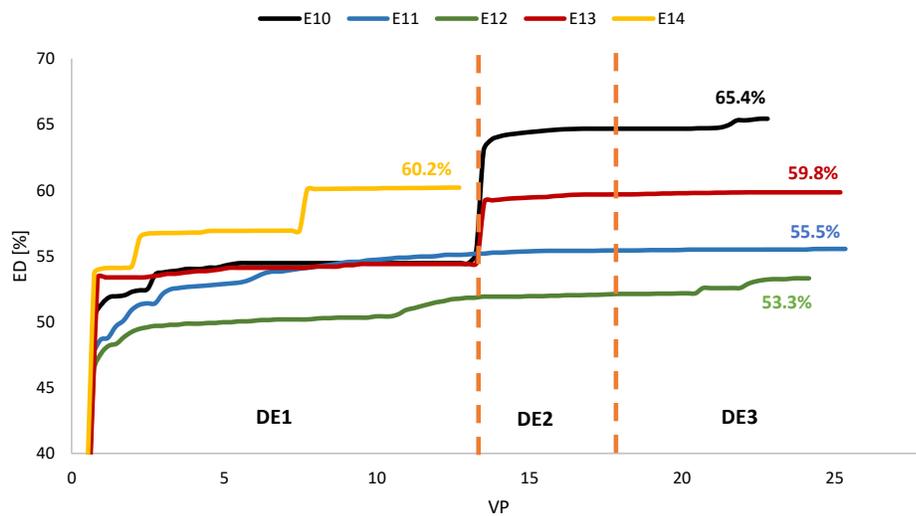


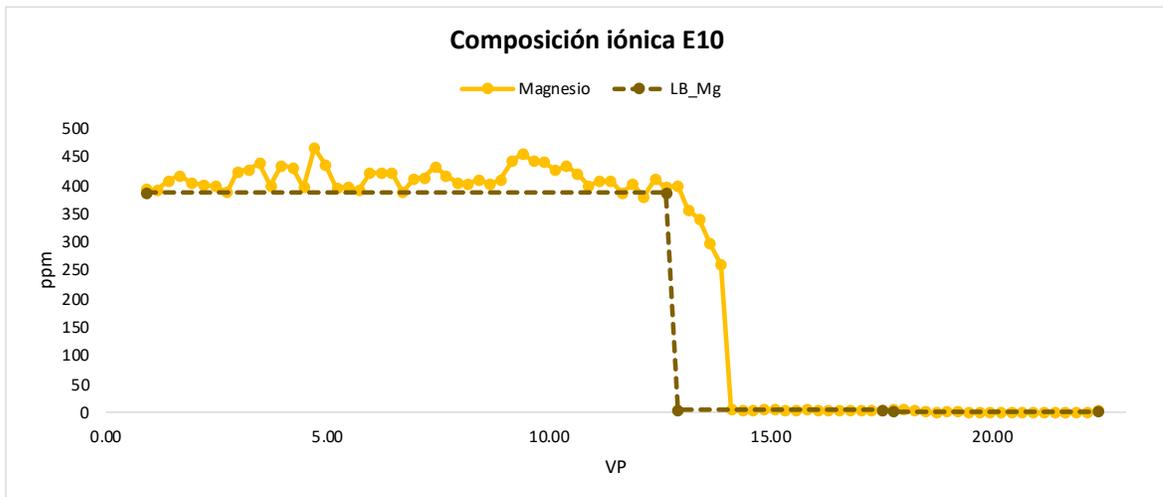
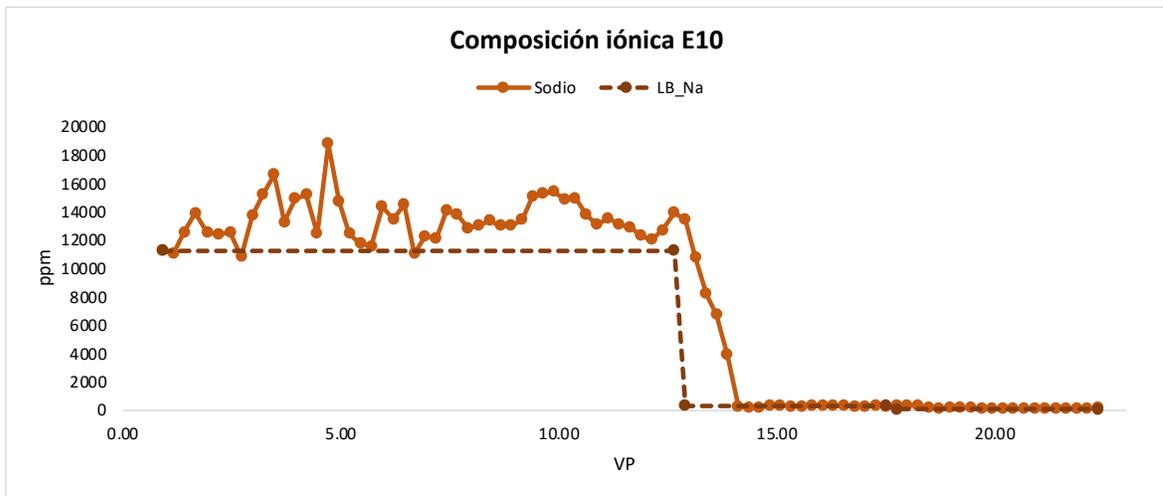
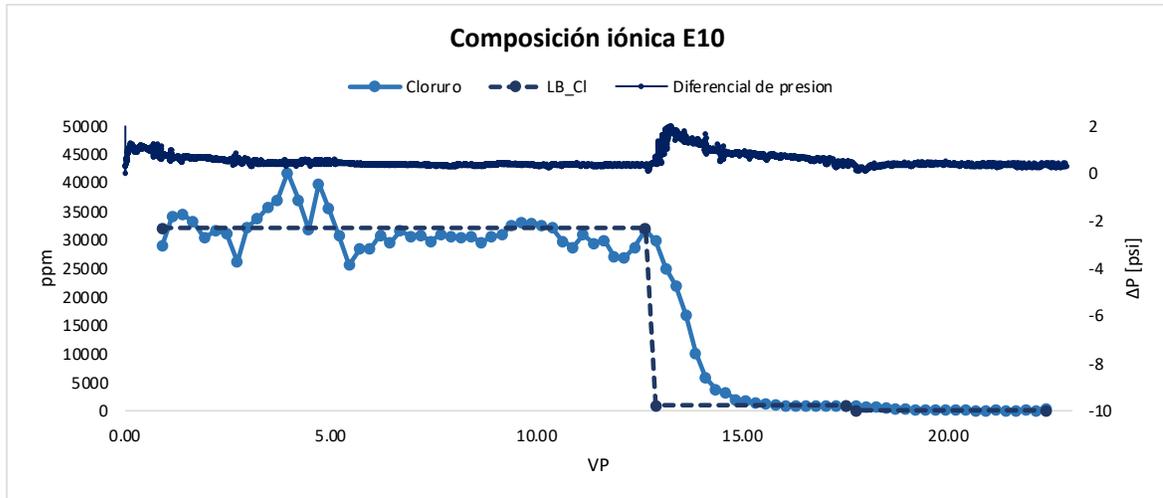
Figura 3-31: Curvas de las eficiencias de desplazamientos de los E10 a E14.

Se encontró que las eficiencias de desplazamiento más altas se observaron cuando se emplearon las salmueras enriquecidas con los cationes sodio y calcio, mientras que, como se ha observado en ensayos previos la eficiencia más baja fue encontrada cuando se evaluó la salmuera de cloruro de magnesio, aunque una eficiencia similar fue determinada para el E11 con la evaluación de KCl. Se determinaron las concentraciones iónicas de las salmueras preparadas y los valores encontrados se presentan en la tabla 3-16.

Tabla 3-16: Concentraciones de las salmueras a evaluar en E10-E14.

Salmuera	Concentración [ppm]					
	LB Cl ⁻	LB Na ⁺	LB K ⁺	LB Mg ²⁺	LB Ca ²⁺	
<i>FWB</i>	44462,0	29100,7	11527,8	0,0	385,1	4513,5
<i>CWC + NaCl</i>	1000,0	996,4	291,6	2,8	4,8	29,2
<i>CWC + KCl</i>	1000,0	641,6	66,6	863,1	5,0	10,3
<i>CWC + MgCl₂</i>	1000,0	876,0	49,9	0,0	207,6	9,7
<i>CWC + CaCl₂</i>	1000,0	672,1	53,6	0,0	0,0	291,9
<i>CWC</i>	0,38	92,5	53,0	2,4	2,3	5,8

El ensayo 10, con la eficiencia de desplazamiento más alta de la etapa 4, mostró concentraciones promedio superiores a las presentes en las salmueras de inyección para los cationes evaluados, mientras que el anión cloruro alcanzó la concentración inyectada después de 5 VP (Fig. 3-32). Debido a que no se observó un aumento en la concentración promedio de cloruro para compensar la de los cationes determinados se sugirió que el balance iónico debe incluir iones orgánicos, como acetato y propionato previamente determinados en ensayos anteriores, al igual que aniones inorgánicos como sulfatos y nitratos que por su baja concentración y por procesos de dilución propios de la técnica analítica no pudieron ser determinados. En concordancia con resultados previos, se encontró que el sistema requirió de 5VP para alcanzar la concentración de la salmuera inyectada después de su variación.



