



Efecto del tiempo de inmersión de superficies de SiO₂ en silano sobre la determinación de un mojado intermedio mediante la medición de ángulos de contacto

Meléndez Hildemaro*¹, Rondón Jairo¹, Cabrera Marbelia², García Edder¹, Lugo Claudio¹, Quintero Mahiceth¹, Pérez Manuel¹, Del Castillo Héctor¹

- 1) Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida, 5101, Venezuela
- 2) PDVSA-Intevep. Exploración y Producción. Gerencia Técnica Esquemas de Explotación Los Teques, Edo. Miranda, Apto. 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

(*) hildemaro@ula.ve

Recibido: 04/11/2009

Revisado: 11/01/2010

Aceptado: 08/03/2010

Resumen:

Numerosos estudios han determinado que alterando la mojabilidad se puede mejorar la eficiencia de desplazamiento del crudo logrando aumentar la recuperación de petróleo. Como indicadores de la mojabilidad se utilizan el comportamiento de adhesión y el ángulo de contacto. Los resultados indican que a medida que se incrementa el tiempo de exposición entre las láminas de vidrio y el OTS el ángulo de contacto aumenta, modificando su afinidad por el agua; mediante la variación del tiempo de inmersión de láminas de SiO₂ en silano se logró determinar una mojabilidad intermedia, este tipo de mojabilidad se presenta como la condición ideal cuando se habla de recuperación de petróleo en el yacimiento.

Palabras claves: Mojabilidad; recuperación de petróleo; ángulos de contacto; silano

Abstract

Numerous studies have found that alteration of rock wettability can improve the efficiency of oil displacement to increase oil recovery. Two indicators of wetting condition: adhesion behaviour and contact angles are used in this work. The results indicate that with increasing exposure time of glass sheets to OTS there is an increase in contact angle, changing their affinity from water. An intermediate wettability condition was determined by varying the immersion time of SiO₂ films in silane. This condition has been shown to be favourable for oil recovery.

Keywords: Wettability, oil recovery, contact angle, silane

Introducción

La mojabilidad es un factor clave en la recuperación de petróleo y en muchos otros procesos de interés industrial y se refiere a la tendencia relativa de un fluido a difundirse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos¹. Gran número de estudios demuestran que alterando ésta propiedad roca-fluido se mejora la eficiencia de desplazamiento del crudo y por tanto se logra aumentar la recuperación de petróleo. Los métodos sugeridos de alteración de la mojabilidad abarcan el uso de aditivos químicos como por ejemplo los silanos, los cuales han sido utilizados con éxito en el tratamiento de núcleos para modificar artificialmente la mojabilidad de las rocas¹.

En este trabajo el interés radica en encontrar una condición de mojado intermedio sobre láminas de vidrio tratadas con

una solución de octadeciltriclorosilano (OTS), variando el tiempo de exposición entre el reactivo y la muestra.

Parte experimental

Materiales y muestras

Las superficies modelo a utilizar son láminas de vidrio (SiO₂), tamaño: 25,86 mm de largo, 10,33 mm de ancho y 1mm de espesor; suplidas por Thomas Scientific. Para la preparación de las heterogeneidades sobre estas superficies se utilizó el octadeciltriclorosilano (OTS) CH₃(CH₂)₁₇SiCl₃ (PM=387,94, pureza 95%) de la fuente comercial Merck, aceite mineral Soltrol, y agua destilada.

Preparación de superficies

Reacción de silanización: previo al tratamiento para crear los defectos de mojabilidad (reacción de silanización)

sobre las laminas de vidrio, éstas se sometieron a un procedimiento riguroso de limpieza descrito por Araujo¹ que no es más que una modificación del método sugerido por Maoz y Sagiv². Este procedimiento garantiza superficies perfectamente mojadas al agua.

