



Estudio experimental de la alteración de la mojabilidad mediante el uso de un surfactante extraído del aceite del pino TOFA en el sistema crudo liviano/agua/SiO₂

**Hildemaro Meléndez*¹, Jairo Rondón¹, Marbelia Cabrera², Edder García¹,
Claudio Lugo¹, Cleodaris Rivas¹**

- 1) Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101–Venezuela.
- 2) PDVSA-Intevep. Exploración y Producción. Gerencia Técnica Esquemas de Explotación, Urb. Santa Rosa, Sector el Tambor, Los Teques, Edo. Miranda, Caracas 1070-A - Venezuela

(*) hildemaro@ula.ve

Recibido: 26/03/2012

Revisado: 19/09/2012

Aceptado: 02/10/2012

Resumen

Es conocido que gran parte del petróleo queda atrapado en los yacimientos después del empleo de métodos convencionales de extracción de petróleo. Sin embargo, varios métodos se han presentado para incrementar la recuperación de este petróleo, uno de ellos es a través de la alteración de la mojabilidad. Los métodos sugeridos para este fin abarcan el uso de aditivos químicos, como por ejemplo los surfactantes. En este trabajo el interés radica en evaluar la factibilidad técnica de emplear un surfactante natural para alterar la mojabilidad de un sistema modelo aceite/agua/SiO₂, a través de la medición de ángulos de contacto. Los resultados reflejan la factibilidad de uso del surfactante natural como alterante de la mojabilidad para superficies minerales que posean diferentes condiciones de mojado (mojado al agua, intermedio o al crudo).

Palabras clave: Mojabilidad; Recuperación de petróleo; Ángulo de contacto; Surfactantes

Abstract

It is known that much of the oil is trapped in reservoirs after use of conventional methods for oil extraction. However, several methods have been introduced to increase the recovery of this oil, one of them is through the alteration of the wettability. Methods suggested for this purpose include the use of chemical additives such as surfactants. In this work it was evaluated the technical feasibility of using a natural surfactant to alter the wettability of a system Oil/Water/SiO₂, by measuring contact angles. The results show the feasibility of using natural surfactant alternative of wettability for mineral surfaces having different wet conditions (water-wet, intermediate or oil).

Keywords: Wettability; Oil Recovery; Contact angle; Surfactants.

Introducción

Venezuela es el país con las mayores reservas de crudo en el mundo, tan solo en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) hay más de 270 mil millones de barriles de reservas económicamente recuperables. Los elevados precios del crudo en el mercado internacional demandan un aprovechamiento de estos recursos, por lo que la recuperación mejorada se convierte en la principal alternativa a la creciente necesidad energética mundial. Aproximadamente el 50 % del crudo en sitio permanece atrapado en el yacimiento debido, entre otros factores, a condiciones adversas de mojabilidad. Esta propiedad gobierna la distribución de los fluidos en el medio poroso, y es determinante para las propiedades macroscópicas de

transporte del medio. El término mojabilidad se refiere a la tendencia relativa de un fluido a difundirse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos¹. Numerosos estudios acerca de la afinidad de la roca por el agua o el crudo en un yacimiento, han determinado que alterando ésta propiedad roca-fluido se puede mejorar la eficiencia de desplazamiento del crudo y por tanto lograr aumentar la recuperación de petróleo. Los métodos sugeridos de alteración de la mojabilidad abarcan el uso de aditivos químicos como silanos y algunos surfactantes los cuales son altamente costosos². El objetivo de este trabajo de investigación es evaluar la factibilidad técnica de emplear un surfactante natural extraído de los ácidos grasos del aceite de pino TOFA (Tall Oil Fatty Acids), de bajo costo en

comparación con un surfactante comercial para alterar la mojabilidad de un sistema modelo aceite/agua/SiO₂ con miras a una aplicación en un sistema que se aproxime a las condiciones del yacimiento, Crudo/Agua de Formación/Roca. Para ello, se realizarán mediciones del ángulo de contacto y caracterizaciones de la superficie sólida mediante la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Parte Experimental

Preparación de superficies:

Reacción de silanización: previo al tratamiento para crear los defectos de mojabilidad (reacción de silanización) sobre las laminas de vidrio, estas se sometieron a un procedimiento de limpieza riguroso descrito por Araujo³ que no es más que una modificación del método sugerido por Maoz y Sagiv⁴. Este procedimiento garantiza superficies perfectamente mojables al agua.