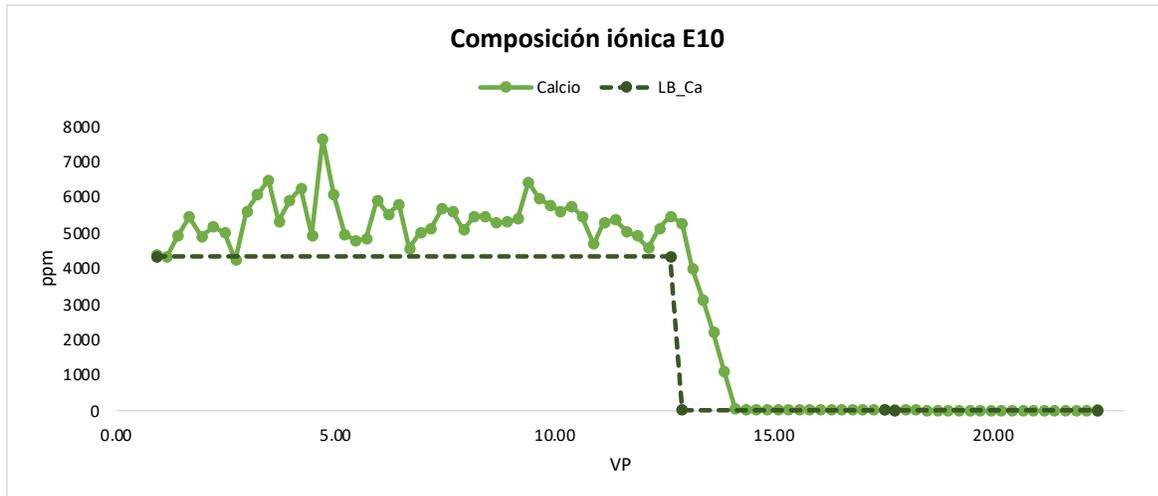
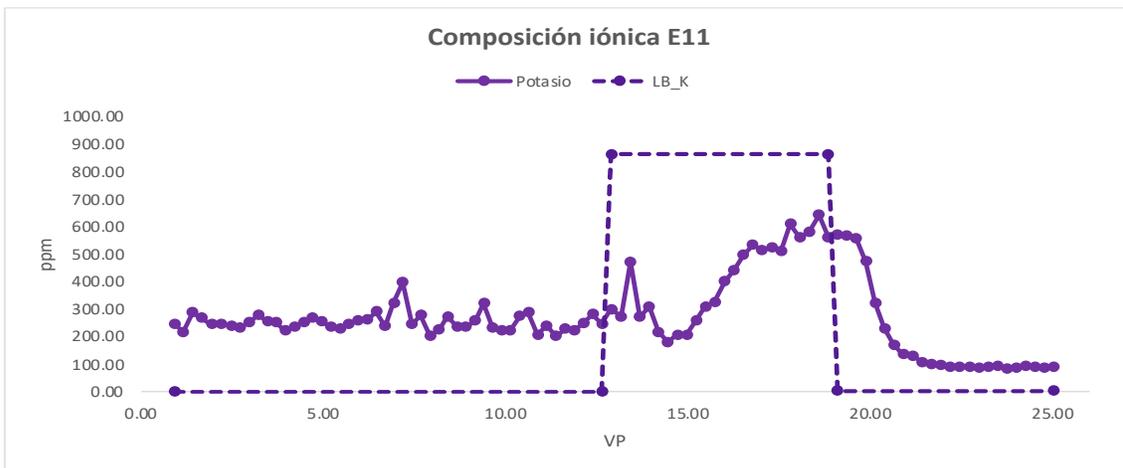
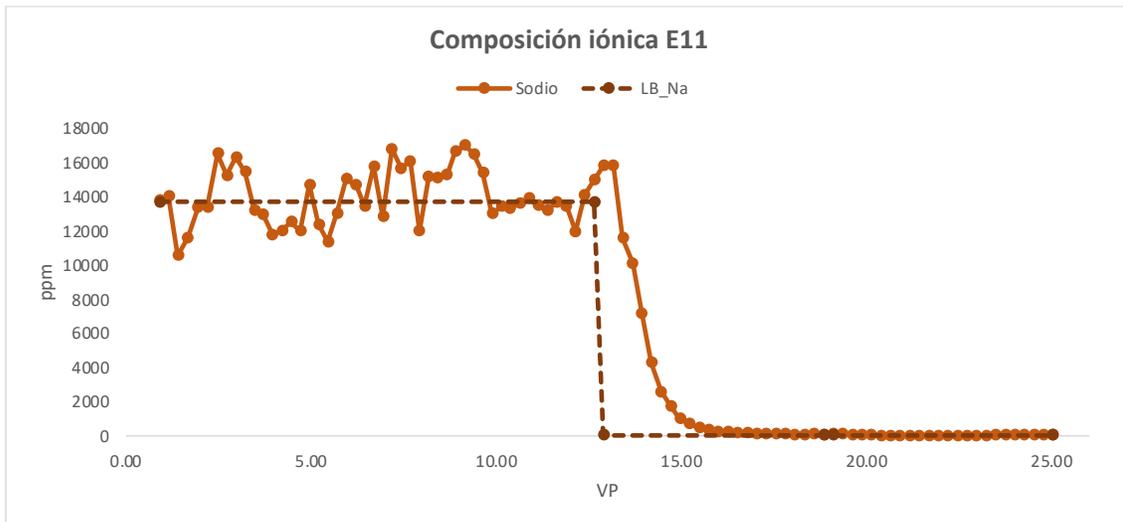
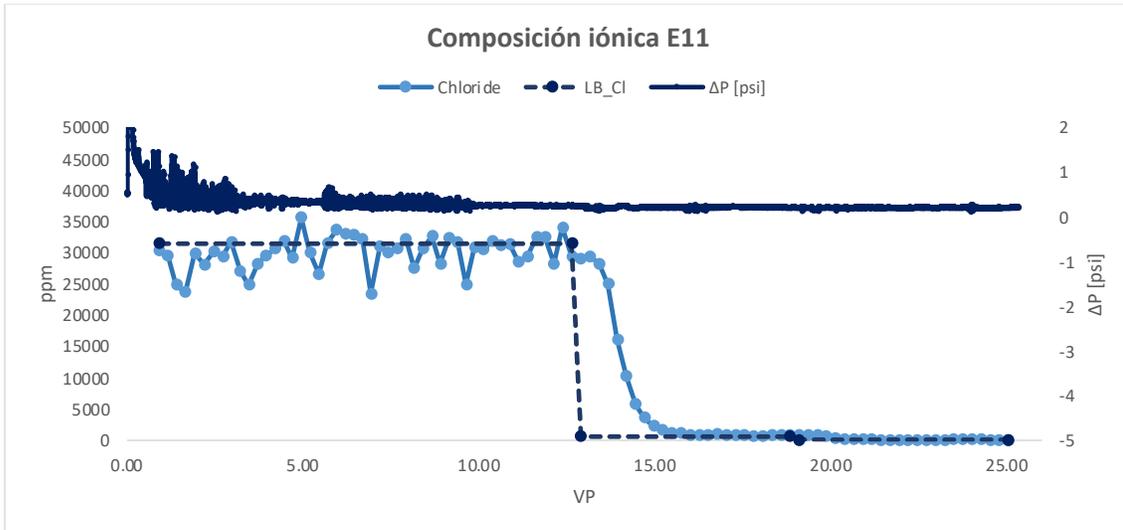


Figura 3-32. Composición iónica del ensayo E10 (las líneas punteadas indican las concentraciones de las salmueras preparadas y su secuencia de inyección).

Cuando se evaluaron los efluentes del E11 se encontró que mientras las variaciones en las concentraciones determinadas del anión cloruro presentaron un promedio semejante al valor de la salmuera de inyección, los valores de los cationes fluctuaron en un rango esperado de acuerdo con la técnica y metodología empleada, con excepción del catión K^+ (Fig. 3-32). Aunque con este catión fue enriquecida el agua de captación, su concentración comenzó a aumentar solo cerca de 2 VP después del cambio de salmuera, manteniéndose un promedio de 300 ppm por debajo de la concentración inyectada. Esta retención de iones de potasio no se observó con anterioridad y no mostró una alta afectación con respecto a la eficiencia de desplazamiento como si se presentó cuando se retuvo magnesio en el sistema.



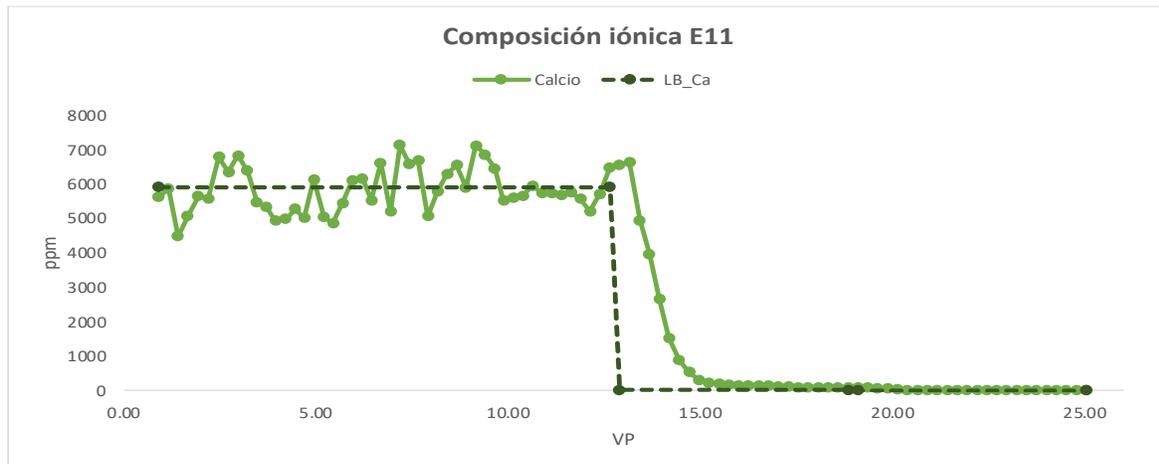
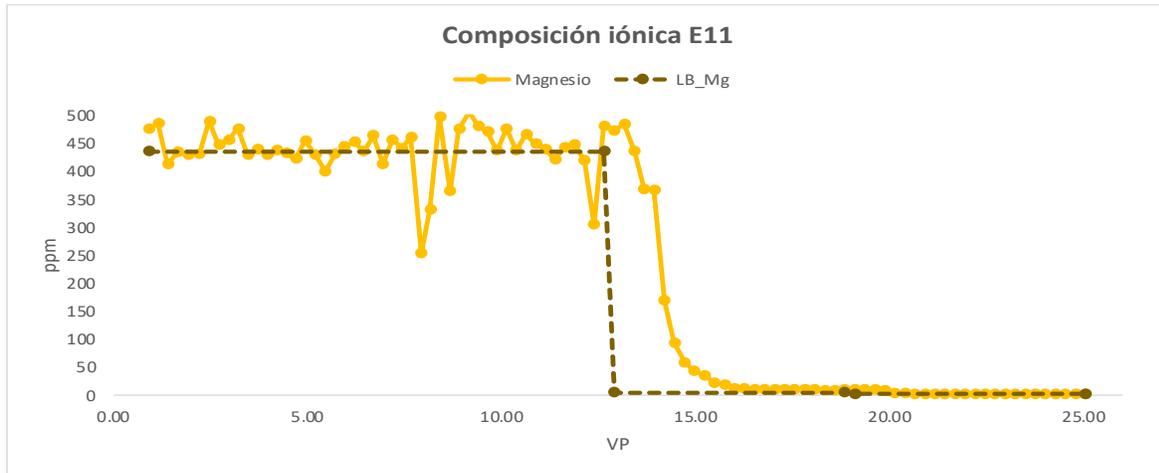
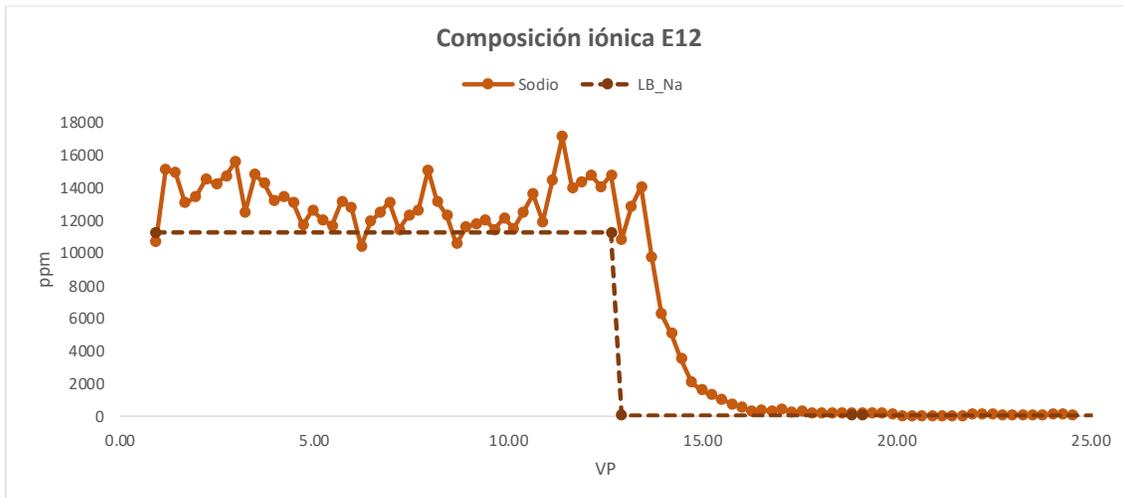
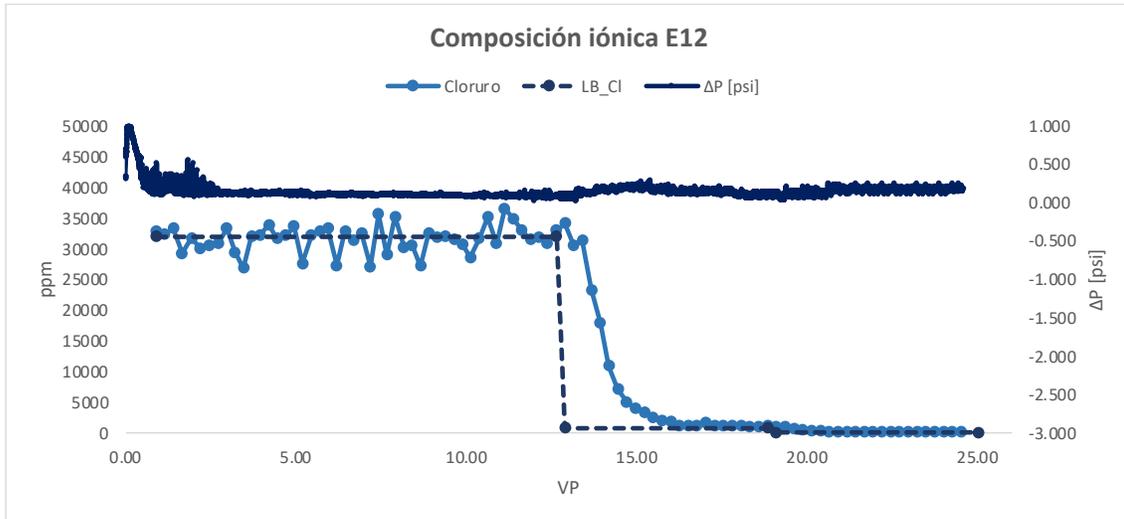


Figura 3-33: Composición iónica del ensayo E11 (las líneas punteadas indican las concentraciones de las salmueras preparadas y su secuencia de inyección).

El estudio de la composición iónica de los efluentes del E12 mostró un comportamiento similar cuando se inyectó *FWB*, mientras que al cambio de salmuera con la que se aumentó la concentración del catión magnesio con respecto a la del catión sodio se observó una disminución de la concentración del primero a valores inferiores a los inyectados. En ensayos previos las inyecciones de salmueras de alta concentración de magnesio produjeron las eficiencias más bajas en cada etapa evaluada, en este caso si bien su valor no disminuyó tan drásticamente como en el ensayo 1-DE2, fue el menor detectado en esta etapa. Debido a esta retención de magnesio en la interfaz, las concentraciones de calcio y

sodio detectadas disminuyeron lentamente al cambio de la salmuera, este comportamiento se vio reflejado en la disminución de la concentración del anión cloruro (Fig. 3-34).



