EVALUACIÓN TÉCNICA DE UN FLUIDO DE PERFORACIÓN BASE AGUA UTILIZANDO COMO ADITIVO NANO-PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO A ESCALA DE LABORATORIO PARA LA INHIBICIÓN DE LUTITAS EN LOS CAMPOS CASTILLA Y CHICHIMENE DE ECOPETROL S.A

ANA MELISA GARCIA CALVO
FABIAN IVAN MANJARRES CALDERON

FUNDACIÓN UNIVERIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BOGOTÁ D.C
2017

EVALUACIÓN TÉCNICA DE UN FLUIDO DE PERFORACIÓN BASE AGUA UTILIZANDO COMO ADITIVO NANO-PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO A ESCALA DE LABORATORIO PARA LA INHIBICIÓN DE LUTITAS EN LOS CAMPOS CASTILLA Y CHICHIMENE DE ECOPETROL S.A

ANA MELISA GARCIA CALVO
FABIAN IVAN MANJARRES CALDERON

Proyecto integral de grado para optar por el título de
INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director,
WILLIAM URIBE
Ingeniero de Petróleos

Codirector
ÁLVARO DUARTE RUIZ
Dr. rer. nat.

Codirector
ELIANA MESA RAMIREZ
Msc. Gestión Ambiental

FUNDACIÓN UNIVERIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BOGOTÁ D.C
2017

NOTA DE ACEPTACIÓN (Dirección de investigaciones)

_____
_____
_____
_____
_____
_____

_____
Firma Docente Investigador

_____
Firma Docente Jurado 1

_____
Firma Docente Jurado 2

Bogotá, D.C. Septiembre de 2017

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

DR. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos.

DR. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

DRA. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Secretario general

DR. JUAN CARLOS POSADA GARCÍA-PEÑA

Decano Facultad de Ingeniería

DR. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director de investigaciones

Ing. ARMANDO FERNÁNDEZ CÁRDENAS

Director (e) Programa Ingeniería de Petróleos

DR. ÉDGAR DAVID CEDEÑO LIGARRETO

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a las personas y entidades que ayudaron y apoyaron el proceso y desarrollo de esta investigación:

A la Fundación Universidad de América por contribuir en nuestra formación académica y personal, en especial Convenio ICP-FUA por haber sido el medio por el cual se logró llevar a cabo este trabajo de investigación.

A Ecopetrol S.A, por la colaboración y entrega de información para la realización de esta investigación.

A la Universidad Nacional de Colombia por habernos permitido hacer uso de sus laboratorios para la realización de la síntesis y caracterización del nanomaterial involucrada en este proyecto.

Al Profesor Álvaro Duarte Ruiz por habernos acogido en su grupo de investigación de nuevos materiales nano y supramoleculares y haber compartido su conocimiento y tiempo.

A la empresa Halliburton S.A por darnos su orientación, tiempo y espacio en los laboratorios de fluidos de perforación,

Al Ing. Carlos Manuel Gómez, el cual tuvo la disposición de colaborarnos en la realización, acompañamiento y guía de las pruebas de laboratorio.

CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN **21**

OBJETIVOS **22**

1 GENERALIDADES DEL CAMPO CASTILLA Y CHICHIMENE **23**
1.1 HISTORIA DEL CAMPO CASTILLA 23
1.2 HISTORIA DEL CAMPO CHICHIMENE 23
1.3 LOCALIZACIÓN DEL CAMPO CASTILLA Y CHICHIMENE 24
1.4 GEOLOGIA DEL CAMPO CASTILLA Y CHICHIMENE 25
1.4.1 Estructura Campo Castilla 25
1.4.2 Estructura del Campo Chichimene 25
1.5 FORMACIONES LITOLOGICAS 27
1.5.1 Unidades litológicas de interés 30

2. PROGRAMA GENERAL DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN PARA LA FASE 12 ¼ DE LOS CAMPOS CASTILLA Y CHICHIMENE **33**
2.1 PROBLEMAS POTENCIALES EN FASE 12 ¼ 33
2.1.1 Limpieza del pozo 33
2.1.2 Inestabilidad del pozo 33
2.2 INTRODUCCIÓN A LA NANOTECNOLOGÍA EN LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN 35
2.3 GENERALIDADES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN 40
2.3.1 Fluidos de perforación base agua 42
2.4 PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN 44
2.5 GENERALIDADES DE LAS LUTITAS 47
2.6 MECANISMOS CONVENCIONALES PARA INHIBICIÓN DE LUTITAS 50
2.7 GENERALIDADES DEL ÓXIDO DE GRAFENO 52
2.8 MECANISMO DE INHIBICIÓN DEL OXIDO DE GRAFENO SOBRE LAS LUTITAS 54

3. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN 57
3.1 ETAPA 1: SELECCIÓN DE LA UNIDAD DE ESTUDIO Y NANO-PARTÍCULA 57
3.1.1 Determinación de la unidad litológica 57
3.1.2 Selección de la nano-partícula 57
3.2 ETAPA2: SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO COMERCIAL Y SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO GRAFENO A PARTIR DEL GRAFITO 58
3.2.1 Síntesis del HXS-1 59
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO 68
3.3.1 Difracción de rayos X (XRD) 68
3.4 ESPECTROMETRÍA RAMAN 71
3.5 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (TGA) 75
3.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) 78
3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) 82
3.8 ANÁLISIS ELEMENTAL 85
3.9 ETAPA 3: APLICACIÓN DEL NANOMATERIAL EN EL FLUIDO DE PERFORACIÓN. 90
3.9.1 Pruebas y procedimientos de laboratorio 96
3.10 CÁLCULOS REALIZADOS 98
3.11 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS 99
3.11.1 Resultados y análisis de resultados primera fase experimental 99
3.11.2 Resultados y análisis de resultados segunda fase experimental 103

4. COMPARACIÓN DE COSTOS 112
4.1 PARÁMETROS DE SELECCIÓN DE UN PROVEEDOR 112
4.2 PROCESO DE SELECCIÓN ÓXIDO DE GRAFENO COMERCIAL 114
4.2.1 Calidad 114
4.2.2 Disponibilidad. 115
4.2.3 Precio 116
4.3 ANÁLISIS DE COSTOS HXS-1 116
4.3.1 Costos de materia prima y reactivos 116
4.3.2 Costos de ingeniería por mano de obra 117

4.3.3 Costos por alquiler del laboratorio 118
4.4 COSTOS ESTIMADOS PARA APLICACIÓN EN CAMPO 118

5. CONCLUSIONES 122

6. RECOMENDACIONES 124

BIBLIOGRAFÍA 125

ANEXOS 129

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1.Descripción Litológica de los Campos Castilla y Chichimene. 28
Tabla 2.Descripción porcentual litológica Formación Carbonera. 30
Tabla 3.Cavings reportados y Otros tipos de fluidos de perforación usados en la Fase 12 ¼. 34
Tabla 4.Descripción de los Fluidos de Perforación en cada intervalo de los Campos Castilla y Chichimene. 35
Tabla 5. Adición de OG a un Fluido de Perforación con Barita y Bentonita. 37
Tabla 6. Adición de Óxido de Grafeno a un fluido de perforación base agua. 38
Tabla 7. Propiedades Fisicoquímicas de los fluidos de perforación. 44
Tabla 8. Generalidades de las Lutitas. 47
Tabla 9: Minerales arcillosos contenidos en las lutitas. 47
Tabla 10. Rango de hidratación de minerales arcillosos 48
Tabla 11: Características generales de las Lutitas. 49
Tabla 12. Mecanismos de inhibición de lutitas y tipo de fluido de perforación utilizado. 51
Tabla 13. Resultado filtrado API 58
Tabla 14. Composición química del HX-1 59
Tabla 15. Especificaciones y configuraciones técnicas del equipo XRD. 70
Tabla 16.Especificaciones y configuraciones técnicas del espectrógrafo Raman. 74
Tabla 17. Análisis elemental HXS- 1 86
Tabla 18.EDX HXS-1 86
Tabla 19. Análisis elemental HX-1 comercial. 87
Tabla 20. Análisis elemental del HX-1 comercial según su ficha técnica. 88
Tabla 21. EDX HX-1 comercial. 88
Tabla 22. Formulación del fluido de perforación en la primera fase experimental. 91
Tabla 23. Formulaciones y pruebas realizadas. 93
Tabla 24. Principios reportados pruebas API RP 13B-1 96
Tabla 25 Resultados de las pruebas de laboratorio de la primera fase experimental. 100
Tabla 26. Resultados filtrados HPHT. 103
Tabla 27. Resultados segunda etapa experimental. 104
Tabla 28. Resultados reológicos antes de la adición del HX-1 105
Tabla 29. Resultados reológicos después de la adición del HX-1. 105
Tabla 30. Resultados pruebas de filtrado y análisis químico. 108
Tabla 31. Resultados prueba PPT con disco de 35 micras. 111
Tabla 32. Presentación del producto 114
Tabla 33. Composición química del nano-material 115
Tabla 34. Disponibilidad del nanomaterial 115

Tabla 35. Costos del nanomaterial 116
Tabla 36. Costos de materiales y reactivos 117
Tabla 37. Costos por mano de obra 117

