

Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo

Resumen: El comportamiento interfacial de fluidos en contacto con superficies sólidas está delimitado en gran medida por las características electroquímicas de sus superficies. El pH del medio que lo rodea, la concentración de las especies iónicas que se encuentran en la disolución, así como la presencia de otro tipo de compuestos como agentes tensoactivos o polímeros son los parámetros que controlan las propiedades superficiales. En este artículo se trata de explicar y medir mediante la determinación del potencial zeta, las interacciones que ocurren entre las superficies de los sólidos existentes en los depósitos de crudo y las disoluciones donde se encuentran dichas superficies.

Palabras Clave: Adsorción, potencial zeta, agentes tensoactivos.

Introducción

Las interacciones entre los distintos componentes que se encuentran en disolución y las superficies sólidas presentes en ella son de enorme importancia en muchísimos aspectos de nuestra vida diaria, tales como por ejemplo, detergentes, pinturas, cosméticos, pesticidas y productos farmacéuticos. La mayoría de estas aplicaciones suponen la dispersión de partículas sólidas en disoluciones acuosas y por lo tanto es imprescindible el entendimiento de las interacciones que ocurren en la interfase sólido/disolución.

El objetivo global del presente artículo es explicar detalladamente las interacciones entre las superficies de los minerales arcillosos presentes en los pozos petrolíferos con los iones que se encuentran en la fase acuosa que las rodea. Los pozos deben ser estimulados con el fin de incrementar la producción de crudo presente en los depósitos de petróleo. Las técnicas más utilizadas para dicha estimulación son la fracturación hidráulica y la fracturación ácida. La fracturación hidráulica consiste en la inyección de fluidos en la formación rocosa del depósito con la suficiente fuerza como para romper las rocas que rodean el depósito. En la fracturación ácida en cambio, un ácido es inyectado a alta presión y velocidad con el fin de generar la suficiente presión para la ruptura de la formación rocosa. En este tipo de fracturación, el ácido reacciona con las rocas y da lugar a varios procesos. El más probable es una rotura heterogénea de la superficie rocosa que finalmente volverá a cerrarse y la formación de una corriente altamente concentrada en hidrocarburos^[1].

Los fluidos fraccionadores contienen aditivos y materiales arenosos que sostienen la parte fracturada después de utilizar la presión hidráulica necesaria para romper la roca. Éstos actúan conjuntamente con tales aditivos para producir la ruptura hidráulica cuando se bombea el fluido. A continuación son transportados a lo largo de la roca fracturada y finalmente son reutilizados para generar el crudo.

Con el objetivo de modelar los minerales presentes en los pozos petrolíferos, las superficies escogidas en este proyecto han sido superficies idealmente lisas como las obleas de silicio, que contienen una fina capa de sílice (óxido de silicio) y



Ibon Aranberri^a



Alexander Bismarck^b

superficies de muscovita mica. Las primeras son utilizadas para modelar los minerales de tipo arenisca y las segundas para hacer lo propio con los minerales arcillosos.

Como un simple modelo físico, los minerales arcillosos son estudiados debido a la heterogeneidad de sus superficies. Sus propiedades físico-químicas superficiales son debidas al hecho de que un átomo de silicio puede unirse a átomos de oxígeno para formar extensas, planas y muy finas capas en las cuales cada átomo de silicio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno en una configuración tetraédrica.

Adsorción

La adsorción es la capacidad de los substratos sólidos de atraer a sus superficies moléculas de gas o disoluciones las cuales están en contacto. La adsorción puede ser de naturaleza física o química. La primera, y la que se tratará en este trabajo, es debida sobre todo a fuerzas de van der Waals y a las fuerzas electrostáticas existentes entre las moléculas adsorbidas y los átomos del substrato o adsorbente. Por lo tanto, los adsorbentes son comúnmente caracterizados por su polaridad. Adsorbentes polares o liófilos, son aquellos que sus átomos presentan afinidad hacia sustancias polares como el agua o los alcoholes y un ejemplo común son los aluminosilicatos (alúmina porosa o sílice-alúmina). Por otro lado existen los adsorbentes no polares o liofóbos que no tienden a interactuar con el agua, como por ejemplo la mayoría de los polímeros.