Modificación de las superficies: sobre las láminas de vidrio limpiadas se crearon diferentes condiciones de mojado realizando un remojo en una solución de octadecil-triclorosilano (OTS) por lapsos de tiempo entre 1 y 5 minutos, y retirándolas rápidamente una vez cumplido este tiempo. Después que ocurre la reacción, se secan los substratos a 100°C durante toda una noche y luego se enfrían en un desecador a vacío. Las láminas se utilizan inmediatamente⁵. Estas modificaciones se harán con el fin de poseer las tres condiciones básicas de mojado sobre una superficie mineral, mojado al agua, intermedia y al crudo, que servirán de patrones para la aplicación del surfactante, y, de este modo, inferir el comportamiento sobre diferentes condiciones de mojado.

Aplicación de surfactantes

Previamente a la aplicación del surfactante TOFA (figura 1) sobre las láminas tratadas con OTS se deben preparar soluciones acuosas del mismo. El surfactante en estado puro, con grado de pureza del 100%, como también las soluciones de estas se aplicaron por separado sobre las láminas de vidrio a las tres condiciones de mojado, mojado al agua, intermedio y al crudo por lapsos de tiempo entre 1 y 10 minutos, retirándolas rápidamente una vez cumplido este tiempo. Después de la adsorción de los surfactantes se secan los substratos a 100 °C durante 60 horas aproximadamente, por último se enfrían en un desecador a vacío. Estos substratos serán caracterizados mediante la medición de ángulos de contacto para determinar la condición de mojado final.

Preparación de las soluciones de surfactante: para la preparación de la solución del surfactante natural TOFA (insoluble en agua), se utilizó el álcali monoetanolamina (MEA), que es una base débil soluble en agua. Este compuesto es suministrado por Aldrich Chemical

Company Inc., con pureza del 98% (grado analítico). La solución fue preparada al 2%.

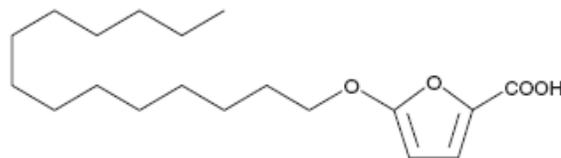


Fig. 1: Estructura del surfactante natural TOFA.

Evaluación de la mojabilidad

La mojabilidad se evaluó a través de la medición de ángulos de contacto y el análisis morfológico se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Medidas de ángulo de contacto: como indicador de la mojabilidad de las láminas de vidrio se utilizó el ángulo de contacto externo formado por una gota de aceite (Petróleo 42° API, Campo Santa Rosa, Distrito Gas Anaco) sobre las láminas sumergidas en agua destilada, el ángulo de contacto externo se refiere al ángulo formado por uno de los lados de la gota y una línea que se extiende desde un lado adyacente. Se utilizó una celda rectangular de plexiglás, dotada de un soporte para muestras, ventanas transparentes y un goniómetro para la medición de ángulos de contacto. Una vez que se coloca en la celda una lámina de vidrio tratada, ésta se evacua 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 químico 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 (Marca: Ramé-Hart, INC modelo: 100-00-115, Limite de detección $\pm 1^\circ$), se mide directamente el ángulo de contacto externo que se forma entre la gota de aceite y la superficie. Para medir el ángulo de contacto se usa el método de la gota en reposo sobre una superficie⁶.

Resultados y discusión

Preparación de las superficies:

Reacción de silanización: Por medio de las reacciones de silanización se crearon heterogeneidades sobre las láminas de vidrio limpiadas usando una solución de OTS y variando el tiempo de exposición, tomando en cuenta que el grado de alteración de la mojabilidad (de mojado al agua a mojado al aceite) depende del tiempo de exposición entre el reactivo y la muestra⁵. De esta manera, se encontró la condición de mojado intermedio. Se realizaron las mediciones de ángulos de contacto con el fin de confirmar las tres condiciones de mojado. Seguidamente, se estudió la morfología o recubrimiento superficial del silano sobre las láminas de vidrio a través de microscopía electrónica de barrido.