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Ubicación geográfica de los Campos Castilla y Chichimene de Ecopetrol S.A 24
Figura 2. Mapa y Perfil estructural de los Campos Castilla y Chichimene. 26
Figura 3. Columna Estratigráfica Cuenca de los Llanos Orientales. 27
Figura 4. Sellado de Lutitas mediante prueba de transmisión de presión. 39
Figura 5. Diagrama de Equipo de Transmisión de Presión. 40
Figura 6. Marco conceptual de la clasificación de los fluidos de perforación. 43
Figura 7. Obtención de Óxido de Grafeno. 52
Figura 8. Estructura molecular del óxido de grafito y del Óxido de grafeno. 54
Figura 9. Mecanismo de inhibición de las nano-partículas en las micro-fracturas. 55
Figura 10. Mecanismo de inhibición de las nano-partículas en la formación. 56
Figura 11. Procedimiento de síntesis HXS-1. 60
Figura 12.Enfriamiento con baño de hielo. 63
Figura 13. Reacción al $KMnO_4$. 63
Figura 14. Formación de 2 fases. 64
Figura 15. Disminución de espuma 65
Figura 16. Adición de agua destilada y H_2O_2. 65
Figura 17.Decantación en la mezcla. 66
Figura 18.Mezcla luego de baño ultrasonido. 66
Figura 19.Primer lavado. 67
Figura 20.Segundo lavado. 67
Figura 21. XRD reportado del óxido de grafeno. 68
Figura 22. XRD HXS-1 69
Figura 23. XRD HX-1. 70
Figura 24. Equipo de difracción de rayos X. 71
Figura 25. Espectro Raman reportado del óxido de grafeno. 72
Figura 26. Espectro Raman para el nanomaterial HXS-1. 73
Figura 27. Espectro raman HX-1comercial según ficha técnica. 73
Figura 28. Espectro Raman HX-1 comercial. 74
Figura 29. Equipo de espectroscopia Raman. 75
Figura 30. Análisis térmico gravimétrico de producto HXS-1 76
Figura 31. Análisis térmico gravimétrico de producto HX-1 77
Figura 32. Equipo para análisis TGA TA SDT Q 600. 78
Figura 33. Espectro infrarrojo reportado del óxido de grafeno. 79
Figura 34. Infrarrojo del producto HXS-1. 80
Figura 35. Infrarrojo del producto HX-1. 81
Figura 36.Equipo de Infrarrojo. 82
Figura 37. SEM nanomaterial HXS-1 83
Figura 38. SEM nanomaterial HX-1. 84

Figura 39. Equipo SEM. 85
Figura 40. Espectro EDX para el HXS-1. 87
Figura 41. Espectro EDX para HX-1 comercial. 89
Figura 42. Equipo de análisis elemental. 89
Figura 43 Diagrama de flujo, resumen procedimiento Etapa 3. 95
Figura 44. Comparación filtrado API. 102
Figura 45. Comparación de filtrado HPHT**.** 103
Figura 46. Comparación de filtrado API. 109
Figura 47. Comparación de filtrado HPHT. 109
Figura 48. Comparación resultados PPT. 110
Figura 49 Selección de proveedores 113
Figura 50 Estado mecánico: Pozo Castilla 192 119

LISTA DE ECUACIONES

pág.

Ecuación 1. Viscosidad plástica 98
Ecuación 2. Punto cedente 98
Ecuación 3. Esfuerzo de fluencia 98
Ecuación 4. Filtrado HTHP 98
Ecuación 5. Concentración de iones de cloro 98
Ecuación 6. Concentración de calcios 99
Ecuación 7. Volumen total PPT 99
Ecuación 8. Capacidad volumétrica sección 12 ¼ 120
Ecuación 9. Capacidad volumétrica sección 17 ½ 120
Ecuación 10. Libras requeridas de OG 120
Ecuación 11. Conversión lb a Sx 121

LISTA DE GRÁFICAS

pág.

Gráfica 1. Curvas reológicas de comparación. 101
Gráfica 2. Comparación reológica en las formulaciones F1. 106
Gráfica 3. Comparación reológica en las formulaciones F2. 106
Gráfica 4. Comparación reológica en las formulaciones F3**.** 107

LISTA DE ANEXOS

pág.

Anexo A Diagramas de flujo, procedimientos recomendados por la norma API RP 13B-1. 130
Anexo B Procedimientos para la síntesis del óxido de grafeno 142
Anexo C Ficha técnica del óxido de grafeno. 144
Anexo D Ficha técnica del óxido de grafeno (méxico) 146
Anexo E Ficha técnica del óxido de grafeno (universidad de wafer usa) 149
Anexo F Cotización de nanopartículas nanotech india 150
Anexo G Cotización de nanopartículas id-nano mexico 151
Anexo H Cotización de nanopartículas universidad de wafer estados 152
Anexo I Cotización del laboratorio universidad nacional de colombia 153

ABREVIATURAS

%	Porcentaje
<	Menor que
>	Mayor que
≈	Aproximación
°F	Grados Farenheit
API	*American Petroleum Institute*. °API – Instituto Americano del Petróleo
Bbl	Barriles
COP	Pesos colombianos
ft	*Feet* – pies
HPHT	Alta presión y alta temperatura
kg	kilogramos
IR	Infrarrojo
lb	Libra
lpb	libras por barril
mf	methyl orange alkalinity of the filtrate- Alcalinidad de metil naranja del filtrado
ml	mililitro
nm	nanómetros
SEM	Scanning Electronic Microscopy - Microscopia electrónica de barrido
Pf	Phenolphthalein alkalinity of the filtrate-Alcalinidad de fenolftaleína en el filtrado
ppg:	Pounds per gallon- Libras por galón
PPT	Permeability plugging test -Prueba de taponamiento de permeabilidad
psi	Pounds per square inch – Libras por pulgada cuadrada
rpm	Revoluciones por minuto
Sx	Sacos
TRM	Tasa de cambio representativa del mercado
USD	United states dollar – Dolares americanos
wt	Weight- Peso
WBM	Water based mud – Lodo base agua
XRD	Difracción de rayos x

GLOSARIO

ADITIVO DEL LODO: material añadido al fluido de perforación para cumplir con una o más funciones específicas.

ARCILLAS: grupo de minerales reactivos con estructura laminar, tales como la caolinita ilita, clorita y esméctica.

DENSIDAD DEL LODO: es la masa por unidad de volumen, sinónimo de peso del lodo, el peso se expresa en lb/gal kg/m3 o g/cm3. El peso del lodo controla la presión hidrostática en el pozo, evita el flujo no deseado al pozo, y evita el colapso de la tubería de revestimiento. (SLB)

DIPERSION: el acto de romper partículas grandes en otras más pequeñas y su distribución en un medio líquido o gaseoso. Como consecuencia la viscosidad del lodo aumenta a medida que se dispersan cada vez más plaquetas.

FILTRACIÓN: el proceso de separación de los componentes de una lechada dejando los sólidos en suspensión como revoque de filtración en un medio filtrante mientras pasa el líquido. El proceso puede ser estático o dinámico. (SLB)

FILTRADO: líquido que pasa a través de un revoque de filtración procedente de una lechada que se mantiene contra el medio filtrante, impulsado por la presión diferencial. (SLB)

FLUIDO DE PERFORACIÓN: cualquier sustancia o mezcla de sustancias con características físicas y químicas apropiadas, como, por ejemplo: aire o gas, agua, petróleo o combinaciones de agua y aceite con determinado porcentaje de sólidos. (PDVSA)

FLUIDO NO NEWTONIANO: modelo reológico con propiedades liquidas y sólidas, en el cual la viscosidad varia con respecto a la velocidad de corte.

HIDRATACIÓN: es la absorción de agua por un material higroscópico tal como una arcilla o un polímero. La hidratación es la primera etapa de la interacción arcilla-agua la hidratación se observa en la forma de hinchamiento.

HINCHAMIENTO: efecto por el cual las partículas adquieren agua por proceso de absorción y/o adsorción, incrementando su tamaño.

INHIBICIÓN: se refieren a detener o lentificar la hidratación, hinchamiento y desintegración de las arcillas y lutitas.

INHIBIDORES QUIMICOS: son aditivos los cuales son agregadas al lodo de perforación para que el filtrado del fluido de perforación pueda prevenir o retardar la hidratación de las arcillas y lutitas en la formación.

INHIBIDORES MECANICOS: aditivos encargados de reducir la invasión de agua sellando o taponando los poros y micro fracturas de las Lutitas mediante partículas sólidas en el fluido de perforación

INVASIÓN: el proceso por el cual el filtrado del lodo, ingresa en una formación permeable fuera de su área asignada. El filtrado del lodo desplaza la totalidad o parte de los fluidos móviles presentes en la formación, dejando una zona invadida cambiando sus propiedades físicas o químicas. (SLB)

LUTITA: roca sedimentaria detrítica, fisible, de granos finos, formada por la consolidación de partículas del tamaño de la arcilla y el limo. Es la roca sedimentaria más abundante. (SLB).

MICRO-FRACTURAS: estas se forman cuando la roca es sometida a esfuerzo o a deformación, como sucede con las fuerzas asociadas con la actividad tectónica de placas, también se pueden generar debido a la exposición continua con un fluido.

NANO-FLUIDOS: también conocidos como fluidos inteligentes: se definen como mezclas entre los fluidos convencionales con partículas de tamaño nano-métrico dando como resultado una alteración a las propiedades fisicoquímicas del fluido compatibles con los fluidos existentes en el yacimiento y que sean amigables con el medio ambiente.

NANO-PARTÍCULAS: son partículas que tienen una dimensión menor a 100nm.

NANOMATERIAL: materiales que poseen partículas con dimensiones entre 1- 100 nm.

REOLOGÍA: la ciencia y el estudio de la deformación y el flujo de la materia cuando están expuestos a esfuerzos externos, se utiliza para indicar las propiedades de un líquido.

REVOQUE: película del material solido depositado a lo largo de la pared del pozo resultado de la filtración de la parte liquida del lodo dentro de la formación.

ROLADO: Proceso al cual un fluido de perforación es sometido a envejecimiento mediante una celda la cual se expone a un horno giratorio por 16 horas a 180°F.

WASHOUT: zona ensanchada del pozo, debido al tipo de formación perforada y a la hidráulica manejada durante la etapa de perforación.

RESUMEN

El objetivo principal de esta investigación, fue evaluar el óxido de grafeno como nanomaterial y aditivo en un fluido de perforación base agua para mejorar la inhibición en las lutitas y la estabilidad del pozo; durante la investigación se evaluaron dos tipos de óxido de grafeno, el primero correspondió al sintetizado mediante el método de Hummers, y el segundo a un producto comercial importado.

Los nanomateriales fueron caracterizados mediante las técnicas de caracterización Microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis térmico gravimétrico (TGA), difracción de rayos x (XRD), Raman, análisis elemental e infrarrojo (IR) con el fin de corroborar la calidad del producto sintetizado e importado.

El proceso experimental llevado a cabo para evaluar el fluido de perforación con el nanomaterial, consistió en la realización de dos etapas experimentales con el objetivo de evaluar el desempeño individual del nanomaterial como aditivo, mediante las pruebas establecidas por la norma API RP 13B-1.