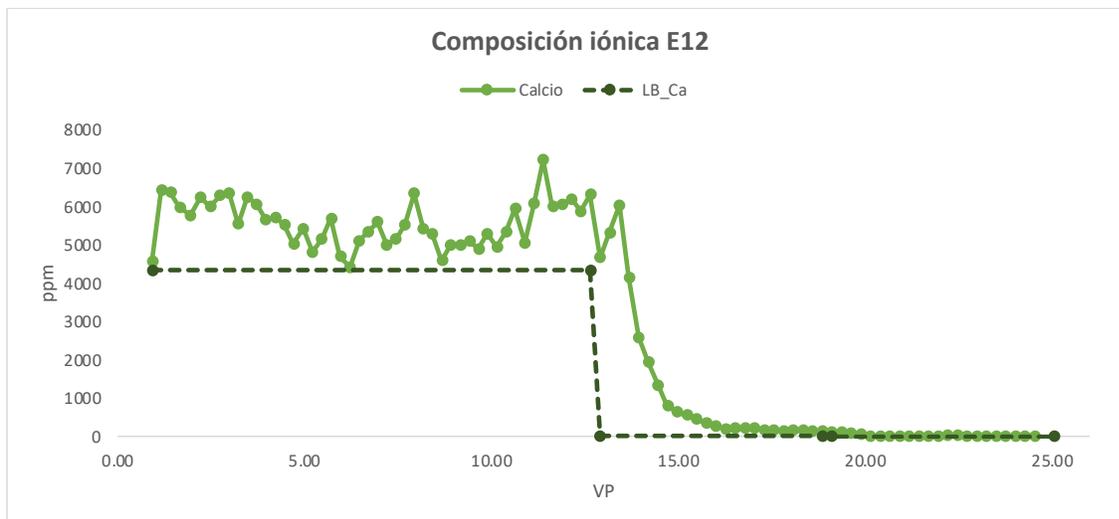
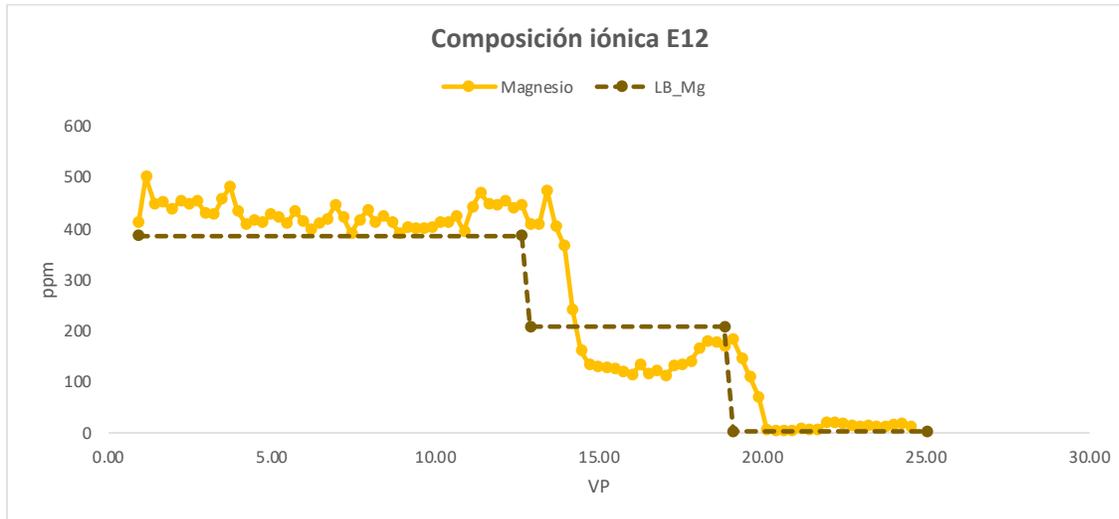
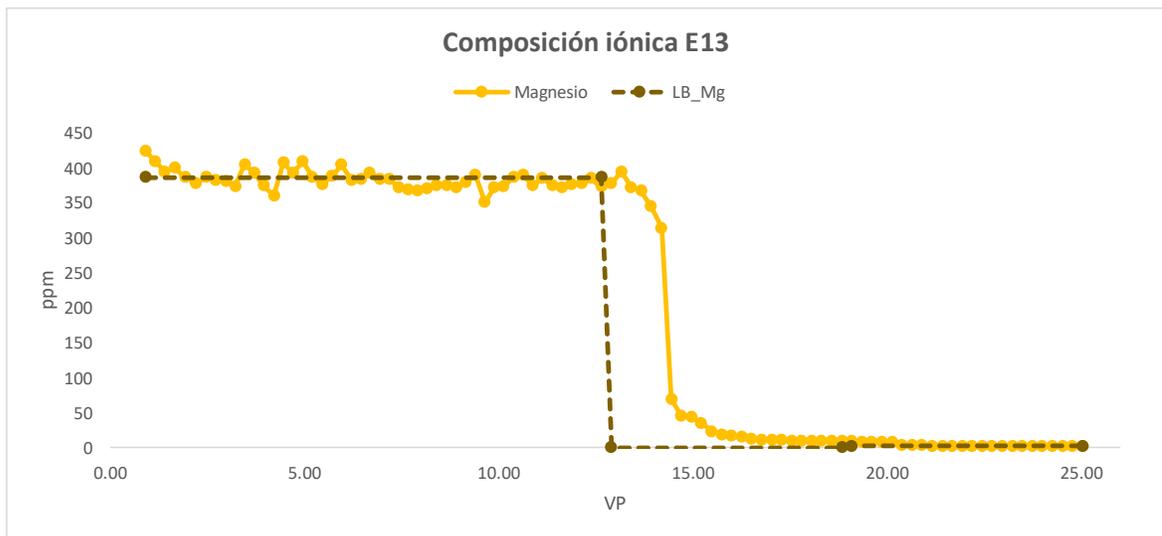
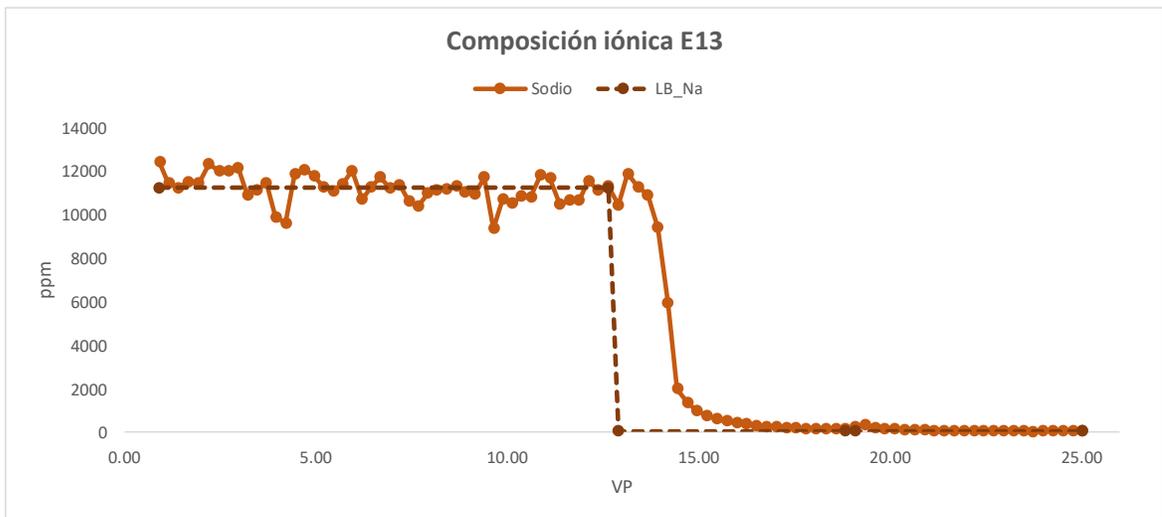
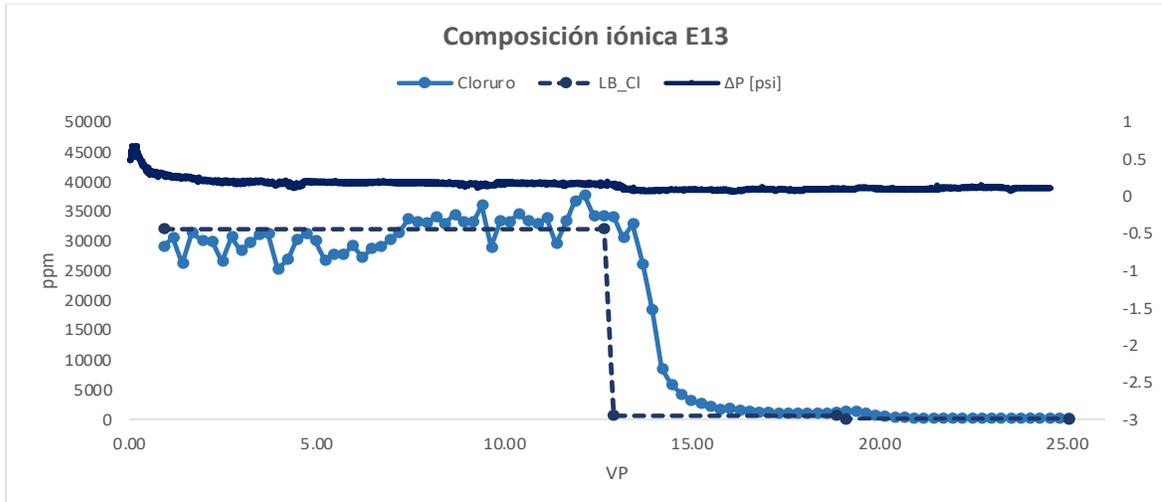


Figura 3-34: Composición iónica del ensayo E12 (las líneas punteadas indican las concentraciones de las salmueras preparadas y su secuencia de inyección).

La evaluación de los efluentes en el ensayo 13 mostró un comportamiento ideal sin variaciones significativas en las concentraciones detectadas (Fig. 3-35). En cada etapa, las concentraciones determinadas mostraron correspondencia con las presentes en la salmuera de inyección. Sus perfiles estuvieron semejantes a los encontrados en el E10 al igual que sus eficiencias de desplazamientos.



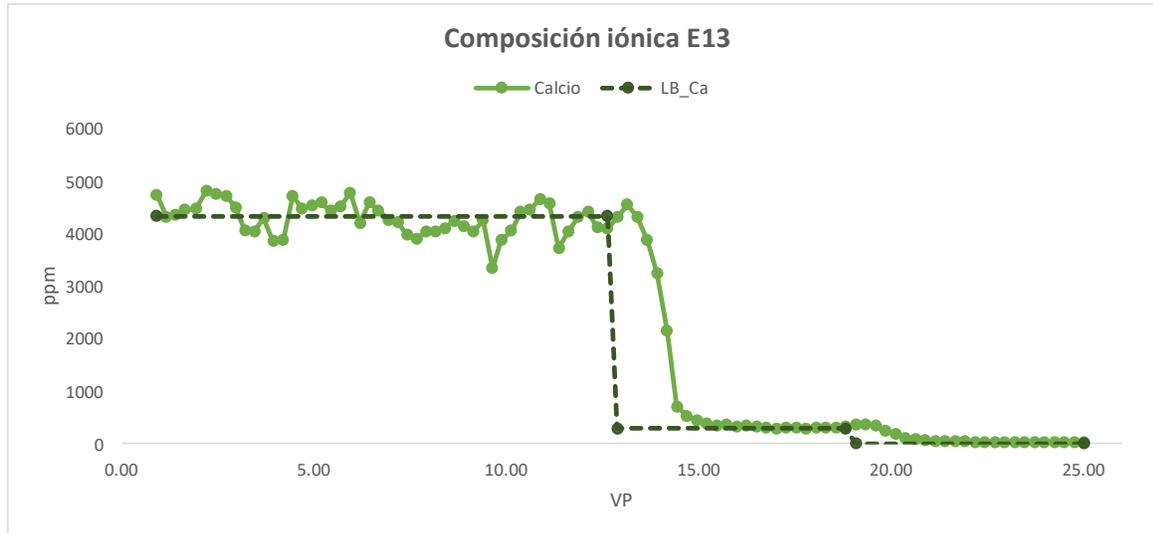
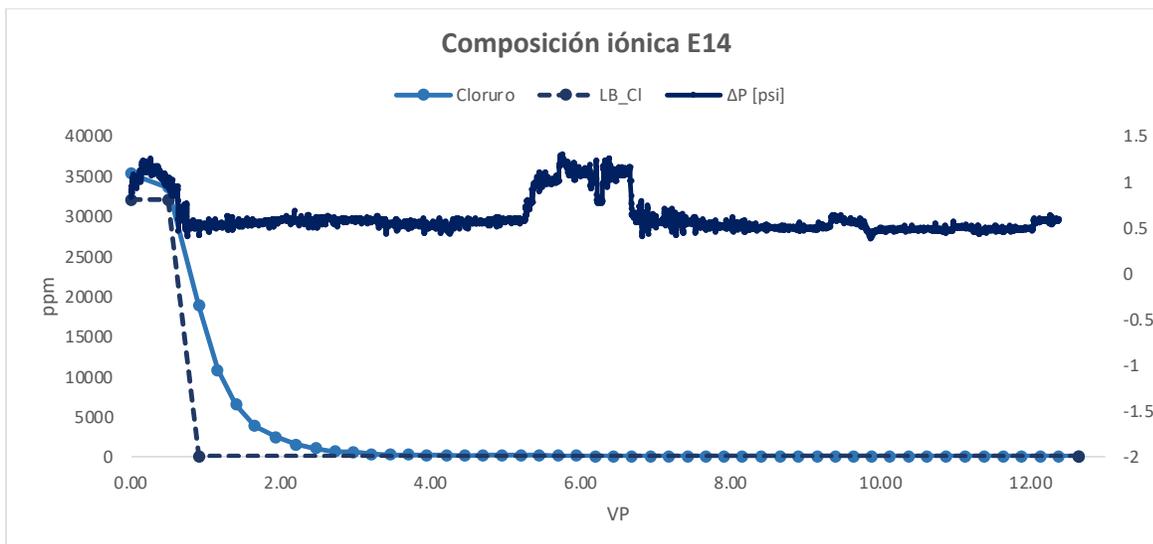


Figura 3-35: Composición iónica del ensayo E13 (las líneas punteadas indican las concentraciones de las salmueras preparadas y su secuencia de inyección).