Tabla 1: Cambios en la mojabilidad de la láminas de vidrio tratadas con OTS determinados mediante medidas de ángulos de contacto ($\pm 1^\circ$), para la determinación de los dos extremos de las condiciones de mojado.

Muestra	Tiempo de inmersión (seg.)	Angulo de contacto ($\pm 1^\circ$)	Comportamiento de adhesión	Estado de mojabilidad	Gota de aceite sobre Superficie
Blanco	0	30°	N	MA	
L-1	120	103°	P	MC	
L-2	180	123°	P	MC	
L-3	240	125°	P	MC	
L-4	300	125°	P	MC	

Los resultados de estas variaciones: ángulos de contacto, comportamiento de adhesión permanente (P), no permanente (N) y cambio de mojabilidad en sus tres condiciones (mojado al agua (MA), mojado intermedio (MI) y mojado al crudo (MC)), se presentan en la Tabla 1 y 2. En la Tabla 1 se observa que la muestra blanco (patrón) presenta un ángulo de contacto externo de 30°, lo que indica una condición de mojado fuerte al agua. Este tipo de mojado se presenta comúnmente en superficies de SiO₂. Para la misma muestra se presenta la no-adhesión de la gota de aceite en la superficie, hecho de esperar, 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. Esto significa que las fuerzas que actúan en el sistema son repulsivas. Para la muestra L-1, se midió un ángulo de contacto externo de 103°, por lo que presenta una condición de mojado al aceite. Se deduce que la superficie presenta una afinidad muy marcada hacia este fluido, por lo cual la gota de aceite se esparce fácilmente sobre la misma. Esta condición de mojado también se presenta para el resto de las muestras L-2, L-3 y L-4. En este caso, durante la reacción de silanización se produjo la saturación de la superficie de vidrio con moléculas de OTS, originando el cambio de mojado al agua a mojado al aceite.

Condición de mojado intermedio

Encontrados los dos extremos de mojabilidad en un rango comprendido entre 0 y 180seg., 0 para mojado al agua y 180 para mojado al aceite, se procedió a encontrar el mojado intermedio. Este tipo de mojado se obtuvo variando el tiempo de exposición del OTS sobre las

láminas de vidrio dentro del intervalo establecido (Tabla 2).

De los datos reportados en la Tabla 2 se observa que para un tiempo de exposición de 90 segundos se obtuvo una condición de mojado intermedia, con un ángulo de contacto externo de 90°. De los resultados obtenidos en esta sección se reconocieron los tres patrones planteados inicialmente, siendo el primero mojado al agua para un tiempo de 0 segundos, el segundo mojado intermedio para 90 segundos y por último mojado al aceite para 180 segundos. Partiendo de esto se estudió la factibilidad de aplicación de surfactantes para diferentes patrones de mojabilidad.

Medición de los ángulos de contacto después de la aplicación de los surfactantes

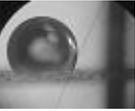
En esta sección se reportan resultados de la medición de ángulos de contacto después de la aplicación de los surfactantes sobre las superficies con diferentes patrones de mojabilidad, con el fin de establecer el cambio de mojabilidad experimentado.

De igual manera que con el tratamiento con silanos se utilizó el ángulo de contacto externo formado por una gota de aceite sobre las láminas de SiO₂ sumergidas en agua destilada. La superficie estuvo en contacto con el agua por un período de siete días. Los resultados obtenidos para los ángulos de contacto, una vez aplicado el surfactante sobre las láminas de vidrio se presentan en las Tablas 3 y 4.

Tabla 2: Cambios en la mojabilidad de la láminas de vidrio tratadas con OTS determinados mediante medidas de ángulos de contacto ($\pm 1^\circ$), para la determinación del mojado intermedio.

Muestra	Tiempo de inmersión (seg.)	Ángulo de contacto ($\pm 1^\circ$)	Comportamiento de adhesión	Estado de mojabilidad	Gota de aceite sobre superficie
L-5	45	40°	N	MA	
L-6	60	65°	N	MA	
L-7	90	90°	P	MI	
L-8	110	102	P	MC	

Tabla 3: Cambios en la mojabilidad de las láminas de vidrio tratadas con el surfactante puro determinados mediante medidas de ángulos de contacto.