Limpieza de sustratos (laminas de vidrio): los sustratos son sometidos a una limpieza bajo ultrasonido seguida de un remojo en solución de H₂SO₄ (98%) y H₂O₂ con calentamiento por 3 días. A continuación se deben hacer lavados con agua destilada hasta igualar el pH del agua. Posteriormente se remojan en una solución de HNO₃ 5M por tres días seguida de lavados generosos con agua destilada. Luego se hace una dispersión en solución de KOH 4M con calentamiento por 3 minutos, Seguidamente se remojan en una solución de HNO₃ 5M por 1 día y se enjuagan con agua destilada hasta igualar el pH del agua. Por último se secan en un horno a 80 °C por 8 horas. El grado de limpieza se determinó mediante medidas de ángulo de contacto.

Alteración de la mojabilidad: la mojabilidad original de las muestras de SiO₂ se alteró por medio de un tratamiento con octadeciltriclorosilano (OTS). El procedimiento utilizado para alterar la mojabilidad de una roca mojada por agua, llevándola a una condición de mojado al aceite, fue propuesto por Araujo³. Se utilizó un procedimiento similar al de Araujo para cambiar la mojabilidad de una roca mojada por agua llevándola a una condición de mojado intermedio. En este último procedimiento se alteró el tiempo de exposición entre el reactivo y la muestra para obtener el cambio en la mojabilidad deseado. El nuevo tiempo de exposición se realizó tomando en consideración que el grado de alteración de la mojabilidad depende del tiempo de exposición entre el reactivo y la muestra.

Procedimiento utilizado para alterar la mojabilidad de la superficie: sobre las láminas de vidrio limpias se crean diferentes condiciones de mojado realizando un remojo en una solución de octadeciltriclorosilano (OTS) por lapsos de tiempo entre 1 y 10 minutos, y retirándolas rápidamente una vez cumplido este tiempo. Después que ocurre la reacción de silanización, se secan los sustratos a 100 °C durante toda una noche, por último se enfrían en un desecador a vacío. Las láminas se utilizan inmediatamente⁴.

Evaluación de la condición de mojado: como indicador de la mojabilidad de las láminas de vidrio se utilizó el ángulo de contacto formado por una gota de aceite sobre las láminas sumergidas en agua destilada. Se utilizó una celda rectangular de plexiglas, dotada de un soporte para muestras, ventanas transparentes y un goniómetro para la medición de ángulos de contacto (Figura 1). Previo al experimento, la celda óptica se limpia rigurosamente. Una

vez que se coloca en la celda una lámina de vidrio tratada con el silano, ésta se evacúa y se inunda con agua destilada. La superficie debe estar en contacto con el agua por un período de siete a diez días para asegurar el equilibrio con el agua. Luego, se coloca una gota de aceite, con una microbureta de volumen controlado, sobre la lámina. Finalmente, utilizando el ocular del goniómetro se mide directamente el ángulo de contacto. Para medir el ángulo de contacto se usa el método de la gota en reposo sobre una superficie⁵.



Figura 1: Celda de plexiglas utilizada para la medición de ángulos de contacto.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido ha sido ampliamente utilizada para la determinación de la distribución de minerales y parámetros petrofísicos en rocas de yacimiento, gracias a las posibilidades analíticas de ésta, como contraste topográfico y químico. En este trabajo se utilizó para obtener el tamaño y distribución de tamaños de los defectos de mojabilidad creados sobre las superficies de vidrio. Se utilizó un microscopio Je02-6480LV.

Resultados y discusión

Preparación de las superficies: reacción de silanización

Por medio de reacciones de silanización se crearon heterogeneidades sobre las láminas de vidrio limpias, tratándolas con una solución de octadeciltriclorosilano (OTS) y variando el tiempo de exposición, sabiendo que el grado de alteración de la mojabilidad depende del tiempo de exposición entre el reactivo y la muestra. De este modo se pudo encontrar las condiciones de mojado intermedio y mojado al aceite. Antes de la medición de ángulos de contacto se estudio la morfología de las tres láminas de vidrio, a través de microscopía electrónica de barrido, esto para observar el recubrimiento superficial del silano sobre las láminas y la relación que existe con el cambio de mojabilidad.