A partir de las pruebas de taponamiento de permeabilidad (PPT), prueba de filtrado a alta temperatura y presión (HTHP), pruebas químicas y reológicas, se determinó que el óxido de grafeno mejora el desempeño de inhibicion mecánico en las lutitas, luego de ser adicionado como aditivo en el fluido de perforación utilizado para perforar la fase 12 ¼ en los Campos Castilla y Chichimene de Ecopetrol S.A.

Finalmente, se realizó un análisis comparativo de costos entre el nanomaterial sintetizado y comercial, determinando los costos de producción del óxido de grafeno a escala de laboratorio el cual fue de 2923.63 USD por 60 g y el costo del producto comercial por medio de una selección de proveedores, con el fin de establecer la mejor opción de adquisición y determinar el costo por barril del producto para su aplicación en campo.

Palabras clave: Fluido de perforación, nanomaterial, nanopartículas, óxido de grafeno, Lutitas, Campo Castilla, Campo Chichimene.

INTRODUCCIÓN

La inestabilidad en el pozo a causa de las lutitas es una de las principales problemáticas en la etapa de perforación de un pozo, debido a la interacción fisicoquímica que se presenta al poner en contacto la roca y el fluido de perforación, al no controlar las microfracturas naturales y material arcilloso que poseen dichas rocas, provocando su derrumbe (astillamiento) o hinchamiento, lo cual puede generar posibles problemas operacionales evidenciados en un aumento en los tiempos no productivos de una compañía y por ende en un aumento en los costos de ejecución de un proyecto de perforación.

Razón por la cual, en esta investigación se pretende hacer uso de la nanotecnología, mediante la implementación de nanopartículas en un fluido de perforación como una alternativa para la mitigación de problemas operacionales que se puedan presentar a causa de la inestabilidad de lutitas.

La investigación se enfoca en la evaluación de un nanomaterial como aditivo mecánico (previamente caracterizado mediante ensayos de XRD, Raman, análisis elemental, IR y SEM) en un fluido de perforación base agua (WBM), que contribuya a la inhibición física de las Lutitas E3 y E4 (Fase 12 ¼), presentes en la Cuenca de los Llanos Orientales de Colombia en los Campos Castilla y Chichimene de Ecopetrol S.A, mediante la aplicación de pruebas estandarizadas por la norma API RP 13 B-1

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar técnicamente un fluido de perforación base agua utilizando como aditivo nano-partículas de óxido de grafeno a escala de laboratorio para la inhibición de lutitas en los Campos Castilla y Chichimene de Ecopetrol S.A

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Describir las generalidades geológicas de los Campo Castilla y Chichimene de Ecopetrol S.A haciendo énfasis en las Lutitas E3 y E4.

2. Sintetizar y caracterizar físico-químicamente nano-partículas de óxido de grafeno (TGA, DRX, SEM, IR, Raman, Análisis elemental).

3. Evaluar cuantitativamente y cualitativamente las nano-partículas de óxido de grafeno comerciales y sintetizadas como aditivos de inhibicion con respecto a un fluido de perforación convencional base agua, mediante las pruebas basadas en los lineamientos por la norma API RP13B-1.

4. Realizar un análisis comparativo de costos entre el nanomaterial HX-1 y HXS-1 para la aplicación en un fluido de perforación.

1. GENERALIDADES DEL CAMPO CASTILLA Y CHICHIMENE

En este capitulo se pretende brindar una descripción geológica general de los Campos Castillas y Chichimene pertenecientes a la Cuenca de los Llanos Orientales, teniendo en cuenta aspectos como historia, localización, geología estructural y descripción litológica, adicionalmente se realiza una descripción general del programa de fluidos de perforación en la fase 12 ¼ en los Campos ya mencionados anteriormente.

1.1 HISTORIA DEL CAMPO CASTILLA

El Campo Castilla de Ecopetrol S.A. es un campo ubicado en el bloque del Convenio de Explotación de Hidrocarburos Cubarral de la cuenca de los Llanos Orientales; el cual fue descubierto en el año 1969 por la compañía Chevron, quién había iniciado las actividades de exploración mediante la adquisición sísmica 2D[1] en el año 1945 en la concesión de dicho bloque, lo cual derivó en la perforación del pozo Castilla 1, el cual fue perforado en el año 1969 alcanzando una profundidad de 7347 pies, produciendo un crudo de 10 °API en la Formación Mirador y crudo de 13.7 °API en la Formación Guadalupe en las areniscas Une y Gachetá.
Posteriormente, en el año 2000 se dio la reversión del Campo a manos del estado colombiano y por ende a Ecopetrol, quién ha operado el campo hasta la actualidad; en cuyo desarrollo en el año 2002 se adquirieron 118 km2 de área en sísmica para obtener un modelo geológico y un modelo estructural que permitió definir de una mejor forma la falla límite del yacimiento al Este, también se amplió el área productiva hacia el norte del Campo, permitiendo redefinir los tipos de roca para las unidades K1 y K2[2] .

1.2 HISTORIA DEL CAMPO CHICHIMENE

Según la Agencia Nacional de Hidrocarburos[3] el campo Chichimene de Ecopetrol S.A fue descubierto por Chevron Petroleum Company en 1969 con el contrato de asociación de Cubarral y la perforación del pozo Chichimene -1, el cual llego a 9,300 ft; extrayendo crudo pesado (9.6 API) de la Formación Guadalupe. Dicho contrato termino el 30 de enero del año 2000 por lo cual ECOPETROL S.A suscribió un contrato con Chevron el cual finalizo 6 meses después, finalmente ECOPETROL S.A entro a operar directamente.

---

[1] RODRIGUEZ OTAVO, Alba Enith. Estudios de control de pozos durante las operaciones de mantenimiento y workover en el Campo Apiay y Castilla la Nueva. Trabajo de grado. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. 2008, p. 23.

[2] MORENO, Yustin Daniel y NIETO, Duvan Ernesto. Evaluación Técnico - Financiera a La Implementación De La Perforación Con Control Dinámico De Presión (MPD) En El Campo Castilla. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América.25p

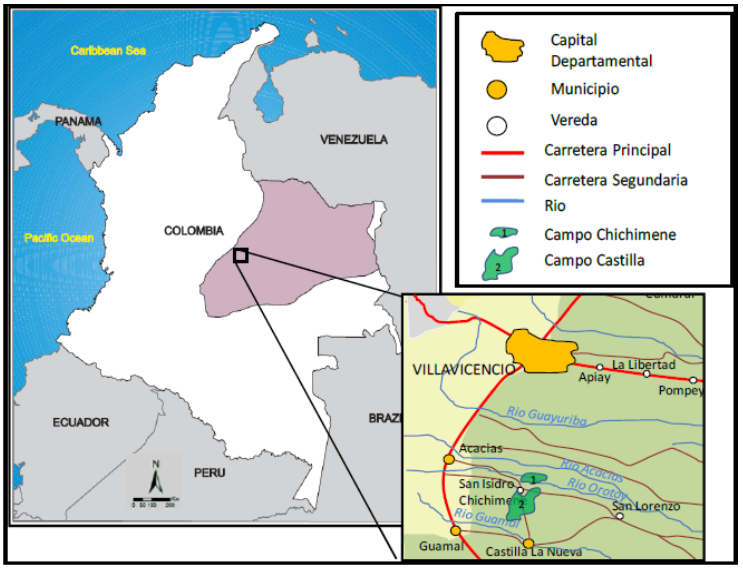
[3] AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. Estudio integrado de crudos pesados. Cuenca Llanos Orientales, 2010. P.3

El campo Chichimene cuenta con un área promedio de 30 km^2, la producción del campo proviene de las formaciones de Gacheta y Une con un crudo de 20° API. Las unidades productoras del campo Chichimene las comprenden las Formaciones Guadalupe Masivo, Guadalupe Superior (Unidad K2 Y K1) y San Fernando (Unidad T2).

1.3 LOCALIZACIÓN DEL CAMPO CASTILLA Y CHICHIMENE

Los Campos Castilla y Chichimene se encuentran localizados en la Cuenca de los Llanos Orientales en los municipios de Castilla la Nueva y Acacias al Noroccidente del Departamento del Meta, en general se encuentran a una distancia promedio de 156.3 km vía terrestre tomando como punto de referencia a Bogotá D.C, para el acceso al campo se realiza principalmente por vía terrestre tomando la vía al sur de Villavicencio que conduce a Granada (Meta), según la Agencia Nacional de Hidrocarburos las coordenadas geográficas del Campo Castilla y Chichimene son: Latitud: 3°49'59'' Norte Longitud:°40' 59'' Oeste y Latitud: 3°56'00.10'' Norte Longitud: 73°41'13.52''Oeste respectivamente.[4] La **figura 1,** muestra la ubicación geográfica de los Campos Castilla y Chichimene.

Figura 1. Ubicación geográfica de los Campos Castilla y Chichimene de Ecopetrol S.*A*



Fuente: BARACALDO, Johan David y LEON, Luis Hernán. Selección de un aceite para una emulsión directa usando aceite vegetal como fluido de perforación para la fase productiva de la Formación Guadalupe en los Campos Chichimene y Castilla. Trabajo de grado Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías.2012. 28 p.

[4] ARIAS Martínez, Heydy Yurani. Patronamiento de las tendencias direccionales en las formaciones en la cuenca de los llanos orientales. (municipios de Acacias y Castilla la Nueva, departamento del Meta). Trabajo de grado. Bucaramanga, 2012. p. 54

1.4 GEOLOGIA DEL CAMPO CASTILLA Y CHICHIMENE

1.4.1 Estructura Campo Castilla. La estructura del Campo Castilla está formada por un anticlinal elongado en dirección N 40° E, de aproximadamente 12 km de largo por 4 km de ancho; fallado en su costado oriental por una falla inversa de alto ángulo paralela al anticlinal con posible desplazamiento de rumbo, la cual corresponde al límite oriental del campo, con desplazamiento vertical Variable desde 30 ft a 50 ft al suroeste, hasta alrededor de 1200 ft al Noreste.5

1.4.2 Estructura del Campo Chichimene. Su estructura corresponde a un anticlinal cuyo eje presenta una orientación N 60° E, de aproximadamente 4 Km de ancho y 10 Km de largo, limitado al Este por una falla inversa, adicionalmente se encuentra afectado por una serie de fallas normales e inversas con dirección NE-SW. Las fallas normales presentas saltos que varían de 30 ft a 120 ft y las fallas inversas con saltos mucho menores con rangos entre 30 ft y 50 ft, la falla Chichimene es la que limita el campo siendo de tipo inverso y tiene un desplazamiento vertical de aproximadamente 400 ft inclinándose hacia el Noroccidente con un ángulo de 50°[6].