Finalmente, el E14 en el que se desplazó solo agua de captación presentó perfiles correspondientes a las concentraciones inyectadas después de 3 VP. Aunque los valores de eficiencia de desplazamiento para este ensayo fueron inferiores que para aquellos donde se evaluaron sales de NaCl y CaCl₂ sí estuvo por encima de los encontrados para los ensayos 11 y 12.



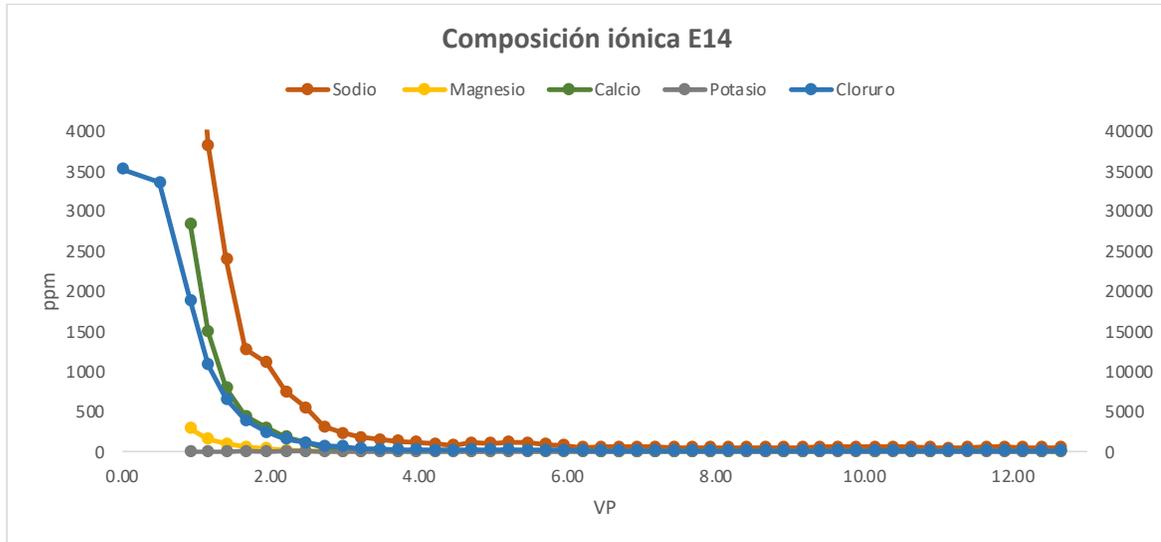


Figura 3-36: Composición iónica del ensayo E14 (las líneas punteadas indican las concentraciones de las salmueras preparadas y su secuencia de inyección).

3.3 Conclusiones Parciales

A partir de los experimentos de eficiencia de desplazamiento, propuestos a partir de los resultados de los ensayos fluido – fluido e imbibiciones espontáneas empleando slices de Berea, se pudo concluir que la presencia de crudo (fase oleosa) mostró la elución de una composición iónica completamente diferente en comparación con las observadas durante las inundaciones de núcleo monofásicas. Esta conclusión se encontró respaldada por la producción de cationes que no estaban presentes en las salmueras de baja salinidad inyectadas y no fueron detectadas durante los experimentos en ausencia de crudo. Además, la detección de carboxilatos de bajo peso molecular durante la inyección de KCl y CaCl₂ también confirmó la influencia de las interacciones crudo:salmuera durante la inundación de baja salinidad o SmartWater.

Con base en la composición iónica de los efluentes de los desplazamientos con y sin crudo, fue evidente que la presencia de la fase oleosa alteró la composición iónica del agua producida durante la inyección de salmueras de baja salinidad. El aumento de las eficiencias de desplazamiento observado durante la inyección de KCl y CaCl₂ no logró ser

explicada debido a los cambios de humectabilidad, reducción de IFT o interacciones salmuera:roca observados en este estudio. No hubo evidencia de sólido producido durante el proceso de filtración ($0,22 \mu\text{m}$) antes del análisis del efluente por electroforesis capilar (CE) por lo que la posibilidad de que dichas variaciones fueran producto de la migración de finos en las muestras de Berea y el comportamiento del diferencial de presión registrado durante las inundaciones del núcleo no fue tenido en cuenta. Aunque la expansión de doble capa (DLE) ha sido sugerida como uno de los principales mecanismos de recuperación de petróleo en inundaciones de agua de baja salinidad en la literatura (Nasralla et al., 2013, Skauge, 2013), los resultados de este estudio mostraron que el intercambio iónico entre la salmuera y la fase oleosa se ha pasado por alto. Un estudio reciente que evalúa el mecanismo DLE apoyado por simulación molecular reporta una contracción en la doble capa en condiciones de baja salinidad (Mehana et al., 2020). Por lo tanto, estos resultados traen algunas incertidumbres que respaldan el mecanismo DLE que debe investigarse más a fondo.

La composición iónica de los efluentes registrados durante las salmueras de baja salinidad sugirió fuertemente la importancia de las interacciones crudo: salmuera. Las interacciones fluido: fluido (crudo: salmuera) dieron como resultado un aumento de las concentraciones de Ca^{2+} y Cl^- después de interactuar durante siete días a la temperatura del yacimiento (60°C). Este resultado abrió la puerta a mecanismos de tipo fluido-fluido, como el salting in-out, aumentando el contenido iónico y el material orgánico soluble en agua. La desalación de petróleo crudo es una operación de limpieza de petróleo bien conocida con agua para eliminar las sales y otros posibles productos químicos de los campos petrolíferos antes de refinar el petróleo (Fahim et al., 2009). Comúnmente, los metales y las sales están presentes en los crudos del yacimiento y, en este caso particular, el petróleo crudo utilizado en este estudio se produce a partir de un yacimiento de arenisca con cemento de carbonato (Manrique et al., 2020). Esto explica la gran variedad de iones producidos que no están presentes en las salmueras de inyección utilizadas en las eficiencias de desplazamiento y confirma que la desalación de petróleo crudo puede representar un mecanismo importante que puede desencadenar múltiples efectos atribuidos al desplazamiento de agua de baja salinidad.

El intercambio iónico entre las salmueras de baja salinidad y el crudo del yacimiento pudo promover la formación de dispersiones *in situ* (emulsiones de agua en crudo) que explicarían las presiones diferenciales y los cambios en los puntos finales registrados en dos de las tres eficiencias de desplazamiento. La única salmuera de baja salinidad que no mostró cambios relevantes en sus diferenciales de presión fue durante la inyección de $MgCl_2$. El efecto de desalación observado en toda la composición iónica de los efluentes fue notablemente más alto que el anión Cl^- inyectado y la producción de múltiples cationes no presentes en la salmuera de inyección. Esto último sugirió que la composición iónica generada durante esta inyección central limitó la posibilidad de formar dispersiones *in situ*. Este comportamiento difirió de los resultados reportados por Joonaki et al. (2017), identificando que las microemulsiones de crudo en agua (O / W) más estables se obtuvieron usando Mg^{2+} en comparación con Ca^{2+} y Na^+ , lo que confirma que los efectos de baja salinidad son específicos del yacimiento.

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

3.4 Referencias Bibliográficas

Aghaeifar, Z., Strand, S., Austad, T., Puntervold, T., Aksulu, H., Navratil, K., Storås, S., & Håmsø, D. (2015). Influence of Formation Water Salinity/Composition on the Low-Salinity

Enhanced Oil Recovery Effect in High-Temperature Sandstone Reservoirs. *Energy and Fuels*, 29(8), 4747–4754. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01621>

Aghaeifar, Z., Strand, S., Puntervold, T., Austad, T., & Sajjad, F. M. (2018). Smart Water injection strategies for optimized EOR in a high temperature offshore oil reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 165(July 2017), 743–751. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.02.021>

Ai-Saedi, H. N., & Flori, R. E. (2018). Enhanced oil recovery of low salinity water flooding in sandstone and the role of clay. *Petroleum Exploration and Development*, 45(5), 927–931. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(18\)30096-X](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(18)30096-X)

al Maskari, N. S., Xie, Q., & Saeedi, A. (2019). Role of Basal-Charged Clays in Low Salinity Effect in Sandstone Reservoirs: Adhesion Force on Muscovite using Atomic Force Microscope [Research-article]. *Energy and Fuels*, 33(2), 756–764. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03452>

Al-Saedi, H. N., & Flori, R. E. (2019). Effect of divalent cations in low salinity water flooding in sandstone reservoirs. *Journal of Molecular Liquids*, 283, 417–426. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.112>

Al-Shalabi, E. W., & Sepehrnoori, K. (2016). A comprehensive review of low salinity/engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 139, 137–161. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.11.027>

Al-Shalabi, E. W., Sepehrnoori, K., & Pope, G. (2014). Mysteries behind the Low Salinity Water Injection Technique. *Journal of Petroleum Engineering*, 2014, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2014/304312>

Alvarado, V., Garcia-Olvera, G., & Manrique, E. J. (2015). Considerations of adjusted brine chemistry for waterflooding in offshore environments. *Offshore Technology Conference This, May 2016*, 1961–1978. <https://doi.org/10.4043/26293-ms>

- Austad, T., RezaeiDoust, A., & Puntervold, T. (2010). Chemical mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoirs. *Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, 1, 679–695.
- Bernard, G. G. (1967). Effect of floodingwater salinity on recovery of oil from cores containing clays. *Society of Petroleum Engineers of AIME, SPE 1725*, 1–8. <https://doi.org/10.2118/1725-MS>
- Cissokho, M., Boussour, S., Cordier, P., Bertin, H., & Hamon, G. (2010). Low salinity oil recovery on clayey sandstone: Experimental study. *Petrophysics*, 51(5), 305–313.
- Collins, I. R., Couves, J. W., Hodges, M., McBride, E. K., Pedersen, C. S., Salino, P. A., Webb, K. J., Wicking, C., & Zeng, H. (2018). Effect of Low Salinity Waterflooding on the Chemistry of the Produced Crude Oil. *Society of Petroleum Engineers, 1900191-MS*, 1–17.
- Doust, A. R., Puntervold, T., & Austad, T. (2011). Chemical verification of the EOR mechanism by using low saline/smart water in sandstone. *Energy and Fuels*, 25(5), 2151–2162. <https://doi.org/10.1021/ef200215y>
- Fahim, M. A., Elkilani, A., & Alsahhaf, T. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining: Vol. Elsevier First Ed.* <http://www.elsevierdirect.com/>
- Farajzadeh, R., Guo, H., van Winden, J., & Bruining, J. (2017). Cation Exchange in the Presence of Oil in Porous Media. *ACS Earth and Space Chemistry*, 1(2), 101–112. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.6b00015>
- Fathi, S. J., Austad, T., & Strand, S. (2010). ‘Smart water’ as a wettability modifier in chalk: The effect of salinity and ionic composition. *Energy and Fuels*, 24(4), 2514–2519. <https://doi.org/10.1021/ef901304m>
- Fredriksen, S. B., Rognmo, A. U., & Fernø, M. A. (2018). Pore-scale mechanisms during low salinity waterflooding: Oil mobilization by diffusion and osmosis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 163, 650–660. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.022>
- Gandomkar, A., & Rahimpour, M. R. (2015). Investigation of Low-Salinity Waterflooding in Secondary and Tertiary Enhanced Oil Recovery in Limestone Reservoirs. *Energy and Fuels*, 29(12), 7781–7792. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01236>