Estudio morfológico: microscopía electrónica de barrido (MEB):

En la Figura 2 se presenta tres micrografías correspondientes a los blancos. En la Figura 2A se presenta una superficie mojada al agua, completamente lisa, característica de una superficie de vidrio limpia, donde no se crearon ningún tipo de heterogeneidades. La Figura 2B presenta una condición de mojado intermedio donde se pueden observar una monocapa delgada del silano, además de pequeños granos dispersos por la superficie; por último se muestra una micrografía correspondiente a un mojado al crudo (Figura 2C), donde se observa mayor superficie de vidrio cubierta por el silano, además que las partículas o granos, son de mayor tamaño en comparación con la superficie que presenta un mojado intermedio.

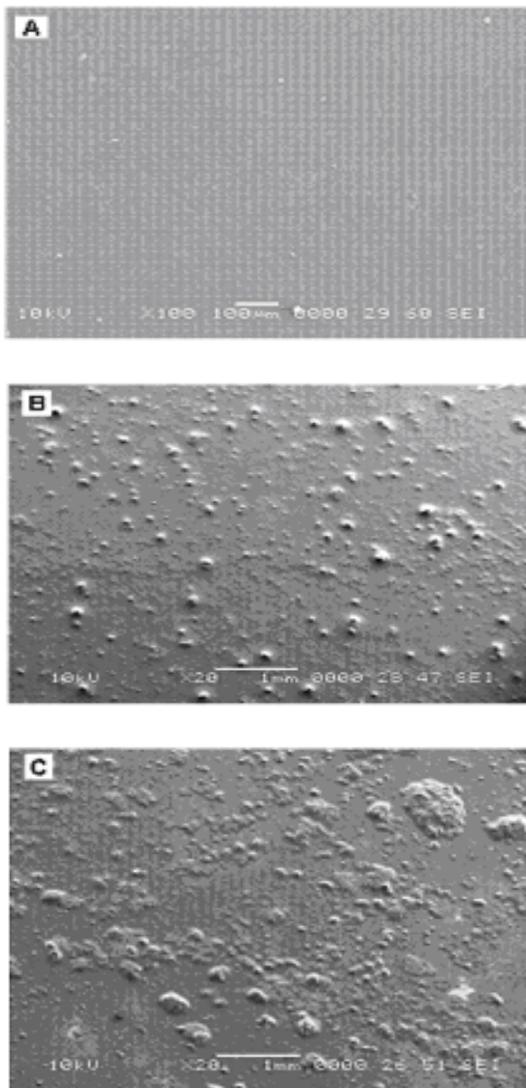


Figura 2: Micrografías de los blancos. Superficies con condiciones de mojado A) agua, B) intermedio C) al crudo.

El tamaño de estos granos se puede asociar al mecanismo o a la forma en que se adsorbe el silano sobre las superficies de vidrio. Araujo y colaboradores⁶ demostraron que cuando el OTS entra en contacto con la humedad del ambiente, se produce la hidrolización de las moléculas que contacta la superficie de vidrio, formándose estructuras orgánicas estables sobre ella.

Las moléculas de OTS se enlazan covalentemente al sustrato mientras que los grupos OH del vidrio sólo forman enlaces de hidrógeno con las moléculas de su misma especie adyacente. Esto explica la formación de capas uniformes de OTS sobre superficies polares, donde el tamaño de los granos o heterogeneidades sobre ésta dependerá entonces del tiempo de exposición entre el silano y la superficie.

Medición de los ángulos de contacto

Una vez creadas las heterogeneidades sobre las superficies de SiO₂ con el silano se procedió a la medición de ángulos de contacto. Para este análisis se midió el ángulo externo formado entre la gota de aceite y la superficie, a través de él, se pudo correlacionar el comportamiento de adhesión, es decir, después de medir los ángulos de contacto, la gota de aceite se succionó lentamente de vuelta hacia la microbureta hasta que la gota se desprendió de la superficie, para de este modo revelar uno de los dos comportamientos que se pudieran presentar como lo es la adhesión permanente o la no adhesión, por último a través del ángulo de contacto también se pudo inferir el cambio de mojabilidad experimentado por las superficies, donde un ángulo de contacto entre 0-90° representa una mojabilidad al agua, 90° mojabilidad intermedia y de 90-180° una mojabilidad al aceite³.