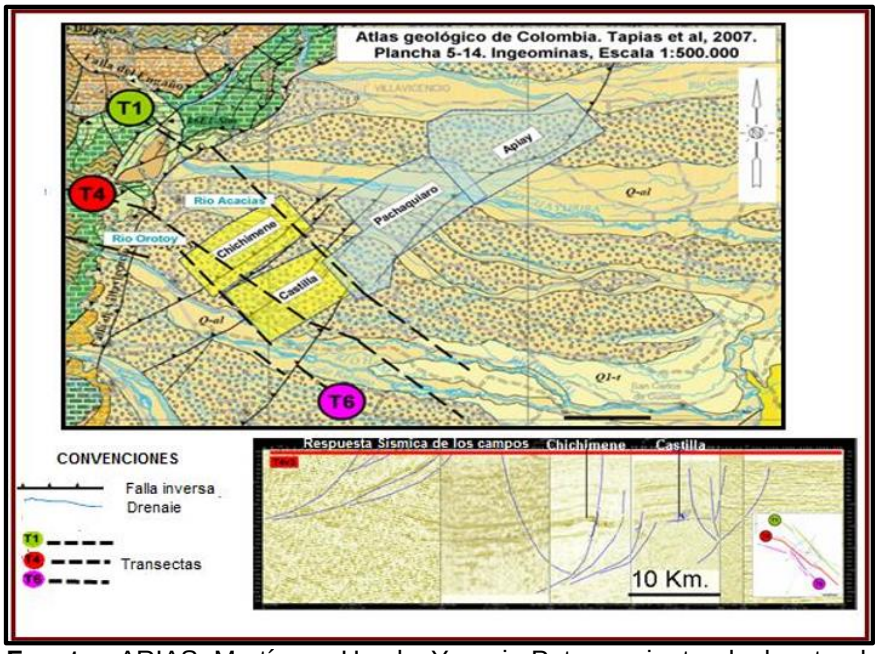
En general las fallas presentes en los Campos Castilla y Chichimene no presentan carácter sellante dado que el nivel del contacto agua-petróleo no presenta cambios significativos en su nivel de lado y lado de las fallas, mostrando una misma inclinación en todo el campo. [7] En la **figura 2**, se muestra el perfil estructural asociado a los Campos Castilla y Chichimene.

[5] ARIAS Martínez, Heydy Yurani. Patronamiento de las tendencias direccionales en las formaciones en la cuenca de los llanos orientales. (municipios de Acacias y Castilla la Nueva, departamento del Meta). Trabajo de grado. Bucaramanga, 2012. p. 56

[6] Ibid., p.56.

[7] BLANCO Arenas, Sayda Lenny. Herramienta informática para el seguimiento del control de producción del Campo Castilla. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander.2009. p 8.

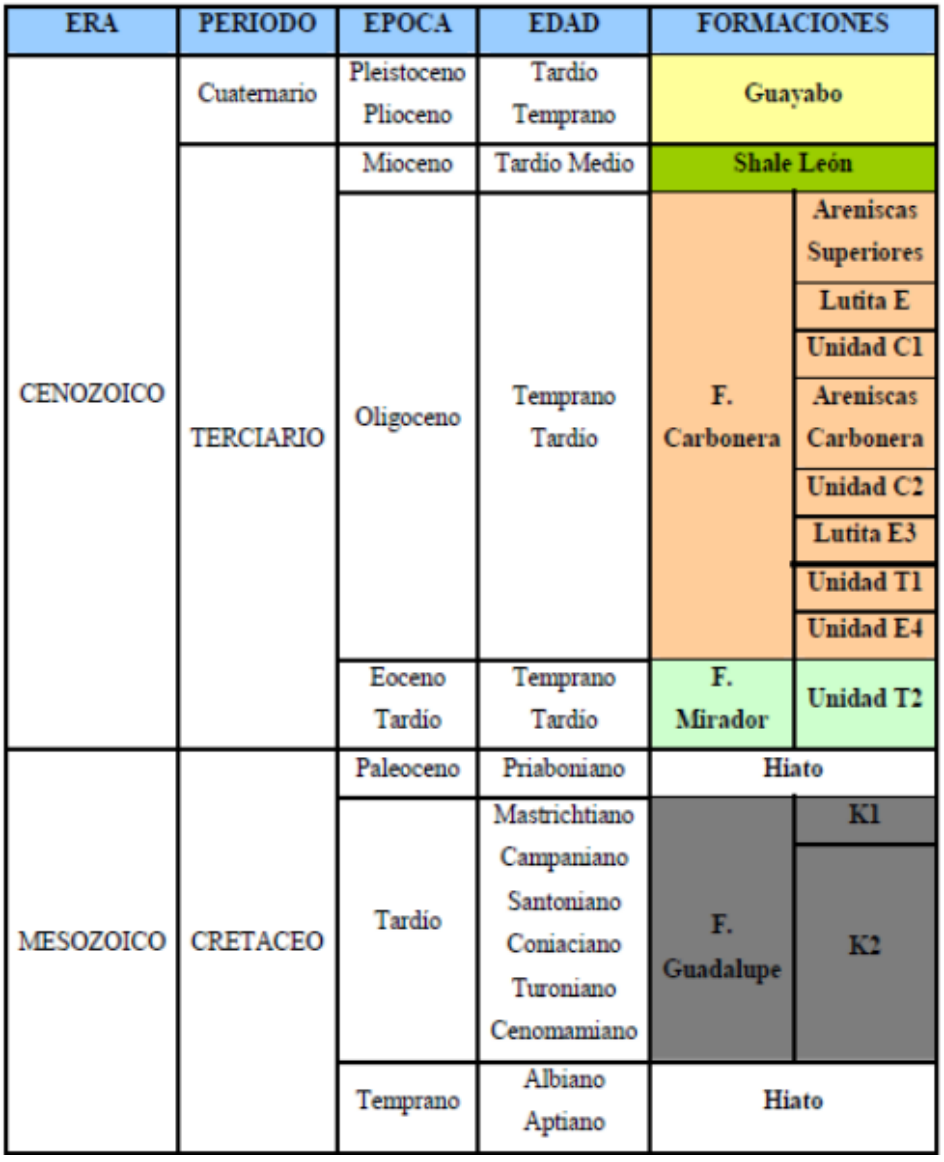
Figura 2. Mapa y Perfil estructural de los Campos Castilla y Chichimene.



Fuente: ARIAS Martínez, Heydy Yurani. Patronamiento de las tendencias direccionales en las formaciones en la cuenca de los Llanos Orientales. Trabajo de grado. Bucaramanga.2012. 57 p.

La estructura geológica de los Campos Chichimene y Castilla está localizada en la cuenca de los Llanos Orientales, vale la pena enfatizar que para efectos de esta investigación las unidades geológicas de interés son la lutita E3 y E4 Fase 12 1/4 correspondientes a la Formación Carbonera. En la **figura 3,** se presenta la columna estratigráfica correspondiente a la Cuenca de los Llanos Orientales.

Figura 3. Columna Estratigráfica Cuenca de los Llanos Orientales.



ERA	PERIODO	EPOCA	EDAD	FORMACIONES	
CENOZOICO	Cuaternario	Pleistoceno Plioceno	Tardío Temprano	Guayabo	
	TERCIARIO	Mioceno	Tardío Medio	Shale León	
		Oligoceno	Temprano Tardío	F. Carbonera	Areniscas Superiores
					Lutita E
					Unidad C1
					Areniscas Carbonera
					Unidad C2
					Lutita E3
					Unidad T1
					Unidad E4
		Eoceno Tardío	Temprano Tardío	F. Mirador	Unidad T2
MESOZOICO	CRETACEO	Paleoceno	Priaboniano	Hiato	
		Tardío	Mastrichtiano Campaniano Santoniano Coniaciano Turoniano Cenomamiano	F. Guadalupe	K1
					K2
		Temprano	Albiano Aptiano	Hiato	

Fuente: Ecopetrol S.A

1.5 FORMACIONES LITOLOGICAS

La compañía Ecopetrol S.A[8]. en el área de operaciones de Castilla y Chichimene, identifica la secuencia litológica de la Cuenca de Los Llanos Orientales de la forma que se muestra en la **Tabla 1.**

[8] ECOPETROL S.A, Superintendencia de Operaciones de Castilla- Chichimene, 2007, p. 12. y MORENO SÁNCHEZ, Yustin Daniel; NIETO ZARATE, Duvan Ernesto y ESCARRAGA, Yuri Hans. Evaluación Técnico - Financiera a La Implementación De La Perforación Con Control Dinámico De Presión (MPD) En El Campo Castilla. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América, 2014.

Tabla 1.Descripción Litológica de los Campos Castilla y Chichimene.