- Garcia-Olvera, G., & Alvarado, V. (2016). The Potential of Sulfate as Optimizer of Crude Oil-Water Interfacial Rheology to Increase Oil Recovery During Smart Water Injection in Carbonates. *SPE Improved Oil Recovery Conference*, 9–12. <https://doi.org/10.2118/179544-MS>
- Haagh, M. E. J., Siretanu, I., Duits, M. H. G., & Mugele, F. (2017). Salinity-Dependent Contact Angle Alteration in Oil/Brine/Silicate Systems: the Critical Role of Divalent Cations. *Langmuir*, 33(14), 3349–3357. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04470>
- Hadia, N. J., Hansen, T., Tweheyo, M. T., & Torsæter, O. (2012). Influence of crude oil components on recovery by high and low salinity waterflooding. *Energy and Fuels*, 26(7), 4328–4335. <https://doi.org/10.1021/ef3003119>
- Han, Y., Zhou, C., Yu, J., Li, C., Hu, F., Xu, H., & Yuan, C. (2019). Experimental investigation on the effect of wettability on rock-electricity response in sandstone reservoirs. *Fuel*, 239(August 2018), 1246–1257. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.072>
- Hua, Z., Li, M., Ni, X., Wang, H., Yang, Z., & Lin, M. (2016). Effect of injection brine composition on wettability and oil recovery in sandstone reservoirs. *Fuel*, 182, 687–695. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.009>
- Isah, A., Arif, M., Hassan, A., Mahmoud, M., & Iglauer, S. (2022). Fluid–rock interactions and its implications on EOR: Critical analysis, experimental techniques and knowledge gaps. In *Energy Reports* (Vol. 8, pp. 6355–6395). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.04.071>
- Joonaki, E., Hassanpouryouzband, A., Burgass, R., & Tohidi, B. (2017). *Effect of Water Chemistry on Asphaltene Stabilised Water in Oil Emulsions - A New Search for Low Salinity Water Injection Mechanism*. July. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201701297>
- Kakati, A., Kumar, G., & Sangwai, J. S. (2020). Oil Recovery Efficiency and Mechanism of Low Salinity-Enhanced Oil Recovery for Light Crude Oil with a Low Acid Number. *ACS Omega*, 5(3), 1506–1518. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03229>
- Kakati, A., & Sangwai, J. S. (2017). Effect of monovalent and divalent salts on the interfacial tension of pure hydrocarbon-brine systems relevant for low salinity water flooding. *Journal*

of *Petroleum Science and Engineering*, 157, 1106–1114.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.017>

- Lager, A., Webb, K. J., Collins, I. R., & Richmond, D. M. (2008). LoSal Enhanced Oil Recovery: Evidence of Enhanced Oil Recovery at the Reservoir Scale. *SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, SPE 113976. <https://doi.org/10.2118/113976-MS>
- Lashkarbolooki, M., Ayatollahi, S., & Riazi, M. (2014). Effect of salinity, resin, and asphaltene on the surface properties of acidic crude oil/smart water/rock system. *Energy and Fuels*, 28(11), 6820–6829. <https://doi.org/10.1021/ef5015692>
- Ligthelm, D. J., Gronsveld, J., Hofman, J., Brussee, N., Marcelis, F., & van der Linde, H. (2009). Novel Waterflooding Strategy By Manipulation Of Injection Brine Composition. *EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition*, 3, 1–2. <https://doi.org/10.2118/119835-MS>
- Mahzari, P., & Sohrabi, M. (2015). *Impact of Micro-Dispersion Formation on Effectiveness of Low Salinity Waterflooding*. April. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201412103>
- Manrique, E., Delgadillo, C., Maya, G., & Gelvis, J. (2020). EOR Screening Methods Assisted by Digital Rock Analysis: A Step Forward. *Society of Petroleum Engineers, 199107-MS*(Latin America and Caribbean Pet. Eng. Conf. (LACPEC)), Bogota July 27-31, 2020.
- Maya, G., Cardona, L., Rueda, M., & Cortés, F. (2020). Effect of ionic strength in low salinity water injection processes. *CTyF - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 10(2), 17–26. <https://doi.org/10.29047/01225383.269>
- 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. *SPE Western Regional Meeting*, 1–15. <https://doi.org/10.2118/93903-MS>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114079>
- Mokhtari, R., Ayatollahi, S., & Fatemi, M. (2019). Experimental investigation of the influence of fluid-fluid interactions on oil recovery during low salinity water flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 182. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106194>

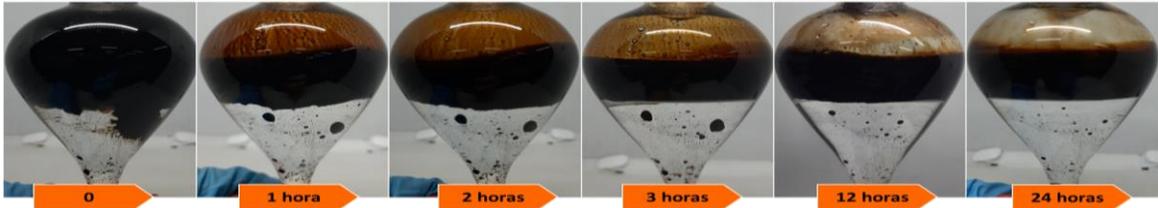
- Morrow, N., & Buckley, J. (2011). Improved Oil Recovery by Low-Salinity Waterflooding. *Journal of Petroleum Technology*, 63(05), 106–112. <https://doi.org/10.2118/129421-JPT>
- Morrow, N. R., & Carlisle, C. (2012). *Low Salinity Waterflooding Fundamentals and Case Studies*.
- Nasralla, R. A., Bataweel, M. A., & Nasr-El-Din, H. A. (2013). Investigation of wettability alteration and oil-recovery improvement by low-salinity water in sandstone rock. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 52(2), 144–154. <https://doi.org/10.2118/146322-PA>
- Nasralla, R. A., Mahani, H., van der Linde, H. A., Marcelis, F. H. M., Masalmeh, S. K., Sergienko, E., Brussee, N. J., Pieterse, S. G. J., & Basu, S. (2018). Low salinity waterflooding for a carbonate reservoir: Experimental evaluation and numerical interpretation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 164, 640–654. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.01.028>
- Nasralla, R. A., & Nasr-El-Din, H. A. (2011). Coreflood Study of Low Salinity Water Injection in Sandstone Reservoirs. *SPE/DGS Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, May*, 15–18. <https://doi.org/10.2118/149077-MS>
- Nguele, R., Sasaki, K., Al-Salim, H. S., Sugai, Y., & Nakano, M. (2015). Wettability alteration in berea sandstone cores by contact angle measurements. *21st Formation Evaluation Symposium of Japan*, 1–6.
- Piñerez Torrijos, I. D., Puntervold, T., Strand, S., Austad, T., Abdullah, H. I., & Olsen, K. (2016). Experimental Study of the Response Time of the Low-Salinity Enhanced Oil Recovery Effect during Secondary and Tertiary Low-Salinity Waterflooding. *Energy and Fuels*, 30(6), 4733–4739. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00641>
- Piñerez Torrijos, I. D., Puntervold, T., Strand, S., Austad, T., Bleivik, T. H., & Abdullah, H. I. (2018). An experimental study of the low salinity Smart Water - Polymer hybrid EOR effect in sandstone material. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 164(January), 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.01.031>

- Pooryousefy, E., Xie, Q., Chen, Y., Sari, A., & Saeedi, A. (2018). Drivers of low salinity effect in sandstone reservoirs. *Journal of Molecular Liquids*, 250, 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.170>
- Raphaug, M., Soerland, G. H., & Urkedal, H. (2010). Investigation of Low Salinity Water Flooding By NMR and CryoSEM. *International Symposium of the Society of Core Analysts*, 1–12.
- Rashid, S., Mousapour, M. S., Ayatollahi, S., Vossoughi, M., & Beigy, A. H. (2015). Wettability alteration in carbonates during 'Smart Waterflood': Underling mechanisms and the effect of individual ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 487, 142–153. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.067>
- RezaeiDoust, A., Puntervold, T., & Austad, T. (2011). Chemical verification of the EOR mechanism by using low saline/smart water in sandstone. *Energy and Fuels*, 25(5), 2151–2162. <https://doi.org/10.1021/ef200215y>
- Rezaeidoust, A., Puntervold, T., Strand, S., & Austad, T. (2009). Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: A discussion of similarities/differences in the chemical mechanisms. *Energy and Fuels*, 23(9), 4479–4485. <https://doi.org/10.1021/ef900185q>
- Robertson, E. P. (2007). Low-Salinity Waterflooding to Improve Oil Recovery-Historical Field Evidence. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.4161/cc.8.18.9614>
- Romero, M. I., Gamage, P., Jiang, H., Chopping, C., & Thyne, G. (2013). Study of low-salinity waterflooding for single- and two-phase experiments in Berea sandstone cores. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 110, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.08.050>
- Shaker Shiran, B., & Skauge, A. (2012). Wettability and Oil Recovery by Low Salinity Injection. *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, 1957*, 1–2. <https://doi.org/10.2118/155651-MS>
- Shaker Shiran, B., & Skauge, A. (2013). Enhanced oil recovery (EOR) by combined low salinity water/polymer flooding. *Energy and Fuels*, 27(3), 1223–1235. <https://doi.org/10.1021/ef301538e>

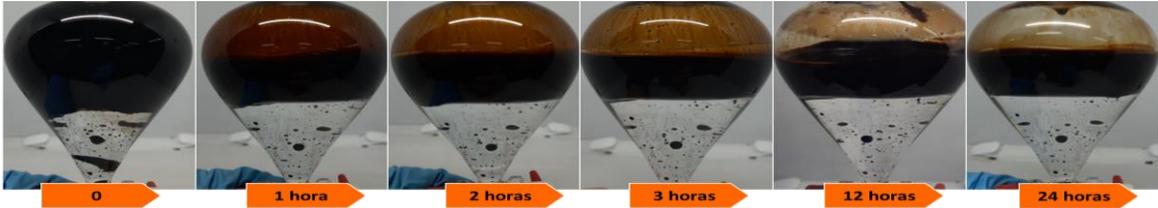
- Soraya, B., Malick, C., Philippe, C., Bertin, H. J., & Hamon, G. (2009). Oil Recovery by Low-Salinity Brine Injection: Laboratory Results on Outcrop and Reservoir Cores. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2005*. <https://doi.org/10.2118/124277-MS>
- Strand, S., Puntervold, T., & Austad, T. (2016). Water based EOR from clastic oil reservoirs by wettability alteration: A review of chemical aspects. *Journal of Petroleum Science and Engineering, 146*, 1079–1091. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.08.012>
- Tabrizy, V. A., Hamouda, A. A., & Denoyel, R. (2011). Influence of magnesium and sulfate ions on wettability alteration of calcite, quartz, and kaolinite: Surface energy analysis. *Energy and Fuels, 25*(4), 1667–1680. <https://doi.org/10.1021/ef200039m>
- Takeya, M., Shimokawara, M., Elakneswaran, Y., Nawa, T., & Takahashi, S. (2019). Predicting the electrokinetic properties of the crude oil/brine interface for enhanced oil recovery in low salinity water flooding. *Fuel, 235*, 822–831. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.079>
- Tang, G. Q., & Morrow, N. R. (1997). Salinity, Temperature, Oil Composition, and Oil Recovery by Waterflooding. *SPE Reservoir Engineering, 12*(04), 269–276. <https://doi.org/10.2118/36680-PA>
- 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)
- Valocchi, A. J., Street, R. L., & Roberts, P. v. (1981). Transport of Ion-Exchanging Solutes in Groundwater: Chromatographic Theory and Field Simulation. In *WATER RESOURCES RESEARCH* (Vol. 17, Issue 5).
- 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*(June 2018), 418–424. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.050>
- Yang, J., Dong, Z., Yang, Z., Lin, M., Zhang, J., & Chen, C. (2016). Wettability Alteration During Low Salinity Waterflooding: Effect Oil Composition and Divalent Cations. *12th Middle East Geosciences Conference & Exhibition, 41835*.