Primeramente se estudio los dos extremos de mojabilidad que se pueden presentar sobre una superficie, es decir mojado al agua y mojado al aceite. Araujo y colaboradores⁶ demostraron que para superficies limpias de SiO₂ se obtiene una condición de mojado al agua, mientras que con un tiempo de exposición de 300 segundos entre el silano y la superficie se puede obtener una condición de mojado al aceite. Este tiempo exposición se pudo optimizar en este trabajo, obteniendo una condición de mojado al aceite con solo 180 segundos de inmersión de la superficie en el silano.

En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos sobre ángulos de contacto, el comportamiento de adhesión y cambio de mojabilidad en función del tiempo de inmersión de las láminas de vidrio en OTS. Para el comportamiento de adhesión, P: adhesión permanente y N: no-adhesión; y para el estado de mojabilidad, MA: mojado al agua, MI: mojado intermedio y MC: mojado al crudo.

Se puede observar que para el blanco, con un ángulo de contacto externo de 30° , presenta una condición de mojado fuerte al agua, es decir la superficie tiene una fuerte afinidad por este fluido. Este tipo de mojado se presenta comúnmente en superficies de SiO_2 , y extrapolando al yacimiento, se presenta mayormente en superficies de areniscas.

Se observa la no-adhesión de la gota de aceite en la superficie, esto debido a que las interacciones químicas que existen entre las moléculas del agua y la superficie son más fuertes que las interacciones entre la superficie y el aceite, imposibilitando al aceite de entrar en contacto con ésta. En este caso, las fuerzas que actúan en el sistema son repulsivas. Este comportamiento de adhesión es típico de superficies fuertemente mojadas por agua.

Para las muestra M-1, se midió un ángulo de contacto de 103° , por lo que presenta una condición de mojado original al aceite, lo que significa que la superficie presenta una afinidad muy marcada hacia este fluido. Esta condición de mojado también se presenta para el resto de las muestras M-2 y M-3, pero con un ángulo de contacto un poco mayor, comprendido entre 123° a 125° . Para estas muestras, se observa una adhesión permanente entre la gota de aceite y la superficie.

Para el caso de las muestras M-2 y M-3 el ángulo de contacto permanecen constantes, esto a causa de la saturación de moléculas de OTS adsorbidas sobre la superficie, es decir, no existe más superficie de contacto para que las moléculas de OTS puedan reaccionar con el SiO_2 , haciendo de este modo que el ángulo de contacto no varíe y la superficie permanezca mojada al aceite.

Tabla 1: Medidas de ángulos de contacto para superficies recubiertas con OTS.

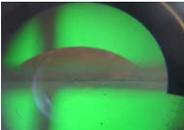
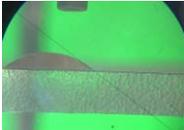
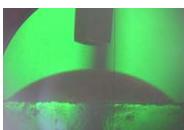
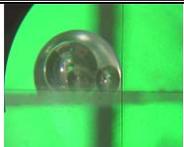
Muestra	Tiempo de inmersión (s)	Ángulo de contacto	Comportamiento de adhesión	Estado de mojabilidad	Fotos HP M525, zoom 6 mm-18 mm
Blanco	0	30°	N	MA	
M-1	120	103°	P	MC	
M-2	180	123°	P	MC	
M-3	240	125°	P	MC	

Tabla 2: Medición de ángulo de contacto para mojabilidad intermedia

Muestra	Tiempo de inmersión (s)	Ángulo de contacto	Comportamiento de adhesión	Estado de mojabilidad	Fotos HP M525, zoom 6 mm-18 mm
M-4	90	90°	P	MI	