Edad	Formación	Litología	Espesor (pies)
TEMPRANO TARDÍO	GUAYABO-Superior	Secuencia predominantemente de arena cuarzosa con tamaño de grano fino a grueso, localmente conglomeradas con intercalaciones de arcillosas. Las arcillolitas son blandas, plásticas, pegajosas y muy solubles.	130
	GUAYABO-Medio		870
	GUAYABO-Inferior		190
TEMPRANO /TARDÍO	CARBONERA-Areniscas Superiores	La parte superior se caracteriza por presentar inter-estratificaciones de niveles arenosos y arcillosos. En su parte media se encuentra una secuencia homogénea de arenas de grano fino a medio.	900
	CARBONERA-Lutita E	Secuencia de lutitas con inter-estratificaciones de arena cuarzosa con granos de medio a grueso y arcillolita verde grisáceo moderadamente consolidada y blanda.	300
	CARBONERA-C1	Secuencia predominantemente arenosa compuesta por delgadas capas y potentes bancos de arena cuarzosa de grano fino a grueso, localmente se presentan delgados niveles carbonosos intercalados con arcillolitas. Hacia la parte inferior se presenta una secuencia homogénea de arcillolitas con intercalaciones de limolitas color marrón.	830
	CARBONERA-Areniscas	Principalmente areniscas cuarzosas de granos muy fino y en la parte inferior intercalaciones delgadas de arcillolita gris crema.	200
	CARBONERA-C2	Unidad predominantemente arcillosa con intercalaciones delgadas de limolitas y areniscas.	1900

Tabla 1. (Continuación)

Edad	Formación	Litología	Espesor (pies)
	CARBONERA-Lutita E3	Secuencia homogénea de lutita laminar, físil y astillosa, con intercalaciones ocasionales delgadas de limolitas grises o areniscas muy finas.	600
	CARBONERA-T1	Limolitas localmente intercaladas con niveles de arcillolitas grises. En su parte media aparecen pequeñas intercalaciones de areniscas cuarzosas.	200
	CARBONERA-Lutita E4	Secuencia de lutitas laminares, físiles y astillosas intercaladas con arcillolitas grises.	960
	CARBONERA-T2	Arenas y areniscas cuarzosas de grano fino a grueso con cemento de silicio y matriz escasa. En el tope de esta formación se presentan pequeños niveles de lutita.	200
MAASTRICHTIA-NO CAMPANIANO SATONIANO CONIACIANO TURONIANO CENOMAMIANO	GUADALUPE-K1	Son intercalaciones de areniscas de grano fino en las que se diferencian dos patrones de depósito, la parte inferior corresponde a una secuencia de retrogradación, con un depósito progradacional, que culmina con una inconformidad que marca el tope de ésta unidad y el inicio de una nueva secuencia deposicional de larga duración.	715
	GUADALUPE-K2	Corresponde a areniscas de grano grueso y gravas arenosas, con estratificación cruzada depositadas masivamente. Ocasionalmente presenta intercalaciones o lentes de lutita y limo sin mucha continuidad lateral.	490

Fuente: ECOPETROL S.A, Superintendencia de Operaciones de Castilla- Chichimene, 2007, p. 12. y MORENO SÁNCHEZ, Yustin Daniel; NIETO ZARATE, Duvan Ernesto y ESCARRAGA, Yuri Hans. Evaluación Técnico - Financiera a La Implementación De La Perforación Con Control Dinámico De Presión (MPD) En El Campo Castilla. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América, 2014. Modificada por los Autores.

1.5.1 Unidades litológicas de interés. La **tabla 2**, brinda una breve descripción en términos porcentuales de los minerales litológicos presentes en la Formación Carbonera en la Cuenca de los Llanos Orientales para los Campos Castilla y Chichimene.

Tabla 2.Descripción porcentual litológica Formación Carbonera.

UNIDAD LITOLOGICA	DESCRIPCIÓN
GUAYABO	80 % Arcilla, 20% Arena
ARENISCA SUPERIOR	10% Limo, 20% Arena, 70 % Arcilla
LUTITA E	20% Lutita, 10% Arena, 70 % Arcilla
CARBONERA C1	30% Arena, 70% Arcilla
ARENISCA CARBONERA	80% Arena, 20% Arcilla
CARBONERA C2	50% Arcilla, 20% Arena, 20% limo, 10% Lutita
LUTITA E 3	90% Lutita, 10% Arcilla
UNIDAD T1	40% Arena, 40% Limo, 20% Lutita
LUTITAS E 4	80% Lutita, 10% Arcilla, 10% Limo
SAN FERNANDO T2	80% Arena, 20% Lutita

Fuente: ECOPETROL S.A. Reporte final de corrida. 2014.Modificada por los Autores.

En la **tabla 2**, se puede evidenciar que las unidades litológicas de investigación E3 y E4 están conformadas por un 85 % de Lutita en promedio con un contenido arcilloso del 10 %, dando lugar a inestabilidad en dicho intervalo a causa de su composición mineralógica.

Adicionalmente la Formación Carbonera (Unidad Lutita E4, Unidad T1, Unidad Lutita E3) se desarrollaron en la era Cenozoico y Edad del Eoceno Superior, al igual que la Formación Mirador con la Unidad T2[9]. La caracterización y descripción litológica de la Formación Carbonera en la Edad mencionada anteriormente se describen a continuación:

1.5.1.1 Formación Carbonera, unidad lutita E3. Esta unidad se encuentra constituida litológicamente por una secuencia homogénea de lutitas hacia la base, con algunas intercalaciones menores de arcillolitas lutita gris verdoso medio a oscuro; moderadamente firme; astillosa, laminar; aspecto sedoso; medianamente carbonosa; no calcárea, posee trazas de arenisca, aspecto firme moderadamente friable y grano muy fino con cemento calcáreo.[10]

[9] ARIAS Martínez, Heydy Yurani. Patronamiento de las tendencias direccionales en las formaciones en la cuenca de los llanos orientales. (municipios de Acacias y Castilla la Nueva, departamento del Meta). Trabajo de grado. Bucaramanga, 2012. 43 p.

[10] Ibíd,44 p.

Descripción litológica:

- Lutita: Predomina verde grisáceo y verde amarillento oscuro, gris medio oscuro, moderadamente firme, menor blanda, astillosa, laminar, ligeramente limosa, localmente no calcáreo.

- Arcillolita: Predomina gris claro, verde grisáceo claro, gris oliva claro, marrón amarillento claro, moderadamente friable, menor plástica, amorfa, ligeramente limosa, no calcárea, ligeramente soluble, posee trazas de arcillolita, siderita y pirita.

1.5.1.2 Formación Carbonera, unidad lutita E4. Caracterizada por una secuencia homogénea de lutitas gris verdosa, verde oscuro, con intercalaciones menores de Arcillolita y Limolita marrón claro a pardo oscuro, con nódulos de siderita (Carbonato de Hierro), acompañadas de pequeños lentes arenosos hacia la parte basal. Su ambiente deposicional es probablemente de planicie costera.[11]

Descripción litológica:

- Lutita: Predomina gris verdoso, verde grisáceo, verde claro, menor marrón medio a claro, sub-laminar, local astilloso, menor blanda, lustre sedoso, no calcáreo.

- Limolita: Gris claro, gris verdoso muy claro, ocasional marrón claro, friable, homogénea, con fragmentos carbonosos y no calcárea.

- Arcillolita: predomina gris claro, marrón claro, menor amarillo claro, gris verdoso, moderadamente firme y no calcárea.

- Marga: predomina blanco, gris claro, menor amarillo pálido, blanda, con carbonato de calcio y calcárea.

[11] CESPEDES, Diana Marcela y VARGAS, Juan David. Evaluación de dos fluidos de perforación base aceite como sustituto del fluido base agua utilizado en la perforación de la Formación Carbonera en los Campos Castilla y Chichimene de la Cuenca de los Llanos Orientales a nivel laboratorio. Trabajo de grado Ingenieros de Petróleos. Bogotá D.C. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierias.2015. 38 p.

1.5.1.3 Formación Carbonera, unidad T1. Esta Unidad se presenta en general como un paquete de intercalaciones de arenas sueltas, areniscas, limolita, lutita y arcillolitas; compuesta predominantemente por lutitas gris verdoso, de consistencia firme; de fractura astillosa, en menor proporción laminares incrementando la fisibilidad (La Fisibilidad se define como la propiedad que poseen algunas rocas de dividirse fácilmente en capas finas a lo largo de poco espaciados, más o menos planas, y aproximadamente paralelas a las superficies (Bates y Jackson, 1980)) a medida que se aumenta en profundidad, donde en la primera porción aparecen lutitas carbonosas mientras que en la base son menores niveles de arcillolitas grisáceas.[12]

Descripción litológica:

- Arenisca: Cuarzosa, predomina de color gris claro, moderadamente friable, abundantes inter-laminaciones de carbón, ligeramente arcillosa, cemento silicio, pobre porosidad visible.

- Arcillolita: Predomina gris claro, verde grisáceo claro y marrón amarillento claro, moderadamente firme, amorfa, homogénea ocasional sub-laminar, ligeramente limosa, no calcárea y ligeramente soluble.

- Lutita: Predomina verde grisáceo, gris medianamente oscuro, moderadamente firme, poco blanda; astillosa, laminar, ligeramente con intercalaciones de limo y no calcárea.

[12] ARIAS Martínez, Heydy Yurani. Patronamiento de las tendencias direccionales en las formaciones en la cuenca de los llanos orientales. (municipios de Acacias y Castilla la Nueva, departamento del Meta). Trabajo de grado. Bucaramanga, 2012. p. 42

2. PROGRAMA GENERAL DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN PARA LA FASE 12 ¼ DE LOS CAMPOS CASTILLA Y CHICHIMENE

El fluido de perforación usado para perforar y estabilizar las lutitas E3 y E4 de la Fase 12 ¼ de los Campos Castilla y Chichimene de Ecopetrol S.A, al igual que los problemas potenciales en dicho intervalo, se identificaron teniendo en cuenta un programa de fluidos de perforación para un pozo en los campos mencionados anteriormente elaborado por la empresa Halliburton Energy Services para Ecopetrol S.A.

2.1 PROBLEMAS POTENCIALES EN FASE 12 ¼

A continuación, se describen los problemas potenciales que presenta el intervalo 12 ¼, durante la etapa de perforación.

2.1.1 Limpieza del pozo. Durante la perforación del intervalo se pueden presentar problemas de relleno y excesivos arrastres durante los viajes los cuales son un indicativo de falta de densidad del fluido de perforación, mala limpieza del pozo o interacción fisicoquímica excesiva del fluido con las arcillas hidratables presentes en las unidades litológicas del intervalo como lo son la Lutita E, Lutita E3 y E4.13

2.1.2 Inestabilidad del pozo. Problemas de inestabilidad mecánica y química de las Lutita E3 y E4 pueden presentarse durante la perforación de dicho intervalo, razón por la cual el programa propone un control de filtración HPHT medido a 200°F en valores inferiores a 18 ml durante la perforación de las Lutitas E3 y E4, además realizar adiciones de material sellante de diferentes tamaños de grano con el fin de lograr un efecto más eficiente sobre dichas Lutitas14.

En la **tabla 3** se muestran otros tipos de fluidos de perforación y cavings reportados en algunos pozos de los Campos Castilla y Chichimene. Vale la pena resaltar que el volumen, tamaño y forma de los cavings debe ser monitoreado y el valor diario generado en barriles debe ser reportado en el reporte de fluidos así como también una breve descripción del tamaño y forma de los mismos, esto con el fin de detectar problemas de inestabilidad del hueco y aplicar el tratamiento adecuado al fluido de perforación (aumento de la densidad, reducción del filtrado, aumentos en la concentración de Asfalto y de agentes sellantes como el Carbonato de Calcio).