-
- Yu, M., Zeinijahromi, A., Bedrikovetsky, P., Genolet, L., Behr, A., Kowollik, P., & Hussain, F. (2019). Effects of fines migration on oil displacement by low-salinity water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 175, 665–680. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.12.005>
- Zhang, Y., Xie, X., & Morrow, N. (2007). Waterflood Performance by Injection of Brine With Different Salinity for Reservoir Cores. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE 109849, 1217–1228. <https://doi.org/10.2523/109849-MS>

A. Anexo: Interacciones Fluido-Fluido en sistemas crudo:salmuera



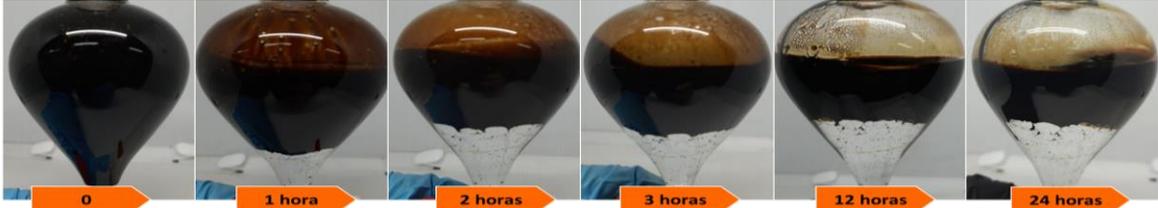
Anexo A 1 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **3b**

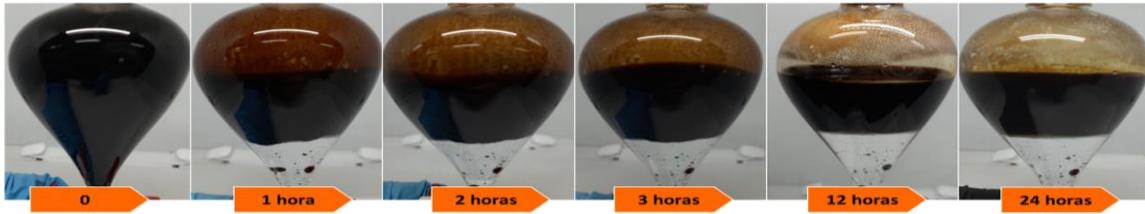
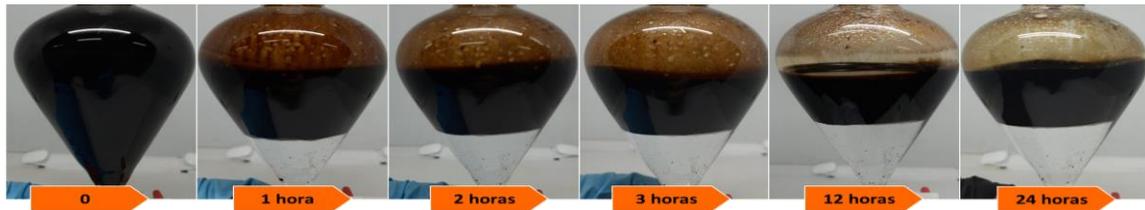
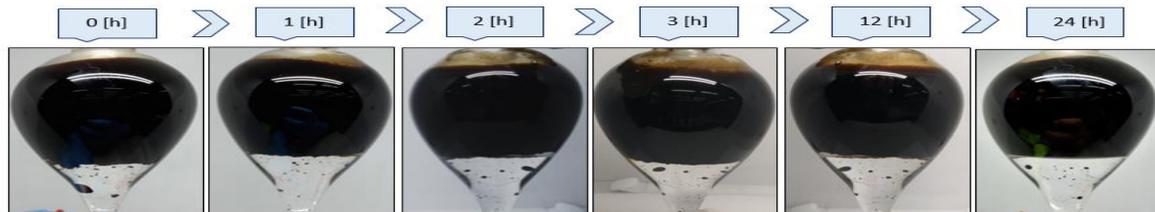
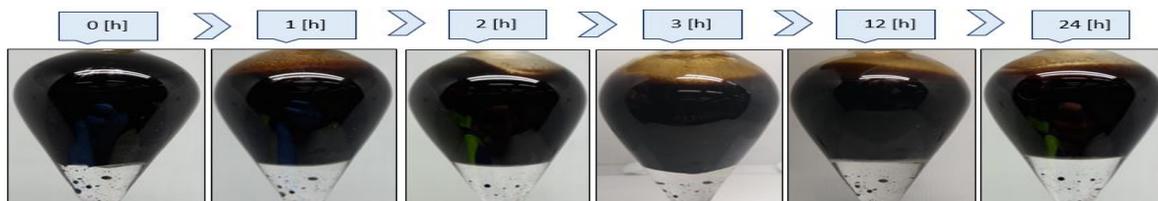
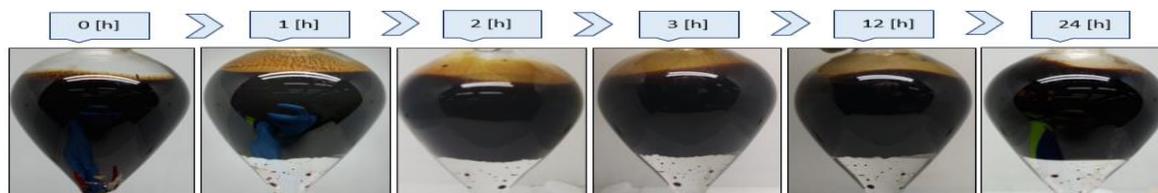


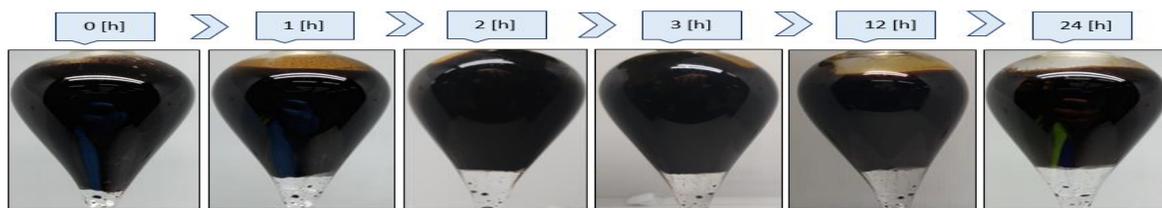
Anexo A 2 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **4b**



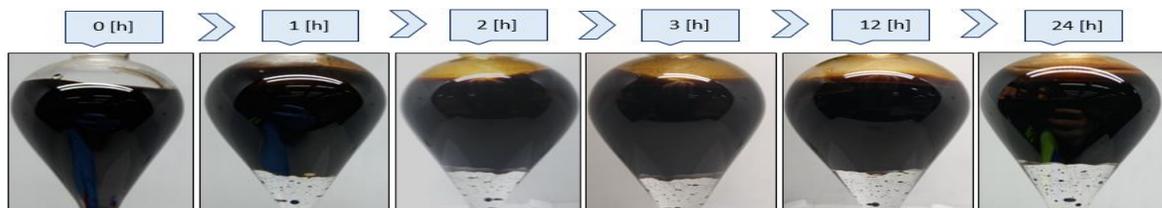
Anexo A 3 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **5b**



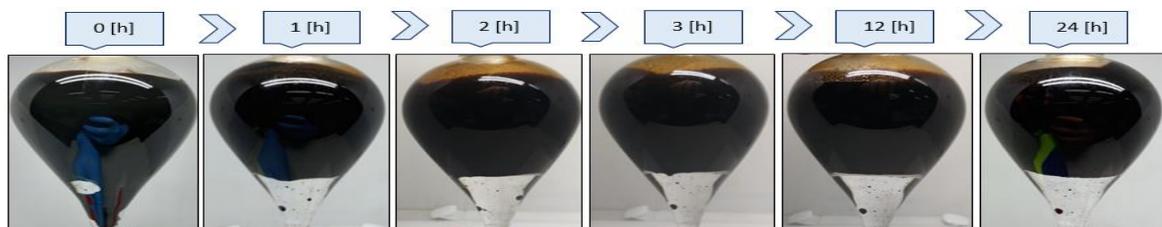
Anexo A 4 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **1b****Anexo A 5** Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **7b****Anexo A 6** Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **8b****Anexo A 7** Registro Fotográfico Ensayo EB. Relación 80:20 CrudoB:Salmuera **3b****Anexo A 8** Registro Fotográfico Ensayo EB. Relación 80:20 CrudoB:Salmuera **4b****Anexo A 9** Registro Fotográfico Ensayo EB. Relación 80:20 CrudoB:Salmuera **5b**



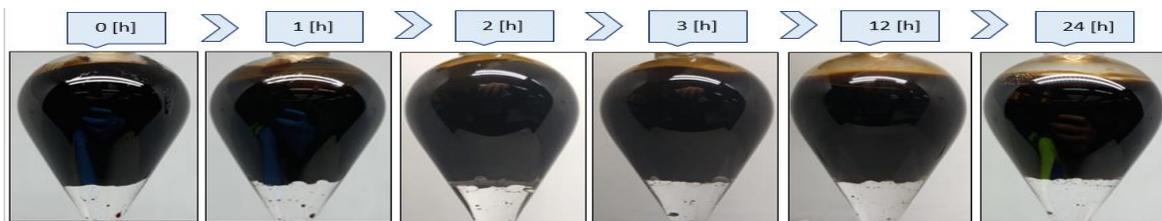
Anexo A 10 Registro Fotográfico Ensayo EB. Relación 80:20 CrudoB:Salmuera **1b**



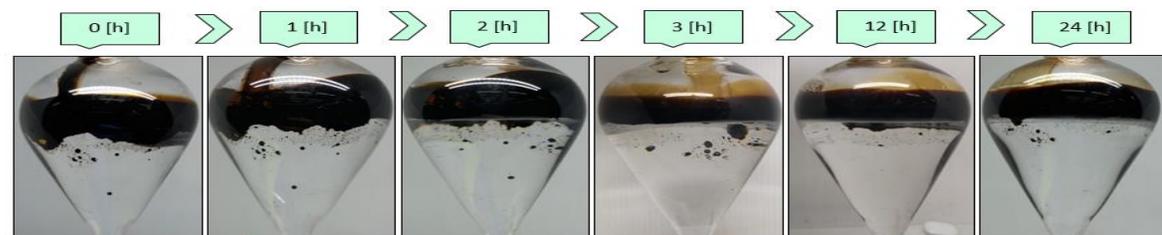
Anexo A 11 Registro Fotográfico Ensayo EB. Relación 80:20 CrudoB:Salmuera **7b**



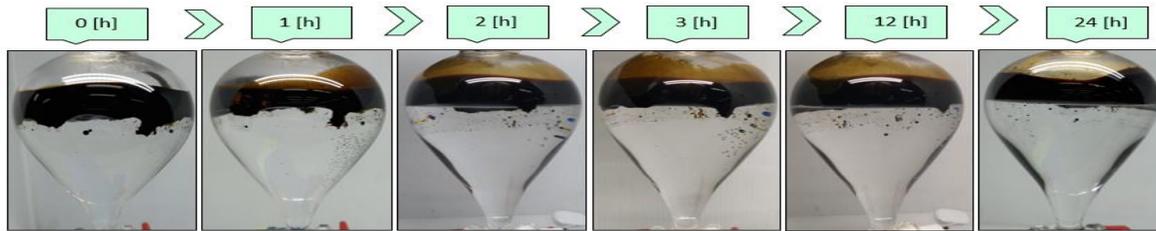
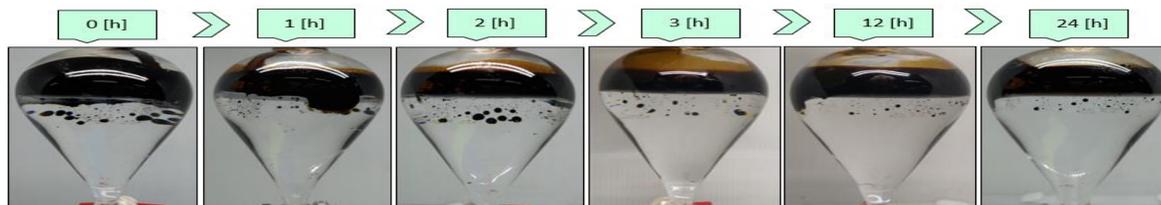
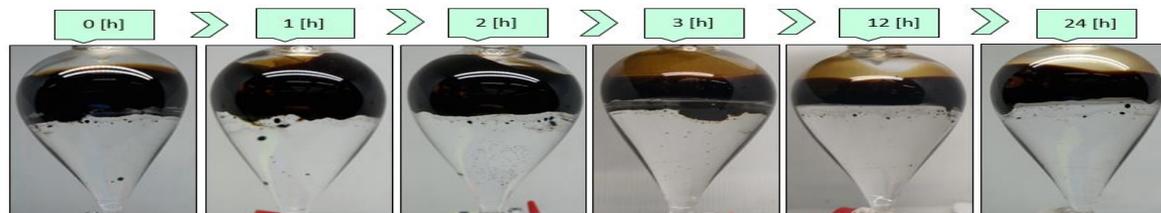
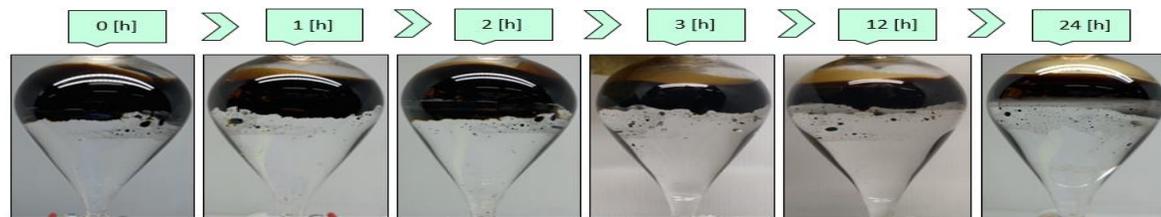
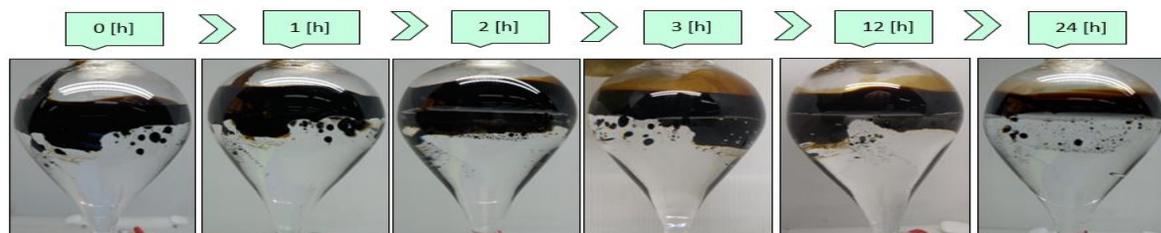
Anexo A 12 Registro Fotográfico Ensayo EB. Relación 80:20 CrudoB:Salmuera **8b**