		Surfactante puro	
Mojabilidad inicial	Mojabilidad final	Ángulo de contacto ($\pm 1^\circ$)	Foto
Mojado fuerte al agua	Débil al aceite	118	
Mojado intermedio	Débil al agua	63	
Mojado débil al aceite	Débil al agua	53	

Por otra parte, los resultados de la aplicación de la solución acuosa del surfactante sobre las láminas de vidrio, se presentan en la Tabla 4. Se puede observar un cambio de mojabilidad al crudo a un mojado intermedio, con un ángulo de contacto de 95° . Este tipo de mojabilidad se presenta como la condición ideal cuando se habla de recuperación de petróleo en el yacimiento. Para las otras dos muestras, mojado al agua e intermedio, las superficies presentan una condición de mojado débil al agua, con un ángulo de contacto de 65° .

Como puede observarse en este caso existen los mejores resultados, donde se presentan condiciones de mojado final intermedio. De igual manera es importante considerar que hablamos de una disolución del surfactante, lo cual implica mayor factibilidad económica al ser utilizado en un yacimiento⁷.

Tabla 4 Cambios en la mojabilidad de las láminas de vidrio tratadas con el surfactante en solución acuosa determinados mediante medidas de ángulos de contacto.

		Surfactante en solución acuosa	
Mojabilidad inicial	Mojabilidad final	Ángulo de contacto ($\pm 1^\circ$)	Foto
Mojado fuerte al agua	Débil al agua	65	
Mojado antintermedio	Débil al agua	65	
Mojado débil al aceite	Intermedio	95	

Según los resultados se puede observar que existen diferentes patrones de mojabilidad sobre las superficies dependiendo de las condiciones del surfactante al que fueron expuestas. Para las muestras que originalmente mostraron una afinidad fuerte por agua se presentaron varios cambios de mojado, que van desde débil al crudo y débil al agua para el surfactante natural hasta débil al agua e intermedio en el caso del surfactante comercial. Esto también sucedió para las superficies con mojabilidad inicial al crudo⁸.

Evaluación del cubrimiento superficial por MEB

La morfología de las superficies tratadas con el surfactante fueron evaluadas a partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido. La MEB ha sido ampliamente utilizada para la determinación de la distribución de minerales y parámetros petrofísicos en rocas de yacimiento, gracias a

sus posibilidades analíticas, como contraste topográfico y químico. Se utilizó esta técnica para observar el recubrimiento superficial de los surfactantes sobre las láminas tratadas y la relación que existe con el cambio de mojabilidad.

En las figuras 2 y 3 se presentan las micrografías pertenecientes a la aplicación del surfactante en su estado puro y en solución acuosa para los tres tipos de mojado, mojado al agua (A), intermedio (B) y aceite (C).

La micrografía A (figura 2) muestra una superficie originalmente mojada por agua, que al ser tratada ocurre la adsorción del surfactante como una película gruesa, dejando solo pequeños espacios de vidrio limpio expuesto.

En la micrografía B se presentan pequeñas heterogeneidades dispersas sobre la superficie, considerando un cambio en el contraste de ésta en comparación a su estado original. Esto puede deberse a la adsorción del surfactante de manera dispersa sobre la superficie. Por último, se presenta la micrografía C, donde también existe una combinación de contraste bastante acentuada en comparación a la figura anterior y a su estado original, esto de igual manera se debe a la adsorción del surfactante, que en este caso resulto en mayor proporción.

Para finalizar se presentan las micrografías para la solución acuosa del surfactante en la figura 3. La micrografía A no presenta heterogeneidades considerables en comparación a su estado original, donde se presentaba una superficie completamente lisa e hidrofílica, infiriendo entonces que el surfactante no se adsorbió considerablemente sobre la superficie. En la micrografía B se observa una capa fina sobre la superficie producto del tratamiento con el surfactante. En este caso, no se observan las pequeñas heterogeneidades o gránulos que se apreciaban en la superficie antes de la aplicación del mismo. Por último, en la micrografía C se puede observar que el surfactante se adsorbió sobre la superficie formando rugosidades de mayor tamaño que las que presentaba la superficie en su estado inicial. Además, existen diferentes patrones de contraste a lo largo de la superficie, por lo que se infiere que el surfactante no se adsorbió uniformemente sobre esta.