El Potencial zeta

Las propiedades y el comportamiento de cualquier material pueden verse altamente afectado por la carga en su superficie. El potencial zeta (ζ) es un importante indicador de la carga superficial y su medición proporciona una información clara para el entendimiento y control de los fenómenos relacionados con dicha carga^[2]. Debido a que la adsorción de cualquier ion depende de su estructura química, de su concentración en disolución, así como de la estructura superficial del sólido, las medidas de potencial ζ pueden aplicarse con el fin de estudiar, los siguientes fenómenos:

- Cálculo del punto isoeléctrico (i.e.p., pH para el cual $\zeta = 0$) de diferentes sólidos
- Caracterización de la estructura química superficial de los sólidos

^a GAIKER Centro Tecnológico, Parque tecnológico, Edificio 202, 48170 Zamudio, Bizkaia. C-e: Aranberri@gaiker.es

^b Imperial College London, South Kensington, SW7 2AZ, Londres, Reino Unido. Recibido 20/11/2005. Aceptado 25/04/2007

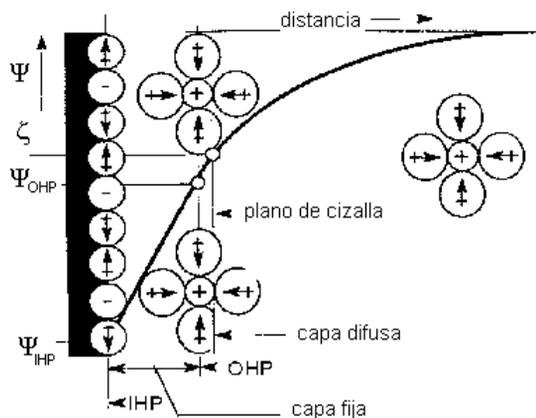


Figura 1. Representación esquemática de la doble capa electroquímica de acuerdo con el modelo de Gouy-Chapman-Stern-Graham (GCSG).

- Determinación de la energía libre de adsorción de tensoactivos sobre los sólidos
- Cálculo de la densidad de carga superficial
- Cálculo del espesor de la capa polimérica adsorbida

Significado del Potencial zeta

Cuando dos fases se hallan en contacto, generalmente se desarrolla una diferencia de potencial entre ellas^[3]. La región que se encuentra entre las dos fases está marcada fuertemente por una separación de cargas eléctricas. Por lo tanto, sobre la superficie del sólido, existe un exceso de carga de un determinado signo, que es neutralizado por la carga de signo contrario que se encuentra distribuida de alguna manera a lo largo de la disolución.

Si por ejemplo, la superficie de la fase sólida en agua se encuentra positivamente cargada, su potencial electrostático será positivo respecto a la disolución; y si ésta contiene iones disueltos, cuanto más nos alejamos de la superficie sólida y más nos adentramos en la disolución, el potencial decrecerá, más o menos regularmente hasta un valor igual a cero infinitamente lejos de la superficie. La región donde el líquido tiene un potencial electrostático positivo, acumulará un exceso de cargas negativas y repelerá los iones positivos del electrolito. La disposición de las cargas positivas en la superficie del sólido y en la disolución, se conoce comúnmente como *la doble capa eléctrica* en la interfase. De acuerdo con el modelo de GCSG^[4], la doble capa eléctrica está dividida en, por un lado la capa interior (IHP) y exterior (OHP) de Helmholtz y por otro lado la capa difusa.