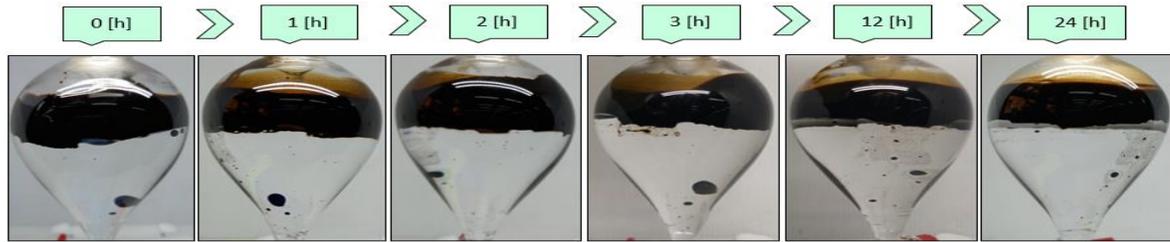


Anexo A 13 Registro Fotográfico Ensayo EB. Relación 80:20 CrudoB:Salmuera **11b**



Anexo A 14 Registro Fotográfico Ensayo EC. Relación 20:80 CrudoB:Salmuera **3b**

**Anexo A 15** Registro Fotográfico Ensayo EC. Relación 20:80 CrudoB:Salmuera **4b****Anexo A 16** Registro Fotográfico Ensayo EC. Relación 20:80 CrudoB:Salmuera **5b****Anexo A 17** Registro Fotográfico Ensayo EC. Relación 20:80 CrudoB:Salmuera **1b****Anexo A 18** Registro Fotográfico Ensayo EC. Relación 20:80 CrudoB:Salmuera **7b****Anexo A 19** Registro Fotográfico Ensayo EC. Relación 20:80 CrudoB:Salmuera **8b**



Anexo A 20 Registro Fotográfico Ensayo EC. Relación 20:80 CrudoB:Salmuera **11b**

Anexo A 21 Composición iónica de las formulaciones salinas **1b-5b**, **7b-8b** y **11b** antes y después del contacto con crudo B (Ensayo EB 80:20).

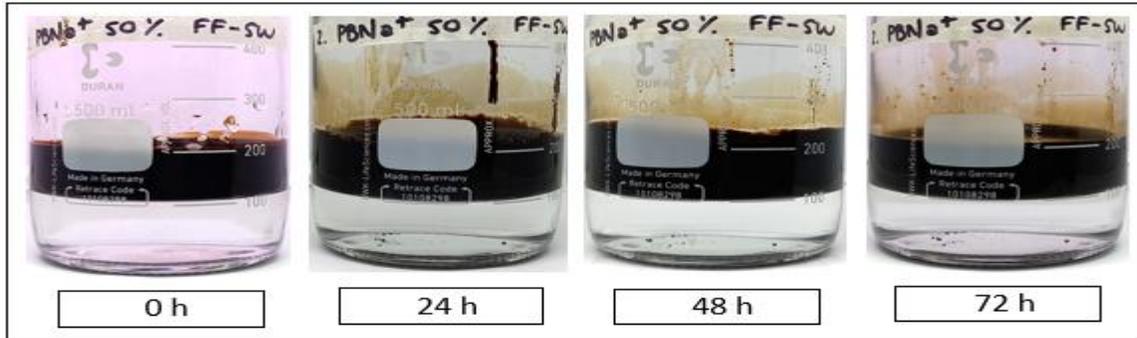
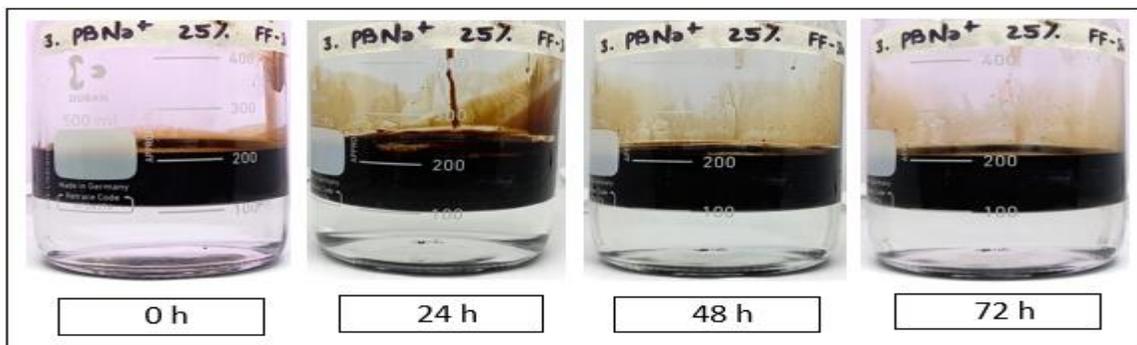
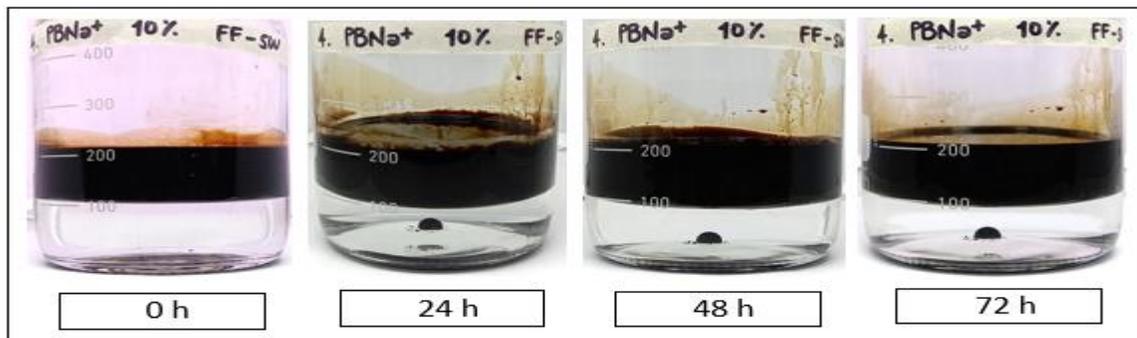
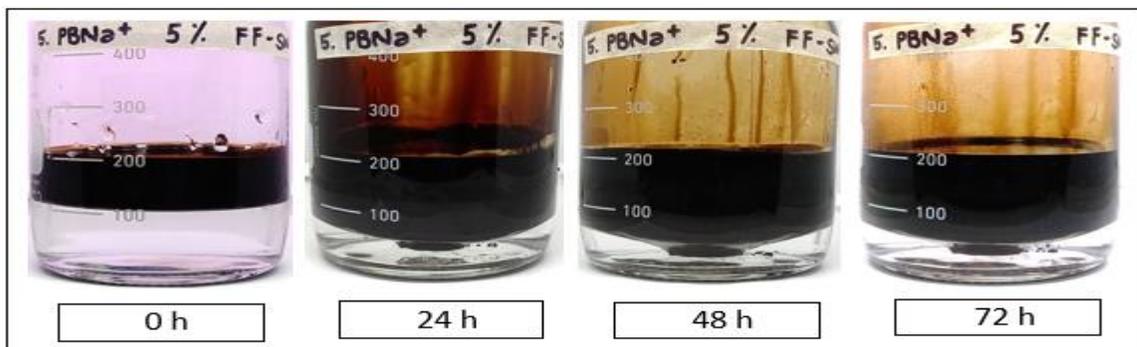
Ensayo 80:20	Concentración Iones [ppm]				
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
2b antes FF	9727,20	0,00	87,60	5498,80	33135,47
2b después FF	12441,75	45,90	272,55	4975,95	28474,20
Diferencia	2714,55	45,90	184,95	-522,85	-4661,27
3b antes FF	8580,40	0,00	95,60	4732,00	29445,87
3b después FF	10783,20	58,50	262,05	4366,65	26002,20
Diferencia	2202,80	58,50	166,45	-365,35	-3443,67
4b antes FF	4882,40	0,00	40,60	2548,20	16061,72
4b después FF	6172,80	0,00	199,50	2494,50	14707,95
Diferencia	1290,40	0,00	158,90	-53,70	-1353,77
5b antes FF	369,24	0,00	0,00	278,22	3530,25
5b después FF	1408,98	16,43	31,95	552,36	2877,11

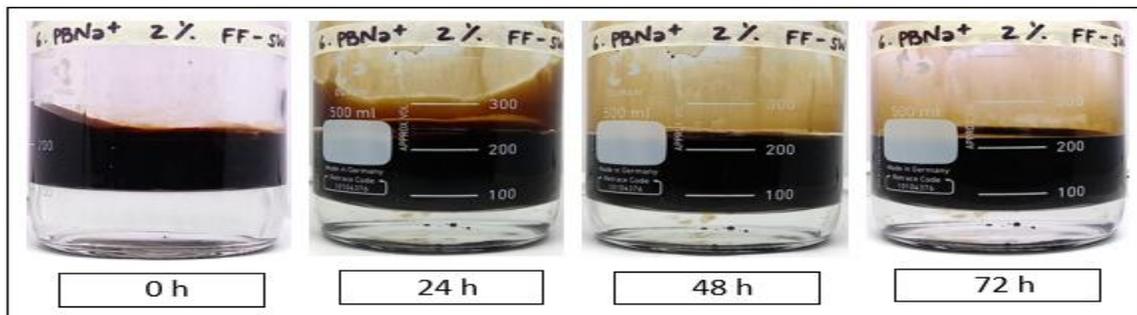
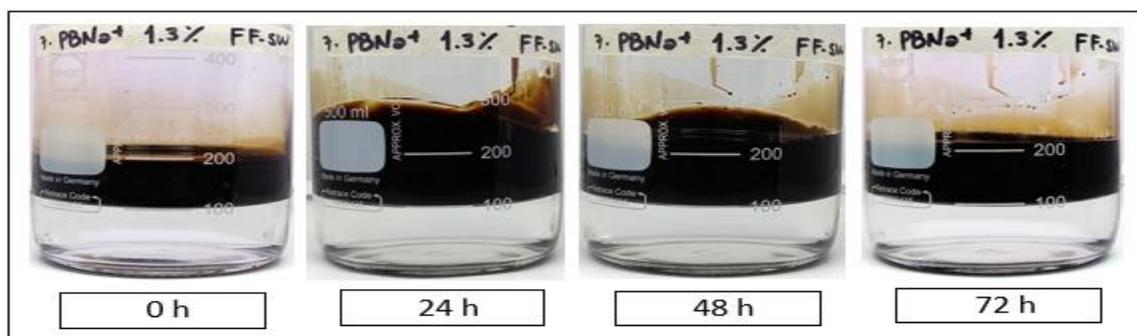
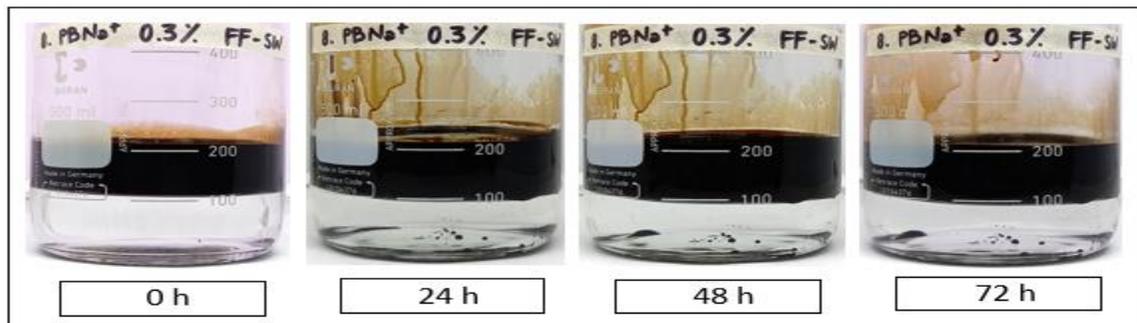
Diferencia	1039,74	16,43	31,95	274,14	-653,15
1b antes FF	41,36	2,91	0,80	6,24	111,87
1b después FF	60,09	14,42	3,36	10,18	126,01
Diferencia	18,73	11,51	2,56	3,93	14,14
7b antes FF	49,07	413,90	0,00	0,00	600,37
7b después FF	53,56	556,38	3,93	7,06	521,82
Diferencia	4,50	142,48	3,93	7,06	-78,55
8b antes FF	48,98	0,00	0,00	271,34	701,98
8b después FF	46,97	9,05	0,00	154,50	637,79
Diferencia	2,00	9,05	0,00	-116,83	-64,19