De las observaciones realizadas con el microscopio electrónico de barrido para las muestras expuestas al surfactante se tiene que para la mayoría de éstas, el surfactante recubre la superficie de forma discontinua e irregular, teniendo como consecuencia que cualquier correlación entre la topografía de la superficie y la condición de mojado, depende de la concentración de los defectos sobre la superficie.

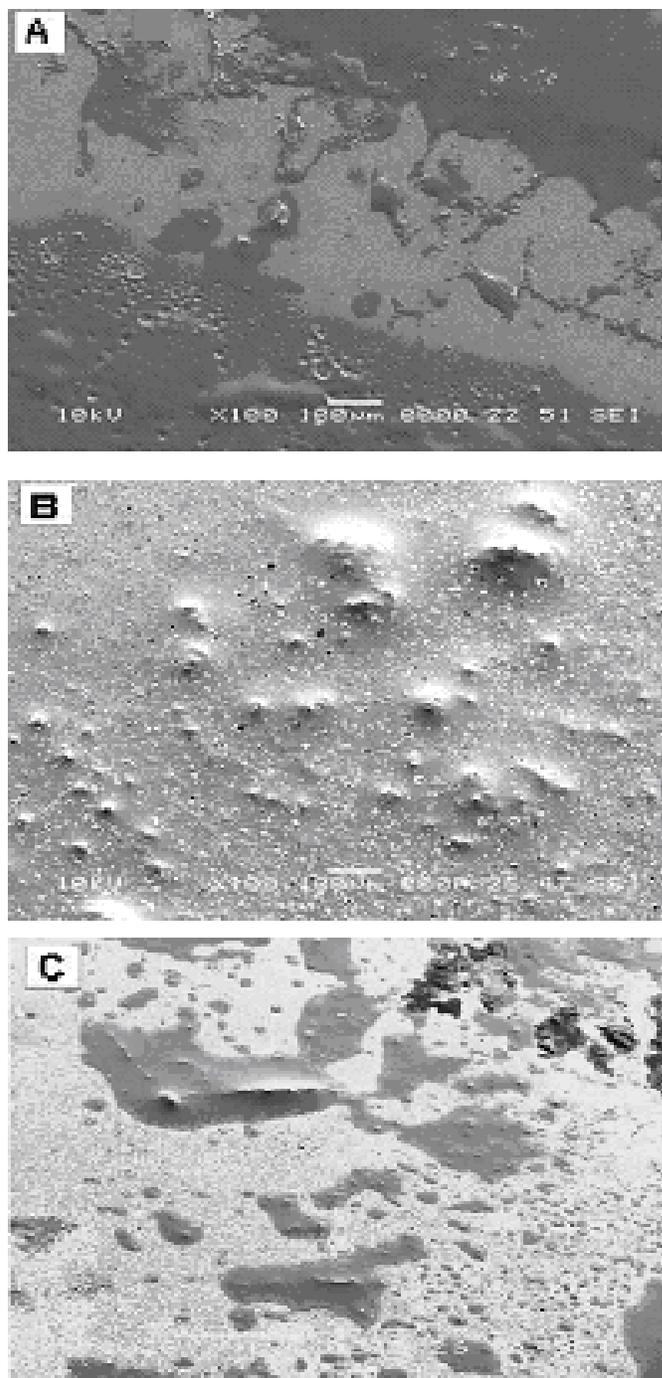


Fig. 2: Micrografías del surfactante puro. Heterogeneidades formadas por la adsorción del surfactante

Con estos resultados se puede hacer un análisis comparativo entre la técnica de MEB y la de ángulos de contacto, con el fin de relacionar el cambio de mojabilidad que existe con la aplicación del surfactante sobre las superficies, y de este modo inferir un mecanismo de interacción entre el surfactante y las superficies con diferentes patrones de mojabilidad inicial.