En los experimentos electrocinéticos, se aplica una fuerza exterior al sistema sólido/líquido y se genera un movimiento relativo del líquido respecto al sólido. Este hecho genera una separación de carga en la doble capa eléctrica. Los iones que se encuentran unidos fuertemente a la superficie sólida, permanecerán igual, mientras que los iones unidos más débilmente, se moverán conjuntamente con la fase líquida. Uno de los conceptos más importantes a introducir es el plano o superficie de cizalla. Este es un plano imaginario que se considera muy cercano a la superficie del sólido y dentro del cual el líquido es estacionario. El potencial ζ es el potencial en el plano de cizalla, que se encuentra entre la superficie cargada y la disolución electrolítica, es decir es el potencial existente en la frontera entre las fases móvil y estacionaria. En otras

palabras, si la fuerza externa aplicada es conocida, el potencial ζ permite caracterizar el equilibrio entre los iones que se encuentran en la disolución electrolítica y los adsorbidos en la superficie sólida. ¿Y cuál es la distancia a la que llega el potencial ζ ? Esta distancia está caracterizada por la longitud recíproca de Debye, $1/\kappa$. Este valor es la distancia que caracteriza la caída exponencial del potencial en la disolución y depende de la fuerza iónica^[5], siendo $1/\kappa = 9.6 \text{ nm}$ para $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. En disoluciones electrolíticas débiles por lo tanto, el potencial llega a una distancia relativamente larga en el medio que lo rodea, mientras que en una disolución altamente electrolítica, el potencial sólo se observa cerca de la interfase.

Potencial de flujo

Electrocinético es el calificativo general que se aplica a los fenómenos que aparecen cuando se intenta arrancar de una superficie la parte móvil de la doble capa eléctrica. Si se aplica un campo eléctrico tangencialmente a la superficie cargada en contacto con agua o un electrolito acuoso, se ejerce una fuerza sobre las dos partes de la doble capa. La superficie cargada, junto a los iones adsorbidos a ella, tenderá a moverse en la dirección apropiada, mientras que los iones en la parte de la doble capa fuera de la superficie de cizalla, junto con las moléculas de agua asociadas, tenderán a mostrar una migración neta en la dirección opuesta. El potencial de flujo consiste en la creación de un gradiente de potencial cuando se hace fluir un líquido a lo largo de una superficie cargada estacionaria. El experimento básico del flujo de potencial^[6] es mostrado en la figura 2. Para ello se necesita un soporte sólido (en nuestro caso las obleas de sílice y minerales de muscovita mica). Asumamos que la superficie está cargada negativamente y que en disolución se encuentran el mismo número de contra-iones. Si un líquido es bombeado y se hace pasar a través de las dos muestras en dirección de las flechas, parte de las cargas positivas entrarán en el sistema y se acumularán en el electrodo e_2 . Por lo tanto aparecerá una diferencia de potencial ($\Delta\Phi$) entre los dos electrodos, el cual se verá compensado por la corriente eléctrica de sentido opuesto debido a la presencia de electrolitos en la célula.

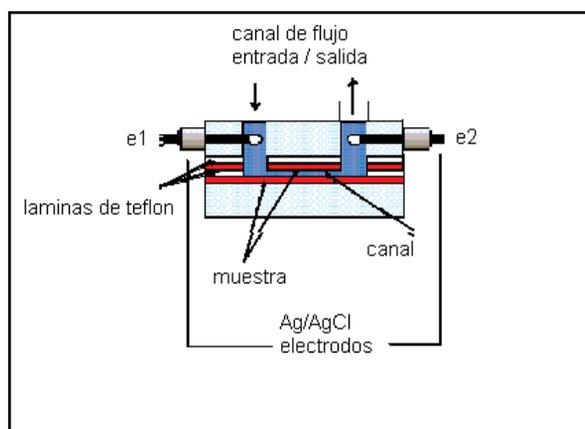


Figura 2. Principio y esquema del flujo de potencial

Se define intensidad de corriente I_s en condiciones estacionarias como

$$I_s = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot r^2 \cdot \zeta}{\eta \cdot L} \quad [1]$$

donde ΔP es la presión aplicada, ϵ_0 y ϵ_r son las permitividades en el vacío y el relativo respectivamente, η la viscosidad de la disolución y r y L son el radio y la longitud del capilar.