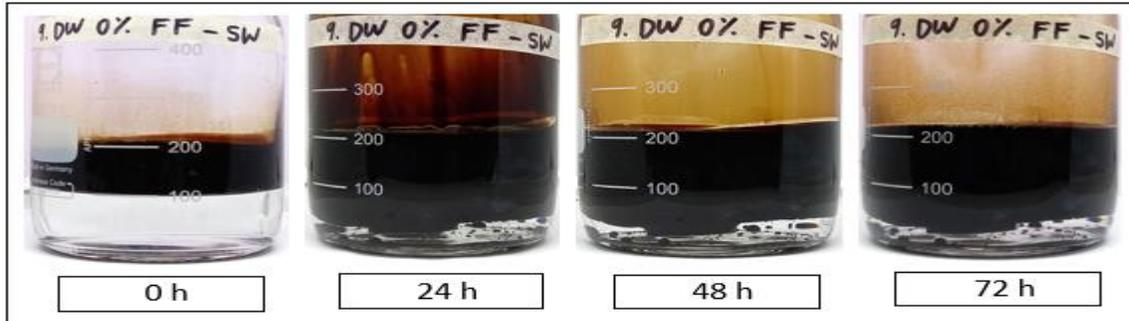
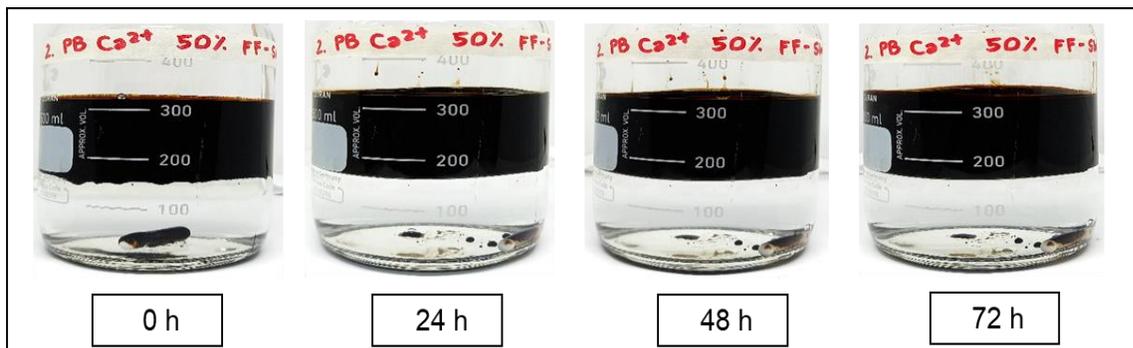
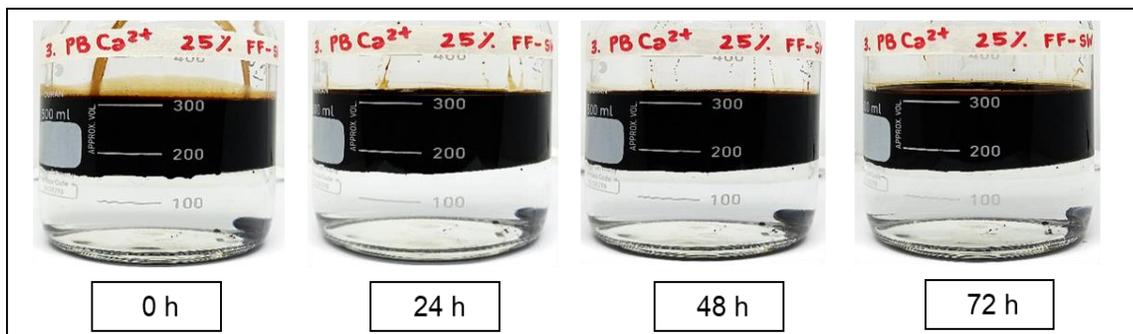
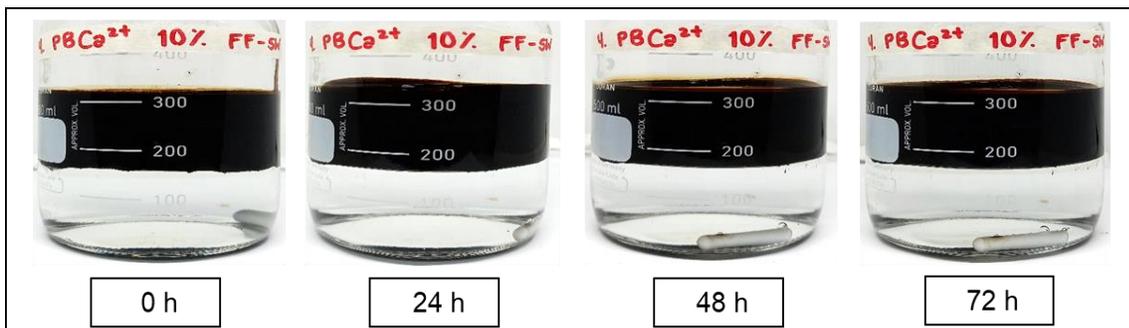
Anexo A 22 Composición iónica de las formulaciones salinas **1b-5b**, **7b-8b** y **11b** antes y después del contacto con crudo B (Ensayo EC 20:80).

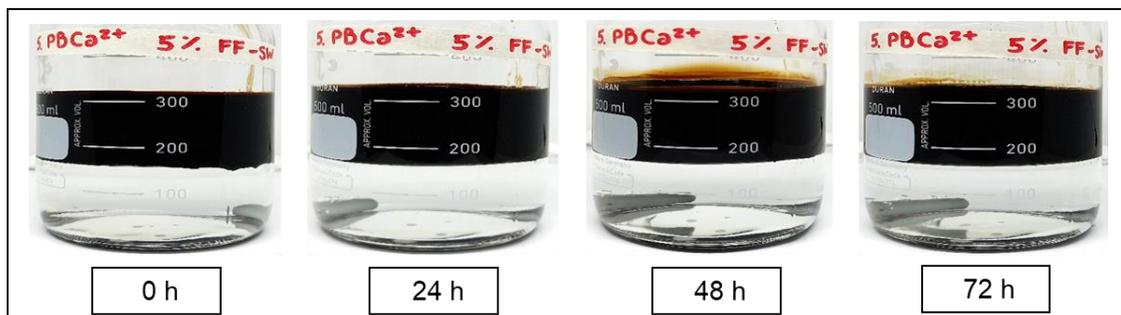
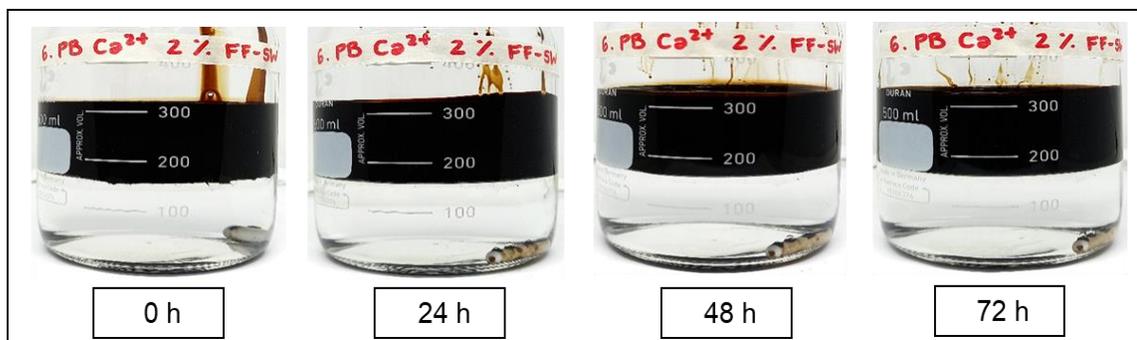
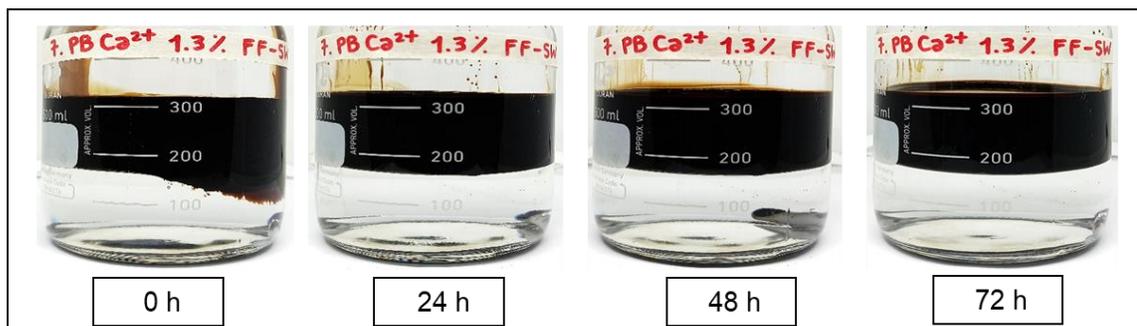
Ensayo 20:80	Concentración Iones [ppm]				
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
2b antes FF	9727,20	0,00	87,60	5498,80	33135,47
2b después FF	10421,40	0,00	256,05	4248,90	29081,55
Diferencia	694,20	0,00	168,45	-1249,90	-4053,92
3b antes FF	8580,40	0,00	95,60	4732,00	29445,87
3b después FF	10212,45	0,00	268,05	4327,65	24871,35
Diferencia	1632,05	0,00	172,45	-404,35	-4574,52

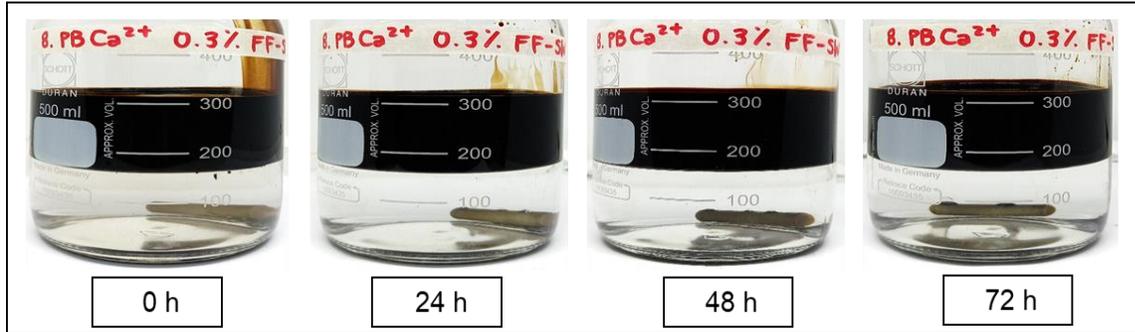
<u>4b</u> antes FF	4882,40	0,00	40,60	2548,20	16061,72
<u>4b</u> después FF	5229,80	971,10	143,25	508,20	14434,80
Diferencia	347,40	971,10	102,65	-2040,00	-1626,92
<u>5b</u> antes FF	369,24	0,00	0,00	278,22	3530,25
<u>5b</u> después FF	1183,61	6,54	27,12	480,51	2870,45
Diferencia	814,37	6,54	27,12	202,29	-659,81
<u>1b</u> antes FF	41,36	2,91	0,80	6,24	111,87
<u>1b</u> después FF	72,21	0,46	1,69	28,94	90,09
Diferencia	30,85	-2,46	0,89	22,70	-21,78
<u>7b</u> antes FF	49,07	413,90	0,00	0,00	600,37
<u>7b</u> después FF	115,70	0,00	3,74	44,60	478,52
Diferencia	66,63	-413,90	3,74	44,60	-121,84
<u>8b</u> antes FF	48,98	0,00	0,00	271,34	701,98
<u>8b</u> después FF	50,78	10,57	163,61	294,80	589,40
Diferencia	1,80	10,57	163,61	23,47	-112,58

Anexo A 23 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera 2cAnexo A 24 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera 3cAnexo A 25 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera 4c

Anexo A 26 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **5c****Anexo A 27** Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **6c****Anexo A 28** Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **7c****Anexo A 29** Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **8c**

Anexo A 30 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera 17cAnexo A 31 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera 10cAnexo A 32 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera 11c

Anexo A 33 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **12c****Anexo A 34** Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **13c****Anexo A 35** Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **14c****Anexo A 36** Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **15c**



Anexo A 37 Registro Fotográfico Ensayo EA. Relación 50:50 CrudoB:Salmuera **16c**