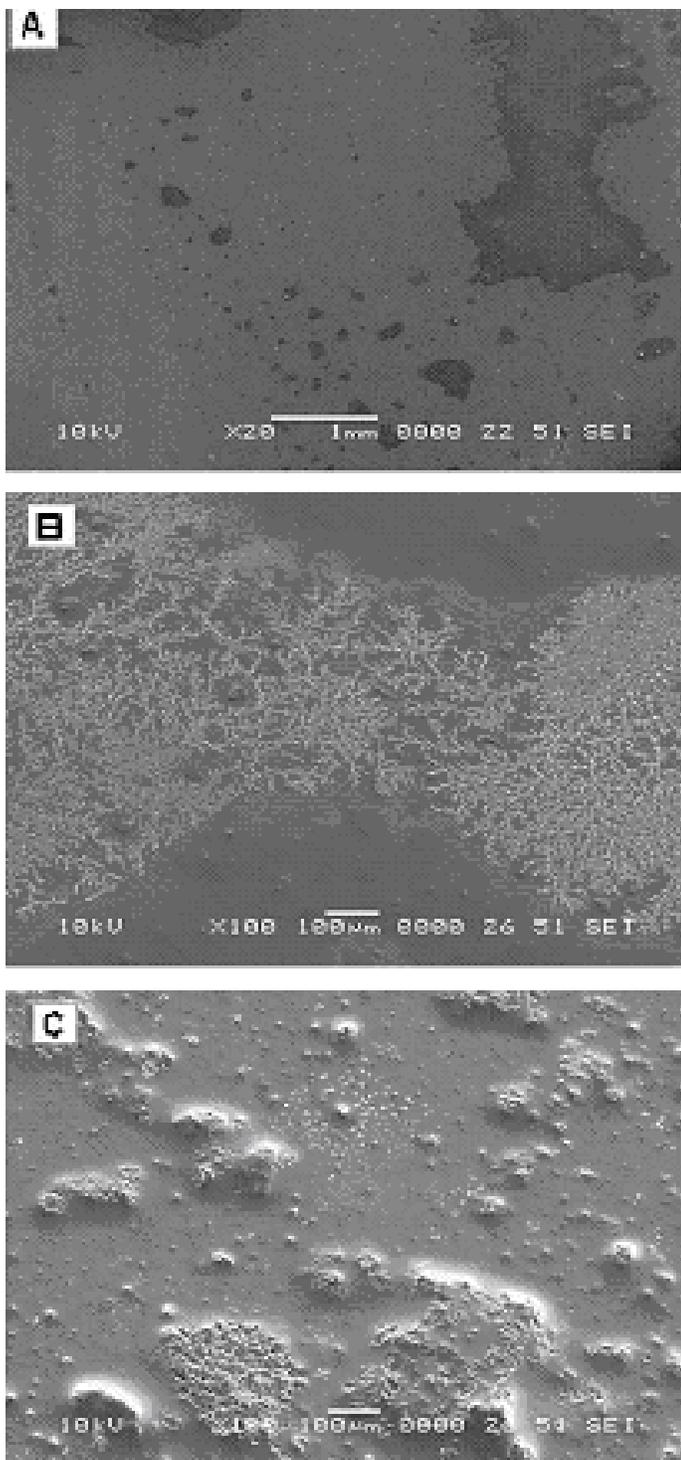


Fig. 3: Micrografías del surfactante en solución acuosa. Heterogeneidades formadas por la adsorción del surfactante

Las moléculas de los surfactantes contienen un grupo hidrofílico y otro hidrofóbico, los cuales se pueden fijar sobre la superficie por adsorción a un significativo grado, incluso en concentraciones muy bajas. Tal adsorción de éstos sobre la superficie puede conducir a cambios en una variedad de fenómenos como la mojabilidad, y de aquí inferir algunos mecanismos de adsorción, por ejemplo

atracción/repulsión, adsorción química, interacciones de cadena-cadena, entre otros.

A partir de estas interacciones podemos inferir un mecanismo de adsorción del surfactante sobre las superficies, conociendo que se trata de un ácido graso insaturado. En el caso de la aplicación del surfactante en su estado puro la superficie que presentó una condición original de mojado fuerte al agua, mostró un cambio a débil al aceite. Con esto se puede inferir que el surfactante se adsorbió sobre la superficie de SiO_2 por su cabeza hidrofílica, quedando expuestas las cadenas de carbono o tallo hidrofóbico, razón por la cual la superficie se tornó más afín al aceite (figura 4).