Por otro lado, existe una intensidad de corriente, también llamada intensidad de Ohm, I_R , de igual magnitud pero de sentido contrario a I_S , que se define como,

$$I_R = \frac{\Delta U}{R}; R = \frac{L}{\kappa \cdot q} \quad [2]$$

donde ΔU es el potencial eléctrico y R es la tensión eléctrica creada a lo largo del capilar debido a la presencia electrolítica, es la conductividad del medio y q la sección del capilar.

$$\text{Si } I_S = I_R \quad \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot r^2 \cdot \zeta}{\eta \cdot L} = \frac{\Delta U \cdot \kappa \cdot \pi \cdot r^2}{L} \quad [3]$$

Finalmente, a partir de la expresión anterior, obtenemos la ecuación de Smoluchowski,

$$\frac{\Delta U}{\Delta P} = \zeta \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_o}{\eta \cdot \kappa} \quad [4]$$

donde conociendo los parámetros relacionados a la disolución y representando ΔU frente a ΔP , el potencial ζ se obtendrá a partir de la pendiente.

Propiedades superficiales de los sólidos

Obviamente, la naturaleza de las superficies de los sólidos juega un papel crucial en la adsorción de las especies iónicas en la interfase sólido/líquido. En general, los adsorbentes pueden dividirse en dos grupos, hidrófilos e hidrófobos. Los primeros, de los cuales hablaremos durante este trabajo, tienen superficies con gran afinidad hacia el agua debido a la presencia de grupos polares. La carga superficial en los minerales es debida tanto a la tendencia de adsorber los iones en disolución como por la disociación de sus propios grupos hidroxilos superficiales. Esta posible disociación tiene lugar en función del pH, teniendo en cuenta que una superficie recubierta de sílice puede describir como^[7]



Este tipo de superficies está cargado positivamente para valores bajos de pH (ácido) y negativamente para valores altos de pH (básico). El pH para el cual la carga neta superficial es cero, se denomina, punto de carga cero (p.z.c.) y los iones H^+ y OH^- se denominan iones determinantes de potencial. Los minerales arcillosos están constituidos por capas que contienen unidades $[SiO_4]$ tetraédricas y $[AlO_6]$ octaédricas compartiendo átomos de oxígeno. Generalmente, algunos iones Si^{+4} son remplazados por el átomo de Al^{+3} y por lo tanto las superficies obtienen una carga negativa por ion substituido.

La acidez o basicidad de las superficies sólidas pueden determinarse cualitativamente midiendo el potencial ζ de la superficie en función del pH. Observando y analizando la forma de la curva $\zeta = f(\text{pH})$, (figura 3), se puede concluir si los procesos de adsorción y/o disociación han sido los pre-

dominantes. Asumiendo que la formación de la doble capa eléctrica es debida a la disociación de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del sólido, un valor constante del potencial ζ en la región alcalina significa la disociación de tales grupos y por lo tanto la superficie mostrará carácter ácido. En cambio, si los grupos disociados son ácidos, la superficie mostrará carácter básico, y por lo tanto un valor de ζ constante a valores bajos de pH. En cada curva, la posición del punto isoeléctrico es una medida cuantitativa de la acidez o basicidad de la superficie sólida. Grupos funcionales superficiales ácidos muestran un i.e.p bajo, mientras que para los grupos superficiales básicos se muestran i.e.p. altos.

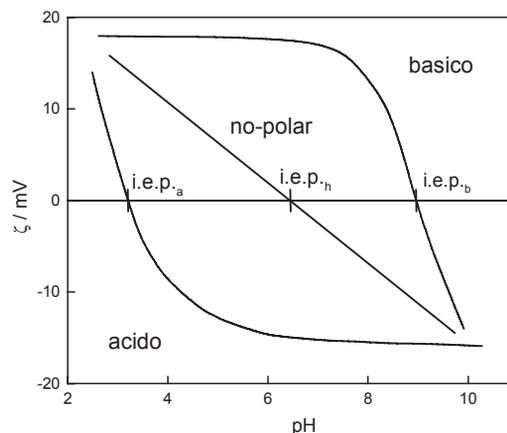


Figura 3. Esquema general de distintas curvas de $\zeta = f(\text{pH})$

Experimental

En este trabajo se escogieron superficies de arenisca, mica y obleas de silicio debido a su semejanza con las superficies hidrófilas ideales. En el caso de la mica por ejemplo, el origen de la carga está relacionado con el desequilibrio existente debido al reemplazo de unos cationes por otros de distinta carga en las capas tetraédricas y octaédricas del mineral. Este desequilibrio es neutralizado por los cationes hidratados o no, presentes en la disolución y que adsorberán sobre el sólido.