[13] ECOPETROL S.A Y HALLIBURTON ENERGY SERVICES, Programa de fluidos de perforación pozo Castilla.23 p.
[14] Ibid., p 24.

Tabla 3.Cavings reportados y otros tipos de fluidos de perforación usados en la Fase 12 ¼.

POZO	CAVINGS	FLUIDO DE PERFORACIÓN
CLUSTER 0007	**BBL**	**PILDORA**
- **WELL 203** • **Lutita E3**	Antes 0.85 Durante: 7.07 Después0.48	Gel Gelex Píldora: 40 BBL (13.5 LPG)
- **WELL 473** • **Lutita E4**	Antes 0.95 Durante: 2.78 Después 0.71	Boremax Píldora: 40 BBL (13.8 LPG)
CLUSTER 0017		
- **WELL 456** • **Lutita E4**	Antes 2.4 Durante: 3.5 Después 1	KLA- Shield Píldora: 50BBL (13.8 LPG) Se presentaron pérdidas de 110 BBL
CLUSTER 0030		
- **WELL 469** • **Lutita E3**	Antes 1.1 Durante: 0.4 Después 0.9	Spud Mud Píldora: 40 BBL (14 LPG)
CLUSTER 0056		
- **WELL 330** • **Lutita E3**	Antes 1.6 Durante: 2.3 Después 1.3	Q Inhibimax Píldora: 40 BBL (14 LPG)
• **Lutita E4**	Antes 2.2 Durante: 2.5 Después 1.6	Q Inhibimax Píldora: 40 BBL (14 LPG)
- **WELL 341** • **Lutita E4**	Antes 1.5 Durante: 2.1 Después 1.3	Inhibido amina Píldora: 50 BBL (14 LPG)

Fuente: ECOPETROL S.A, Software OpenWells. Elaborada por los Autores.

La **tabla 4**, brinda una breve descripción de la composición en los fluidos de perforación comúnmente usados en los Campos Castilla y Chichimene en cada fase ya predeterminadas por Ecopetrol[15] (Fase de Inicio: 17 ½. Fase intermedia: 12 ¼ y Fase final: 8 ½) dependiendo la formación geológica a perforar.

[15] Gonzalo, Luis Fernando, Halliburton Energy Services, Programa de fluidos de perforación pozo Castilla Ecopetrol S.A.2013,7 p. Modificada por los Autores.

Tabla 4.Descripción de los Fluidos de Perforación en cada intervalo de los Campos Castilla y Chichimene.

FASE	FLUIDO	FORMACIÓN	COMPOSICIÓN	MAX DENSIDAD (PPG)
Fase 17 ½ (0 - 1000 ft)	Spud mud	Formación Guayabo Areniscas Superiores	Agua y material pesante (bentonita)	10-11
Fase 12 ¼ (1000-7021 ft)	Boremax	Lutita E Unidad C1 Unidad C2 Lutita E3 Unidad T1 Lutita E4	Agua, material pesante y aditivos que permiten mantener las propiedades reológicas recomendadas para perforar (polímero no iónico y floculante adecuado para el Campo).	10.9-12.2
Fase 8 ½ (7021-9639 ft)	Baradrill-N	San Fernando Unidad T2 Unidad K1	Formulados con agua dulce o salada, polímeros térmicamente estables para la suspensión y control de filtración, y el carbonato de calcio de tamaño de partículas de puente.	9

FUENTE: GONZALEZ, Luis Fernando, Halliburton Energy Services, Programa de fluidos de perforación pozo Castilla Ecopetrol S.A.2013 7 p. Modificada por los Autores.

2.2 INTRODUCCIÓN A LA NANOTECNOLOGÍA EN LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

La nanotecnología hace referencia a estructuras nano-métricas, desarrolladas a partir de materia ya existente las cuales están modificadas a una escala aproximada de 1 y 100 nm (nanómetros) de tamaño, estas estructuras son controladas y manipulados a nivel atómico y poseen propiedades físicas las cuales varían en comparación con las del material manipulado originalmente, debido a ello es que existen interacciones físico-químicas que mejoran los procesos de fabricación y características del producto.[16]

[16] KONG Xiangling,OHADI Michael,Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry An Overview of the Recent Progress.China University of petroleum and petroleum institute. SPE 138241.2010.

Por ello, a partir de la nanotecnología se generan nano-materiales o nano-partículas las cuales al ser añadidas a los fluidos convencionales dan lugar a los fluidos inteligentes o nanos fluidos, obteniendo como resultado una alteración a las propiedades fisicoquímicas del fluido; estas partículas suelen ser suspendidas por la fase liquida en concentraciones volumétricas bajas.[17] Los nano-fluidos se diseñan con el fin de que estos sean compatibles con los fluidos existentes en el yacimiento y que sean amigables con el medio ambiente.[18]

Los nano-fluidos se pueden clasificar en nano-fluidos simples y avanzados. Los nano-fluidos con tamaños de partículas iguales suelen ser denominados nano-fluidos simples y los nano-fluidos avanzados hacen referencia a distintos tamaños de partículas, desde el punto de vista funcional los nano-fluidos se pueden clasificar como nano-fluidos funcionales o multifuncionales cuya diferencia se basa en la cantidad de tareas que puede realizar las nanopartículas en un fluido, ya sea una única tarea o múltiples tareas.
La fase liquida de estos nano-fluidos puede ser aceite, agua, o una mezcla de fluidos convencionales.

Investigaciones recientes muestran los efectos que tienen las nano-partículas en la reología, control de pérdida de filtrado y mejoramiento en la estabilidad de lutitas[19], luego de ser adicionadas como aditivo en un fluido de perforación. Es importante resaltar que estas nano-partículas pueden actuar como viscosificantes, ya que poseen valores altos en su área superficial debido a su tamaño, por lo tanto, hay mayor absorción de la fase liquida (el área superficial puede ser un indicador de la cantidad de líquido que ciertos sólidos pueden atraer y retener sobre su extensión)[20]. El área superficial, puede tener un efecto pronunciado sobre la reología del fluido de perforación incrementando su viscosidad plástica, punto cedente y los geles.[21]

En la **tabla 5** se ven reflejados los resultados obtenidos de una investigación hecha por M-I Swaco, al evaluar el efecto que tenía el óxido de grafeno (OG) sobre la viscosidad y por ende en la reología de un fluido de perforación, compuesto por bentonita (material viscosificante) y barita (material Densificante).[22]

---

[17] CRUZ Juan Francisco, Nanotecnología aplicada a la industria petrolera. Trabajo de grado de ingeniera de petróleos. México D. F, Universidad Nacional Autónoma de Mexico.Facultad de Ingeniería.2013

[18] KONG Xiangling,OHADI Michael,Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry An Overview of the Recent Progress.China University of petroleum and petroleum institute. SPE 138241.2010.

[19] HOELSCHER, K. YOUNG, S. FRIEDHEIM, J. Y DE STEFANO, G.A. Nanotecchnology Application in Drilling Fluids. Ravenna, Italia. M-I SWACO.2013. OMC 2013-105.

[20] LEGUÍZAMO, Daniel. Sólidos en el fluido de perforación. En: Manual de entrenamiento básico para el sistema de control de sólidos. 1 Ed. Bogotá D.C. 2015. P.61

[21] Ibíd., p.61

[22] HOELSCHER, K. YOUNG, S. FRIEDHEIM, J. Y DE STEFANO, G.A. Nanotecchnology Application in Drilling Fluids. Ravenna, Italia. M-I SWACO.2013. OMC 2013-105.

Tabla 5. Adición de OG a un Fluido de Perforación con Barita y Bentonita.

Producto	Unidades	Prueba #1	Prueba #2	Prueba #3	Prueba #4
Agua limpia	mL	329	327	326	321
Gel OG	Lb/bbl Lb/bbl	5 0	5 2	5 4	5 6
Barita	Lb/bbl	80	80	80	80
OCMA Clay (Bentonita)	Lb/bbl	10	10	10	10
Temperatura Reología	°F	120	120	120	120
6-rpm Lectura	cP	1	4	11	17
3-rpm Lectura	cP	0	3	12	15
Geles 10 segundos	$Lb/100ft^2$	1	5	13	25
Geles 10 minutos	$Lb/100ft^2$	2	6	13	25
Viscosidad plástica	cP	4	8	7	3
Yield point	$Lb/100ft^2$	-1	4	16	42

Fuente: HOELSCHER, K. YOUNG, S. FRIEDHEIM, J. Y DE STEFANO, G. Aplicación de la nanotecnología a los Fluidos de Perforación. Ravenna, Italia. M-I SWACO.2013. OMC 2013-105.

Tal como se puede evidenciar en la **tabla 5** el OG (óxido de grafeno) mostró unos efectos significativos en la reología del fluido y en su viscosidad tan solo con agregar 2 Lb/bbl al fluido de perforación, brindándole un incremento significativo a sus propiedades reológicas como los son el yield point, la viscosidad plástica y los geles.

La investigación hecha por M-I Swaco, también estudió el efecto que tiene el óxido de grafeno sobre la perdida de filtrado, en donde se vio reflejado el aprovechamiento de propiedades del OG como su fácil deformación o elasticidad para encajar dentro de los contornos de la formación. La **tabla 6,** muestra los resultados arrojados por

la prueba de perdida de filtrado API que se le realizó a un fluido de perforación base agua; la prueba se le realiza al OG y gel (material utilizado para control de filtrado) suspendidos en el fluido de perforación con el fin de comparar el rendimiento que tiene cada aditivo.

Tabla 6. Adición de Óxido de Grafeno a un fluido de perforación base agua.