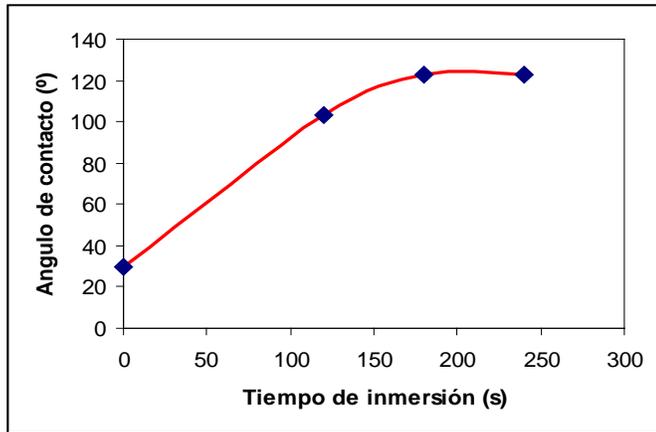


Figura 3: Ángulo de contacto (°) en función al tiempo de inmersión (s).

Entonces, según los resultados, se puede observar que la condición de mojado dependerá del tiempo de inmersión de la superficie en el OTS. En la Figura 4 se observa ésta tendencia. A medida que se incrementa el tiempo de exposición entre las láminas de vidrio y el OTS, el ángulo de contacto aumenta, esto debido a la adsorción del OTS sobre la superficie de SiO_2 .

Superficie con condición de mojado intermedio

Una vez encontrados los dos extremos de mojabilidad se procedió a encontrar la superficie con condición de mojado intermedio; este tipo de mojado se obtuvo variando el tiempo de exposición del OTS sobre las láminas de vidrio, dentro de un rango entre 0 y 300 segundos. Se escogió este rango ya que en ellos se presentaban los dos extremos de mojado de la superficie, es decir, para 0 segundos se encontró un mojado al agua, mientras que para 300 segundos un mojado al aceite.

De igual manera la Tabla 2 resume los resultados obtenidos sobre ángulos de contacto, el comportamiento de adhesión y cambio de mojabilidad en función del tiempo de inmersión de las láminas de vidrio en OTS. Para el comportamiento de adhesión, P: adhesión permanente y para el estado de mojabilidad, MI: mojado intermedio.

Para ésta muestra (M-4) se determinó un ángulo de contacto de 90° , esto para un tiempo de exposición de 90 segundos; este tipo de mojabilidad se presenta como la condición ideal cuando se habla de recuperación de petróleo en el yacimiento, ya que la superficie no posee afinidad marcada por ninguno de los dos fluidos (agua o aceite). Para ésta muestra como en el caso de M-1, M-2 y M-3, se observa la adhesión permanente de la gota de aceite sobre la superficie.

A través de estos resultados se puede hacer un análisis comparativo de las dos técnicas utilizadas, para relacionar

el cambio de mojabilidad que existe con la aplicación del silano sobre las superficies. La Figura 4 muestra ésta relación.