Los potenciales fueron determinados utilizando el "Elektrokinetik analyzer" (EKA, Anton Paar KG, Graz, Austria) basado en el fenómeno de flujo de potencial. Los adsorbentes estudiados mayoritariamente fueron obleas de silicio y superficies de mica dispuestos sobre una célula para su medida. Con el fin de estudiar el potencial ζ dependiente de la concentración de KCl, el analizador del potencial ζ se llenó con agua doblemente destilada. La conductividad del agua fue inferior a 300 $\mu\text{S/cm}$ antes de proceder a medir. Inicialmente se determinó el potencial ζ del sólido en contacto con agua pura y a continuación, se calculó el potencial de los distintos sólidos para cada concentración de KCl. A partir de estos datos es posible estudiar el grado interacción (específica o electrostática) entre la superficie sólida y los iones en disolución.

Por otro lado, las medidas del potencial ζ de los sólidos en función del pH, fueron determinadas en una disolución electrolítica de 1 mM KCl. La fuerza iónica se mantuvo constante y el pH fue variado en un intervalo de 3–11, añadiendo 0.1 mM HCl o KOH según se deseara. Debido a que el agua destilada es ligeramente ácida, $\text{pH} = 5.6$, inicialmente se deter-

minó el potencial ζ desde $\text{pH} \approx 5.6$ hasta $\text{pH} \approx 3.0$. A continuación, se lavó todo el sistema con agua doblemente destilada hasta volver a las condiciones semejantes a las iniciales y se volvió a medir el potencial ζ esta vez desde $\text{pH} \approx 5.6$ hasta $\text{pH} \approx 11.0$.

Caracterización fisicoquímica de superficies

La figura 4 muestra el potencial ζ de una superficie de mineral muscovita mica en contacto con varias disoluciones electrolíticas en función del pH. Según se observa, prácticamente para todos los valores de pH, el potencial ζ de la mica en presencia de disoluciones de KCl es negativo.

Como ya ha sido explicado anteriormente, (ecuación [5]), la acidez o basicidad de la superficie varía en función del pH. Para valores de pH menores de 3.5 (i.e.p.), la superficie de mica presenta grupos funcionales positivos en su superficie y a partir de este pH, la superficie muestra grupos negativos. Se aprecia, por lo tanto, que el comportamiento es idéntico al de una superficie ácida, mostrando mayoritariamente sobre ella, grupos SiO^- . A lo largo de este proyecto, todas las medidas se realizaron a pH neutro y por lo tanto el sólido presenta grupos iónicos negativos en su superficie. Por otro lado, también se aprecia que el punto isoeléctrico varía muy ligeramente en función de la fuerza iónica. Este hecho significa que la adsorción de los iones Cl^- puede ser específica, es decir, no coulombica.

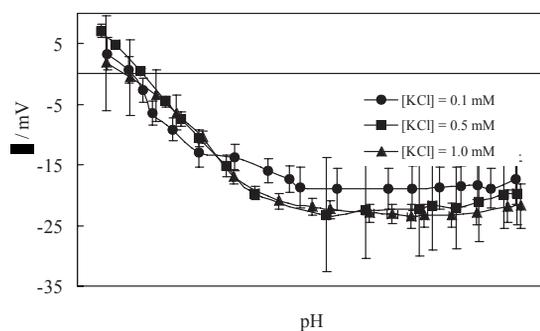


Figura 4. Potencial ζ de mica en función del pH siendo la concentración electrolítica 0.1 mM KCl (círculos); 0.5 mM KCl (cuadrados) y 1mM (triángulos).

En la figura 5 se comparan los potenciales ζ de distintos sólidos cuyas superficies presentan una capa de sílice (SiO_2). Exceptuando la muestra de arena, todas las demás curvas de potencial ζ muestran una tendencia similar. El i.e.p. para la oblea de silicio es aproximadamente 4.1, para el cristal de cuarzo 4.0 y para el portaobjetos 3.8. La muestra de arena, cuya procedencia se desconoce, presenta un potencial negativo menor en valor absoluto y un i.e.p. menor de 3. Debido a esta característica de la arena (su no-idealidad respecto a una superficie hidrófila ácida), se han descartado estos sólidos para simular los minerales presentes en los depósitos de crudo.