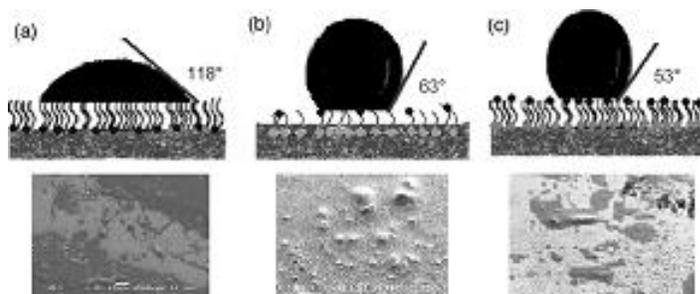


Fig. 4: Alteración de la mojabilidad con el surfactante natural puro. Mecanismo de interacción entre el surfactante y la superficie.

Particularmente importante a este respecto es la naturaleza química del sólido, la absorción sobre sustratos polares, en nuestro caso la sílica, y otras como kaolinita y el cuarzo, inicialmente es promovido por interacciones de origen electrostáticas, donde el grupo polar del surfactante es atraído por los sitios cargados de la superficie sólida (apareamiento y/o intercambio iónico). Luego, a medida que la superficie se recubre del surfactante, intervienen las fuerzas de tipo hidrofóbico entre los grupos lipofílicos de las moléculas del surfactante. Este mecanismo impulsa una adsorción con la formación de micelas o agregados en la superficie y bicapas moleculares que se arreglan para minimizar el contacto con el agua con las cadenas alifáticas del surfactante.

La adsorción del surfactante sobre superficies con mojabilidad intermedia y al crudo, ocurre mediante un mecanismo distinto que involucra esencialmente fuerzas de dispersión (van der Waals).

Para la superficie de mojado intermedio original, que cambio a mojabilidad débil al agua, los resultados indican que originalmente la superficie presentó pequeñas cadenas de carbonos pertenecientes al silano sobre la superficie, lo cual se evidencia en las micrografías como pequeños gránulos o amontonamientos. Al interaccionar con el surfactante se presume que actuó por medio de una

atracción cadena-cadena (figura 2b). Éstas cadenas interactúan entre sí principalmente por fuerzas de van der Waals, ya que los átomos de hidrógeno y carbono, forman pequeños dipolos que permiten que las cadenas carbonadas se establezcan alcanzando un mínimo de energía potencial. Estas interacciones permiten que la parte hidrofílica del surfactante quede expuesta y, por esta razón, la superficie tienda a ser más afín al agua.

Un caso similar tuvo lugar con la condición original de mojado al crudo donde se modificó a una condición débil al agua. De igual manera se puede explicar por una adsorción cadena-cadena entre el surfactante y la superficie, en este caso con mayor cantidad de cadenas de carbono expuestas pertenecientes al silano, lo que ocasionó mayor cantidad de interacciones entre el surfactante y la superficie, haciendo que se torne más afín al agua, debido a esto la mojabilidad final.

Para el caso del tratamiento con la solución acuosa del surfactante, se presume que los cambios de mojabilidad también son producidos por una adsorción de tipo cadena-cadena sobre las superficies silanizadas, por las mismas interacciones de van der Waals¹⁰. Para el primer caso no hubo un cambio considerable de mojabilidad, originalmente la superficie presentaba una condición de mojado fuerte al agua, cambiando a débil al agua, se infiere entonces que no hubo una fuerte adsorción del surfactante sobre la superficie, lo que se corroboró con la micrografía de la misma (figura 3A). Esto pudo deberse a que las fuerzas de atracción entre la superficie y el agua de la solución eran mayores, que con las del surfactante. Por tal motivo, la superficie permaneció mojada al agua, variando muy poco su ángulo de contacto, 65°. Esta condición también se presentó para el caso de la superficie con mojado inicial intermedio, actuando de igual manera que en su estado puro, con la diferencia que presenta un ángulo de contacto un poco mayor (65°), debido a que la concentración del surfactante es menor.

La superficie inicial con una condición de mojado al aceite, cambiando a mojado intermedio, se infiere que el surfactante al igual que en los casos anteriores actuó por fuerzas de dispersión, pero en medios acuosos. El enlace de van der Waals viene reforzado por la variación entrópica del sistema resultante de la desolvatación que tiene lugar al acercarse dos moléculas orgánicas por su parte lipofílica, que entonces al estar en solución acuosa se distribuyó de forma discontinua sobre la superficie, dejando pequeñas cantidades del surfactante ancladas sobre las heterogeneidades formadas por los silanos, ocasionando que haya un cambio en su condición original de mojado a intermedio.