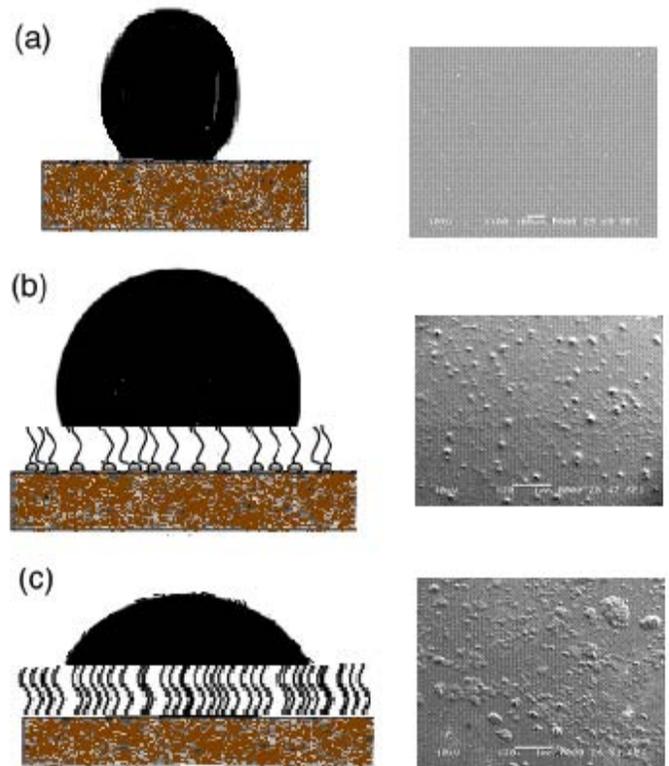


Figura 4: Modo de adsorción del silano sobre las láminas de vidrio.

Analizando el caso “a” de la figura 4, se presenta una superficie limpia, es decir hidrofílica, por esto en la micrografía se observa una superficie completamente lisa, formándose un ángulo de contacto de 30° , característico de una superficie mojada por agua. En el caso del mojado intermedio (Figura 4b), con un ángulo de contacto de 90° se presenta una micrografía donde no ocurre mucha adsorción de las moléculas de silano, y este se va a ubicar en pequeños gránulos o rugosidades a lo largo de toda la superficie, mientras que para un mojado al crudo (ángulo de contacto de 125°), se observan rugosidades o heterogeneidades de mayor tamaño, debido a que existe mayor cantidad de moléculas de silano adsorbidas sobre la superficie, formándose nuevas capas de silano, aumentando así el grosor de las mismas, haciendo a la superficie más afín al aceite y por ende aumentando su ángulo de contacto.

Conclusiones

Se demostró la factibilidad del uso de aditivos químicos con la finalidad de alterar la mojabilidad de una superficie. Se comprobó el uso de silanos para la alteración de la

condición original de mojado de una superficie mojada al agua a un mojado intermedio y mojado al aceite. Dependiendo del tiempo de exposición de la superficie de vidrio con el silano, se obtienen diferentes condiciones de mojado. La forma que adquiere la gota, en contacto con el sólido, depende de la magnitud relativa entre las fuerzas moleculares existentes en el líquido y entre el líquido y el sólido. La relación entre la mojabilidad de los sustratos y el recubrimiento superficial, con OTS permite disponer de una metodología para correlacionar dichas propiedades: superficies con patrones de recubrimiento bajo tienen asociado una condición de mojado débil al agua; mojabilidad intermedia para patrones de recubrimiento medio y mojabilidad al aceite para los patrones con recubrimiento alto. Se logró encontrar un mojado intermedio, esto para un tiempo de exposición de 90 s.

Bibliografía

1. Y Araujo. Estudio Experimental de la Influencia de Heterogeneidades de Mojabilidad sobre las Fluctuaciones de la Línea de Contacto. Tesis Doctoral, Escuela de Física. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas (Venezuela) (1999).
2. R Maoz, J Sagiv. On the Formation and Structure of Self-Assembling Monolayers. **J. Colloid Interface Sci J.** **100:** 465 (1984).
3. Y Araujo, P Toledo, V León. Wettability of Silane-Treated Glass Slides as Determined from X-Ray Photoelectron Spectroscopy. **J. Colloid and Interface Sci.**, **176**, 485-490 (1995).
4. A Neumann, R Good. Techniques of Measuring Contact Angles. **Surface and Colloidal Science**, **11**, 31-91 (1979).
5. W Anderson. Wettability Literature Survey – Part 2: Wettability Measurement. **J. Petrol. Techn.**, **38(12)**, 1246-1262 (1986).
6. P Toledo, Y Araujo, V León. Wettability of Oil-Producing Reservoir Rocks as Determined from X-Ray Photoelectron Spectroscopy. **J. Colloid Interface Sci**, **183**, 301-308 (1996).