Si comparamos los puntos isoeléctricos de las superficies de mica (figura 4) con el de las obleas de silicio (figura 5), ambas son parecidas pero se observa que para las superficies de micas el i.e.p. es algo menor. Este resultado sugiere pensar que las superficies de mica presentan mayor carácter ácido que las obleas de silicio.

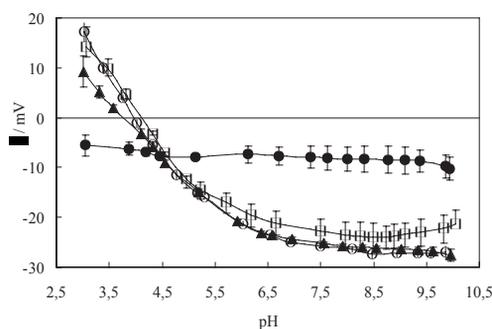


Figura 5. Potencial ζ de varios sólidos con superficies de sílice en contacto con una disolución 1 mM KCl en función del pH. Arena (círculos rellenos); obleas de silicio del tipo p-100 (cuadrados abiertos); cristal de cuarzo (triángulos rellenos); portaobjetos (círculos abiertos)

Adsorción de iones

Asumiendo que el potencial ζ es idéntico al potencial superficial del sólido, el potencial ζ también depende de la concentración del electrolito en disolución. La figura 6 muestra la dependencia del potencial ζ en función de la concentración del electrolito para las obleas de silicio y mica. En ella, se observan dos partes bien diferentes. Para pequeñas concentraciones de electrolito, el potencial ζ permanece constante. Esto es debido a la adsorción de iones aún es mínima en la superficie. A partir de $[\text{KCl}] \approx 1\text{mM}$, a medida que aumentamos este parámetro, el carácter negativo del potencial ζ aumenta debido a la adsorción en exceso de los aniones presentes en la disolución. Este tipo de curva de potencial ζ en función de la concentración electrolítica es semejante a la mostrada mediante un mecanismo de adsorción específica.

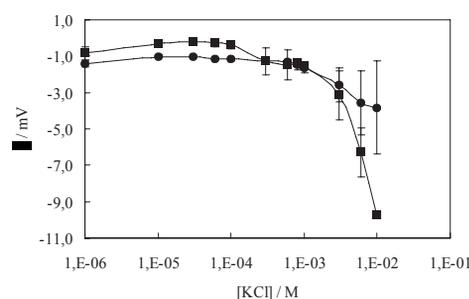


Figura 6. Potencial ζ de obleas de silicio y mica en función de $[\text{KCl}]$. Oblea de silicio (círculos) y mica (cuadrados).

Conclusiones

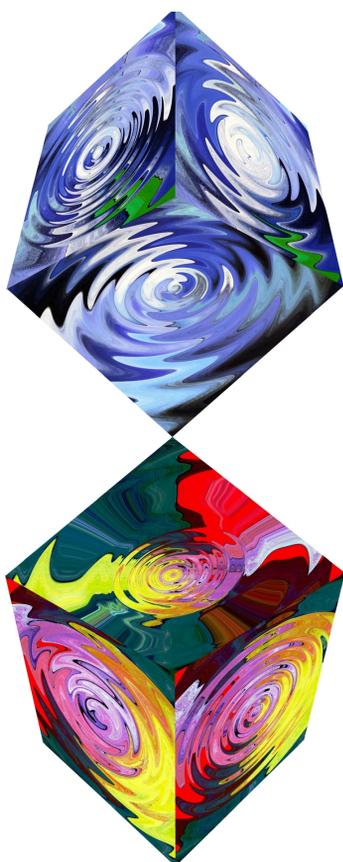
La adsorción de agentes tensoactivos es un proceso complejo que depende no solamente de las propiedades de los sólidos sino también de las especies que se encuentran en disolución. Las propiedades electrocinéticas de las superficies de los minerales que se encuentran en los pozos juegan un importante papel en la determinación del mecanismo de adsorción.