En función de lo antes expuesto y con miras a posibles pruebas con el surfactante natural para alteración de mojabilidad, con el fin de determinar su factibilidad de uso como método de recuperación mejorada, es necesario mencionar una serie de observaciones que desde un punto de vista global adoptan cada uno de los sistemas estudiados, y que permiten la homogeneización de los conceptos hallados.

La adsorción de los surfactantes a la interfase sólido/líquido puede ocurrir por varios mecanismos que incluyen interacciones electrostáticas, formación de enlaces covalentes, enlaces tipo hidrógeno, interacciones tipo van der Waals, interacciones hidrofóbicas surfactante-surfactante y combinaciones de estos. La contribución de cada uno de estos depende a su vez, de distintos factores relacionados con las características fisicoquímicas de la superficie, los fluidos de yacimiento (fuerza iónica y pH), del tipo y composición química del surfactante y la temperatura. De acuerdo a cada uno de los experimentos realizados con el uso del surfactante, pueden señalarse que todos los sistemas estudiados alteran la mojabilidad, debido a que el surfactante presenta las condiciones necesarias para que esto ocurra. El surfactante puede ser utilizado en superficies minerales que posean diferentes condiciones de mojado, mojado al agua, intermedio o al crudo.

Conclusiones

Se comprobó la factibilidad de uso de un surfactante natural extraído de los ácidos grasos del aceite de pino (TOFA) como alterante de la mojabilidad para superficies minerales que posean diferentes condiciones de mojado, mojado al agua, intermedio o al crudo. Los cambios experimentados por las superficies con el tratamiento del surfactante mostraron resultados alentadores, ya que las superficies con afinidad al aceite cambiaron su condición de mojado al agua. Esta condición se presenta como la segunda mejor opción después del mojado intermedio cuando se habla de recuperación de petróleo, debido a que al presentar la superficie mayor afinidad por el agua, permite un mejor desplazamiento del crudo mejorando así la recuperación de petróleo. De igual manera se presentaron resultados alentadores para el tratamiento de las superficies con la solución acuosa del surfactante, incluyendo el mojado intermedio. Para este caso, por estar el surfactante en solución acuosa, se encuentra en menor concentración, lo que implica una tecnología mucho más factible económicamente.

Referencias

1. E Barberii. El Pozo Ilustrado. FONCIED, Caracas – Venezuela, 1^{ra} edición, CD-ROM (1998).

2. M Di Lorenzo. Thermodynamics of Interfaces and Adsorption of Surfactantes in Balance. PDVSA Intevep (2000).
3. Y Araujo. Estudio Experimental de la Influencia de Heterogeneidades de Mojabilidad sobre las Fluctuaciones de la Línea de Contacto. Tesis Doctoral, UCV, Caracas-Venezuela (1999).
4. A Subhash. Beneficial Effects of Wettability Altering Surfactants in Oil-Wet Fractured Reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, **52**, 261-274 (2006).
5. Y Araujo. Estado del arte en métodos tensiométricos para la Determinación de la Adsorción de Surfactantes a Interfases Fluido-líquido. Informe técnico. Intevep S.A. (2007).
6. A Neumann, R Good. Techniques of Measuring Contact Angles. En: Surface and Colloidal Science, Vol. 11, pags. 31-91. R Good and R Stromberg (Eds), Plenum Press, New York (1979).
7. Recuperación Mejorada de Crudos. Instituto de Desarrollo Profesional y Técnico. PDVSA, Cied. (2010).
8. E Bryant. Wetting Alteration of Mica Surfaces with Polyethoxylated Amine Surfactants. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, **52**, 244-252 (2006).
9. S Chandra. Compositional Effects of Fluids on Spreading, Adhesion and Wettability in Porous Media. **Colloids and Surfaces: Phy. Eng. Aspects**, **241**, 335-342 (2005).
10. C Standnes. Wettability Alteration in Chalk. 2. Mechanism for Wettability Alteration from Oil-Wet to Water-Wet Using Surfactants. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, **28**, 123-143 (2010)