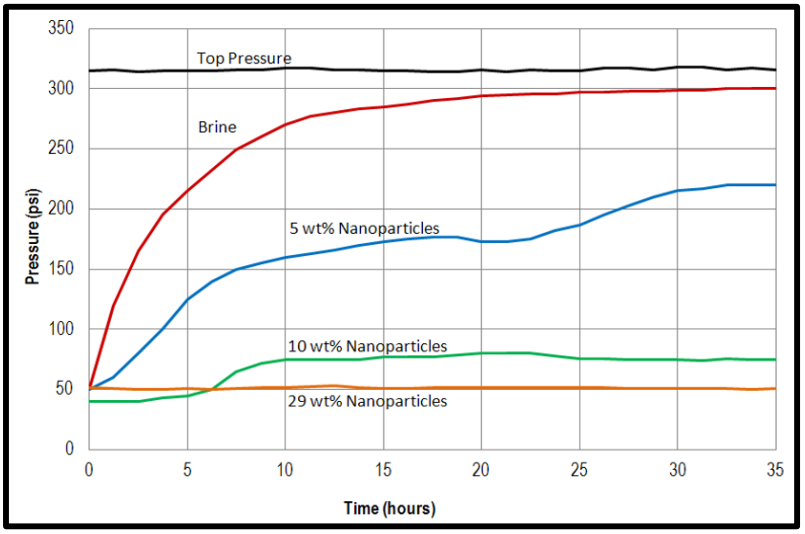
Producto	**Unidades**	**Prueba #1**	**Prueba #2**	**Prueba #3**	**Prueba #4**
Agua limpia	mL	160	159	159	159
Gel OG	Lb/bbl Lb/bbl	0 0	5 0	0 1	0 1.5
Barita	Lb/bbl	39	39	39	39
OCMA Clay (Bentonita)	Lb/bbl	5	5	5	5
Temperatura Reología	°F	120	120	120	120
6-rpm Lectura	cP	1	5	9	28
3-rpm Lectura	cP	1.5	5	9	27
Geles 10 segundos	$Lb/100ft^2$	2	7	10	27
Geles 10 minutos	$Lb/100ft^2$	2	9	15	38
Viscosidad plástica	cP	3	4	8	9
Yield point	$Lb/100ft^2$	-1	2	11	37
Filtrado API	mL/30min	83	23.6	23.4	16.8

Fuente: HOELSCHER, K. YOUNG, S. FRIEDHEIM, J. Y DE STEFANO, G. Aplicación de la nanotecnología a los Fluidos de Perforación. Ravenna, Italia. M-I SWACO.2013. OMC 2013-105.

Los resultados obtenidos en la **tabla 6** se adquirieron con un fluido de perforación envejecido sometiéndolo a calor con una temperatura de 150 ° F durante 16 horas antes de realizar la prueba de filtrado API, tal como se puede ver en la **tabla 6**, la concentración de 1 Lb/bbl de OG es tan efectivo como 5 Lb/bbl de gel, además se ve reflejado la estabilidad térmica que le brinda el OG al fluido de perforación.

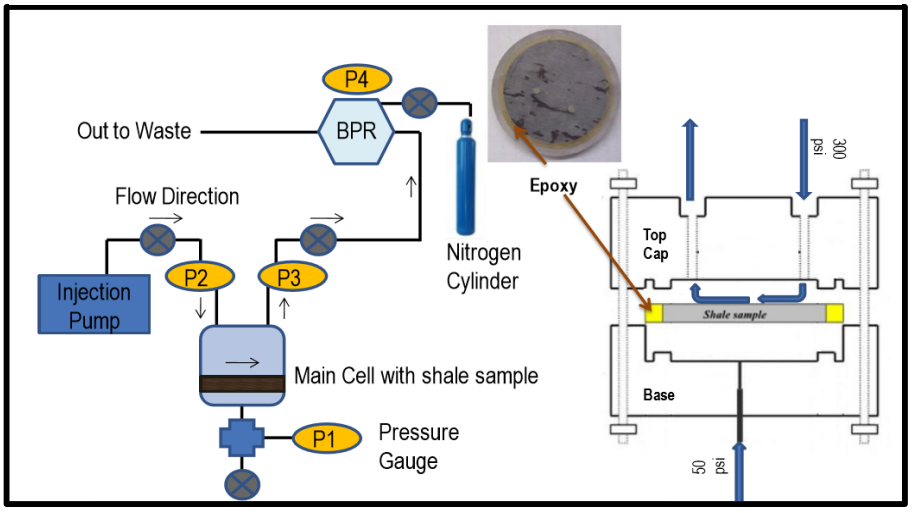
Por último, la investigación muestra que las nano-partículas pueden ser una buena opción para mejorar la inhibicion de lutitas aprovechando el tamaño y la resistencia que poseen, de tal modo que logren penetrar las micro-fracturas o nano-poros que poseen las lutitas ejerciendo un sellado mecánico sobre ellas. La **figura 4** muestra una gráfica obtenida mediante una prueba realizada con un equipo de transmisión de presión, cuyo funcionamiento consiste en someter un disco con una muestra de Lutita a un diferencial de presión con el fluido de perforación, inyectando una presión en el tope del equipo de 300 psi y una de 50 psi en el fondo del mismo como se puede observar en la **figura 5**. En la prueba se ve reflejado el sellado mecánico de las nano-partículas sobre las lutitas, luego de ser adicionadas el 29 % en peso al fluido de perforación y no reflejar un aumento en la presión a medida del tiempo.

Figura 4. Sellado de Lutitas mediante prueba de transmisión de presión.



Fuente: HOELSCHER, K. YOUNG, S. FRIEDHEIM, J. Y DE STEFANO, G. Aplicación de la nanotecnología a los Fluidos de Perforación. Ravenna, Italia. M-I SWACO.2013. OMC 2013-105.

Figura 5. Diagrama de Equipo de Transmisión de Presión.



Fuente: SENSOY, T. CHENEVERT, E. y SHARMA M. Minimizing water invasion in shale using nanoparticles. New Orleans, Lousiana. Universida de Texas.2009. SPE 124429.

2.3 GENERALIDADES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Los fluidos convencionales generalmente se constituyen por una fase dispersa compuesta por una mezcla de aditivos químicos, con una fase continua que puede ser aceite, agua o aire (el fluido de perforación se clasifica de acuerdo al tipo de fluido que compone la fase continua), con el fin de proporcionarle al fluido propiedades fisicoquímicas adecuadas para cumplir con las funciones específicas durante la perforación de un pozo. Cabe resaltar que para efecto de esta investigación solo se evaluara el fluido de perforación base agua[23].

Los fluidos de perforación deben desempeñar algunas funciones o tareas esenciales e importantes para mantener la integridad del pozo y lograr que el proceso de perforación sea eficiente, las funciones descritas a continuación están basadas en el Manual de fluidos de Perforación API[24]:

1. **Retirar los recortes del pozo:** La importancia de remover los recortes de perforación generados por la broca es mantener una buena limpieza en el pozo, cuya remoción va a depender de la densidad, la viscosidad y punto cedente del fluido de perforación en conjunto con la velocidad anular facilitando su desplazamiento desde fondo hasta superficie.

2. **Controlar las presiones de la Formación**: El objetivo de controlar las presiones de formación es evitar que la presión hidrostática que ejerce el fluido de perforación sea menor a la presión de formación induciendo influjos, o que la

[23] Oilfield Review, Fundamentos de los fluidos de perforación. Houston, Texas. 2013, Volumen 25, No 1.
[24] INSTITUTO AMERICANO DEL PETRÓLEO. Manual de Fluidos de Perforación. Dallas Texas. 2001. Pág. 2.1

presión hidrostática sea mayor a la presión de formación provocando pérdidas de circulación.

3. **Suspender y descargar los recortes:** Los geles o la propiedad de resistencia de gel que posee un fluido de perforación determinan la capacidad de retardar la caída de los sólidos en condiciones estáticas a fondo del pozo, ya que recortes o solidos sedimentados pueden causar atascamiento de tubería y/o perdidas de circulación.

4. **Obturar las formaciones permeables:** Esta función hace referencia a la formación de un revoque en las paredes del pozo dependiendo de la permeabilidad de la formación, es importante obtener un revoque fino, liso y delgado con el fin de limitar la invasión de filtrado de fluido de perforación hacia la formación y evitar una reducción en el diámetro del pozo al tener revoques gruesos obteniendo registros de mala calidad, mayor torque y arrastre, tuberías atascadas y daños de formación.

5. **Mantener la estabilidad del pozo:** La inestabilidad del pozo suele ser indicada por el derrumbe de la formación, causando una reducción o ensanchamiento en el diámetro del pozo, por tal motivo la estabilidad del pozo depende factores mecánicos y químicos, cuya combinación debe generar un pozo estable hasta que se pueda introducir y cementar la tubería de revestimiento. Cabe resaltar que en las lutitas presurizadas la estabilidad se puede dar con peso en el fluido de perforación y en las lutitas reactivas la estabilidad es dada mediante inhibidores químicos o un fluido base aceite.

6. **Minimizar los daños de formación:** El daño de formación es causado por cualquier reducción de la porosidad y permeabilidad natural de una formación productiva, algunos mecanismos causantes de esto son: Hinchamiento de las arcillas de la formación dentro yacimiento reduciendo la permeabilidad, invasión de la matriz de la formación por el lodo o por los sólidos de perforación, obturado los poros y la precipitación de solidos por la incompatibilidad entre el filtrado y los fluidos de formación

7. **Enfriar, lubricar, apoyar la broca y la sarta de perforación**: Los fluidos de perforación cumplen la función de enfriar y lubricar la broca, debido a que por la fuerzas hidráulicas y mecánicas se genera calor por fricción, adicionalmente el fluido de perforación mediante la flotabilidad ayuda a soportar una parte del peso de la columna de perforación reduciendo la carga en la torre de perforación.

8. **Transmitir energía hidráulica a las herramientas y a la broca**: El fluido es el medio por el cual se trasmite la potencia desde la superficie hasta el fondo del pozo**,** logrando maximizar la velocidad de penetración (ROP) y mejorando la remoción de recortes

9. **Asegurar una evaluación adecuada de la formación**: Cuando se requiere evaluar y remover núcleos de la formación o cuando se quiere evaluar la misma por registros el fluido de perforación no debe ser demasiado denso, y debe mantener la estabilidad del pozo ya que el tipo de lodo puede afectar los métodos de evaluación de la formación

10. **Controlar la corrosión:** Los gases disueltos tales como, el oxígeno el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrogeno causan problemas de corrosión tanto en la tubería de perforación como en la de revestimiento, por ello es necesario mantener un pH alcalino en el fluido de perforación el cual pueda mantener la corrosión en un nivel aceptable.