Los puntos isoeléctricos de las superficies de sílice y muscovita mica han sido determinados mediante medidas de potencial ζ en función del pH y en presencia de baja concentración de KCl. Sus respectivos valores son $\text{pH} = 4.1$ y $\text{pH} = 3.5$. La pequeña variación del punto isoeléctrico en función

de la concentración electrolítica para las superficies de mica, indica que existe una ligera adsorción de iones Cl^- sobre tal superficie. Es importante señalar también que en estos procesos de adsorción, el punto de carga cero es similar al i.e.p.

Bibliografía

- [1] P. Valkó, L. Norman, A. A. Daneshy, Well Stimulation in Petroleum Well Construction (Eds.: M.J. Economides, L. T. Watters, S. Dunn-Norman.), J. Wiley, Chichester, **1988**, 471.
- [2] R. J. Hunter, Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [3] D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Oxford, Butterworth-Heinemann, **1992**.
- [4] H. J. Jacobasch, F. Simon, P. Weidenhammer, *Colloid Polym Sci.*, **1998**, 276, 434.
- [5] D. B. Hough, H. M. Rendall *Adsorption of Ionic Surfactants in Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, (Eds.: G. D. Parfitt and C. H. Rochester.), Academic Press, London, **1983**, 247–319.
- [6] F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, *Polymer Surfaces from Physics to Technology*, John Wiley & Son Ltd, **1994**.
- [7] R. Aveyard, *Adsorption at A/L, L/L and S/L interfaces in Surfactants*, Th. F. Tadros Ed, Academic Press, London, **1984**, 166–173.



IV SIMPOSIUM DE INVESTIGADORES JÓVENES RSEQ-Sigma-Aldrich UNIVERSIDAD DE BURGOS 20-22 Noviembre, 2007

DIRIGIDO A:

• Investigadores de cualquier área de la química menores de 35 años, preferiblemente doctores en periodo postdoctoral, pero está abierto a doctorandos en el último periodo de realización de la Tesis Doctoral.

OBJETIVOS:

- Fomentar la difusión de la investigación realizada por las nuevas generaciones de químicos.
- Establecer cooperaciones entre científicos jóvenes.
- Fomentar la interdisciplinariedad de la química del siglo XXI.

Comité Científico:

Nazario Martín (UCM, RSEQ)
Jesús Jiménez-Barbero (CSIC, RSEQ)
Jose Luis Alonso (UVA)
Daniel Miguel (UVA)
Bernardo Moreno (USAL)
Tomás Torroba (UBU)
Javier Márquez (Sigma-Aldrich)

Comité Organizador (UBU):

Tomás Torroba, María García-Valverde, Teresa Rodríguez, Josefa Rojo

Financiación:

Sigma-Aldrich
Real Sociedad Española de Química
Caja de Burgos
Universidad de Burgos

ESTRUCTURA: 50 Comunicaciones + 40 Carteles. El Comité científico seleccionará el tipo de presentación de los participantes tras evaluar los resúmenes presentados.

INSCRIPCIONES: La inscripción al Simposium es de 80 euros.

ALOJAMIENTO: El Comité organizador financiará el alojamiento de los 90 participantes seleccionados durante un máximo de 3 noches (20-22 noviembre) en hotel de tres estrellas, incluyendo desayuno. Las comidas se realizarán por cuenta del simposium en el campus de la Universidad. La dirección del alojamiento seleccionado se informará a los candidatos una vez finalizado el proceso de selección.

FECHAS IMPORTANTES:

15 de septiembre 2007 Inscripción. Envío de Resúmen.

15 de octubre 2007 Decisión sobre la concesión de alojamiento y tipo de comunicación.

22 de noviembre Comienzo del simposium.

INFORMACIÓN:

Tomás Torroba, Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Plaza Misael Bañuelos s/n, 09001 Burgos
Tfno: 947258088. Fax: 947258831.
E-mail: ttorroba@ubu.es