11. **Facilitar la cementación y el completamiento del pozo:** Debido a que el fluido de perforación es el que mantiene las condiciones del pozo al perforar es necesario que este cree una uniformidad optima dentro del pozo para que este se pueda cementar correctamente la tubería de revestimiento, durante la introducción de la tubería de revestimiento, el lodo debe permanecer fluido y debe minimizar el suabeo y pistoneo para que no existan perdidas de circulación. Cabe resaltar que el fluido de perforación debe tener un revoque fino y liso para una buena cementación.

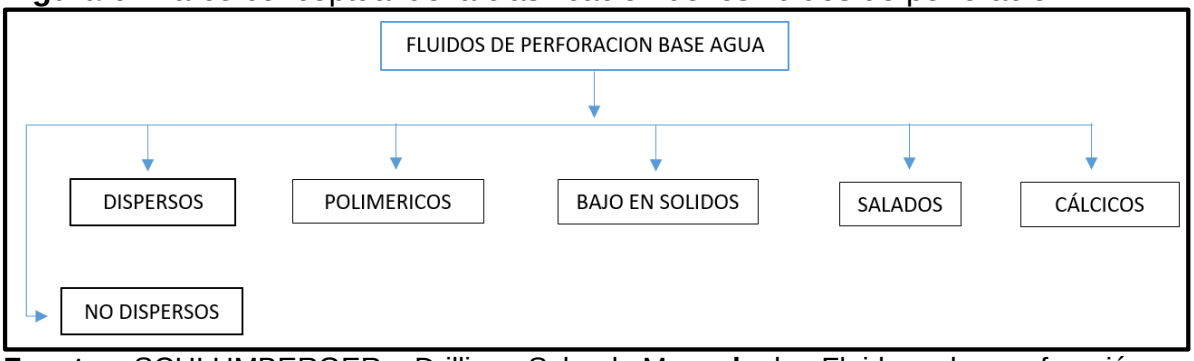
12. **Minimizar el impacto al medio ambiente:** A medida que la perforación avanza los fluidos de perforación se convierten en desechos y deben ser eliminados conforme a los reglamentos ambientales, ante el gran impacto que estos pueden causar es necesario hacer fluidos de perforación de bajo impacto ambiental para minimizar el impacto que se tiene.

2.3.1 Fluidos de perforación base agua. Estos fluidos de perforación se caracterizan por que su fase continua es agua, a la cual se le agregan sólidos inertes o reactivos. Los sólidos inertes se caracterizan porque no reaccionan con el agua y quedan suspendidos en el sistema, además este tipo de partículas no poseen carga eléctrica y son comprendidas por los sólidos de alta gravedad específica deseables como es el caso de la barita (material que sirve para darle densidad al fluido de perforación), ahora bien, en lo que respecta a los sólidos reactivos, estos reaccionan con el agua mezclándose en el sistema, generalmente suelen ser partículas de tamaño limo o arcillosas que alcanzan un tamaño coloidal, siendo las únicas que pueden formar revoques lisos, delgados, flexibles y de baja permeabilidad que facilitan el control de filtrado y del pozo en formaciones reactivas o presurizadas como es el caso de las lutitas. También incrementan las propiedades reológicas del lodo, mejorando su capacidad de limpieza y suspensión .25

[25] LEGUÍZAMO, Daniel. Sólidos en el fluido de perforación. En: Manual de entrenamiento básico para el sistema de control de sólidos. 1 Ed. Bogotá D.C. 2015. P.61

La **figura 6** muestra la clasificación de los fluidos de perforación base agua (WBM), así mismo se describe cada tipo de fluido expuesto en la figura 6 según el manual de fluidos de perforación de Schlumberger [26]

Figura 6. Marco conceptual de la clasificación de los fluidos de perforación.



Fuente: SCHLUMBERGER, Drilling School Manual de Fluidos de perforación y completación.

2.3.1.1 Fluidos dispersos. Estos fluidos contienen adelgazantes químicos, que actúan sobre los sólidos arcillosos perforados, reduciendo la dispersión de las arcillas, son muy usados a altas profundidades o en formaciones altamente problemáticas. Suelen estar compuestos por bentonita, solidos perforados y bajas concentraciones de adelgazantes dispersantes como lo son el lignosulfonato, lignito o taninos. No obstante, este fluido puede llevar a desestabilizar las lutitas ya que la capacidad de los agentes dispersantes, para deflocular y dispersar arcillas, puede causar daños en la formación reduciendo la permeabilidad de la zona de interés.

2.3.1.2 Fluidos no dispersos. Los fluidos no dispersos no hacen uso de adelgazantes químicos, y generalmente son lodos de bajo peso. Suelen ser utilizados para perforar pozos someros debido a que manejan bajas densidades y no soportan altas concentraciones salinas ni altas temperaturas. Se componen generalmente por agua dulce, bentonita e hidróxido de calcio (floculante de bentonita para aumentar la fuerza gel y punto cedente, ayudando a la limpieza del pozo). Se debe tener en cuenta que las cantidades requeridas de bentonita y cal dependen del punto de cedencia requerida. Dentro de los fluidos no dispersos se encuentra los lodos nativos o primarios y los lodos ligeramente tratados.

2.3.1.3 Fluidos poliméricos. Los fluidos poliméricos al igual que los fluidos no dispersos no contienen adelgazantes químicos, pero pueden contener iones inhibidores de lutitas.
Los polímeros utilizados en estos fluidos generalmente poseen largas cadenas con alto peso molecular, con el fin de encapsular los sólidos perforados y controlar el

[26] SCHULUMBERGER, Drilling school. Fluidos de perforación y completación

filtrado para prevenir dispersión, usualmente se utiliza PHPA – “Poli-Acrilato Parcialmente Hidrolizado”, CMC –“Carboxi-Metil-Celulosa” y PAC – “Celulosa Poli-Aniónica”. Los fluidos con polímeros son intolerantes a la contaminación por calcio y a altas temperaturas.

2.3.1.4 Fluidos bajo en sólidos. Estos fluidos están constituidos por fluidos base polimérica, se diseñan con el fin de dar una carga entre 6% al 10% del contenido de solidos por volumen; se caracterizan por su gran capacidad de acarreo y suspensión.

2.3.1.5 Fluidos salados. La característica principal de un lodo salado se debe a la saturación de cloruro de sodio en el agua, la cual debe ser mayor a 10000ppm, esta concentración de sal puede ser aportada propiamente del agua (agua salada), mediante adición en la superficie o bien sea por un aporte de las formaciones perforadas. Estos fluidos son recomendables cuando existen lutitas problemáticas, generan buena viscosidad y un alto filtrado. La base general de estos fluidos es la atapulguita o bentonita pre hidratada y los compuestos de almidón y carboxi-metil-celulosa (CMC) los cuales se utilizan para el control de pérdidas de fluido.

2.3.1.6 Fluidos cálcicos. Son fluidos altamente tratados con calcio en los cuales las arcillas base sodio son convertidas a arcillas base calcio mediante la adición de yeso o cal permitiendo altos contenidos de solidos arcillosos con bajas viscosidades, suelen ser muy usados para controlar lutitas quebradizas. Estos fluidos se pueden hacer a partir de fluidos nativos o ligeramente tratados.

2.4 PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

En la **tabla 7** se pueden observar las propiedades físicas y químicas del fluido de perforación, según el Instituto Americano del Petróleo (API):

Tabla 7. Propiedades Fisicoquímicas de los fluidos de perforación.

PROPIEDAD	DESCRIPCIÓN
Densidad o peso	Es la propiedad del fluido que tiene por función mantener en sitio los fluidos de la formación. La densidad es expresada en lb/gal y es uno de los factores de los cuales depende la presión hidrostática ejercida por el fluido a la formación, para evitar problemas como una arremetida del pozo.
Viscosidad de embudo	Es determinada con el embudo Marsh, y sirve para comparar la fluidez de un líquido con la del agua. La viscosidad de embudo generalmente no se toma en cuenta para el análisis riguroso de la tixotropía del fluido ya que carece de base científica al no brindar información cuantitativa acerca del fluido, por lo contrario tal vez puede ayudar de manera cualitativa a predecir que alguna contaminación en el fluido.

Tabla 7. (Continuación)

PROPIEDAD	DESCRIPCIÓN
Viscosidad Plástica (cP)	Esta viscosidad depende de la concentración, tamaño y forma de los sólidos presentes en el fluido de perforación, se suele controlar estos solidos mediante el sistema de control de sólidos, ya que este control es indispensable para mejorar el comportamiento reológico ayudando a obtener altas tasas de penetración. Una baja viscosidad plástica y un alto punto cedente permite una limpieza efectiva del hoyo.
Punto cedente ($Lb/100ft^2$)	Es una medida de la fuerza de atracción entre las partículas bajo condiciones dinámicas o de flujo. El punto cedente está relacionado con la capacidad de limpieza del fluido en condiciones dinámicas, generalmente se suele incrementar por la acción de los contaminantes solubles como el carbonato de calcio y los sólidos reactivos de la formación.
Resistencia o Fuerza de gel ($Lb/100ft^2$)	La resistencia es una medida de la atracción física y electroquímica bajo condiciones estáticas. Está relacionada con la capacidad de suspensión del fluido y se controla, en la misma forma, que el punto cedente puesto que la origina el mismo tipo de sólido reactivo. Esta fuerza debe ser lo suficientemente baja para: - Permitir el asentamiento de los sólidos en los tanques de superficie, principalmente en la trampa de arena. - Permitir buen rendimiento de las bombas y una adecuada velocidad de circulación. - Minimizar el efecto de succión cuando se saca la tubería. - Permitir el desprendimiento del gas incorporado al fluido, para facilitar el funcionamiento del desgasificador.
Filtrado API y HP-HT (Alta presión-Alta temperatura) (CC/30min)	El filtrado indica la cantidad relativa de líquido que se filtra a través del revoque hacia las formaciones permeables, cuando el fluido es sometido a una presión diferencial, esta propiedad es afectada por los siguientes factores: presión, dispersión, temperatura y tiempo. El filtrado API se mide bajo condiciones estáticas, tanto a condiciones de baja temperatura y presión, como a condiciones de alta temperatura y presión. Vale la pena recalcar que su control depende del tipo de formación a perforar.

Tabla 7. (Continuación)

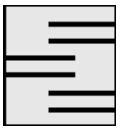
PROPIEDAD	DESCRIPCIÓN
PH	El PH indica si el lodo es ácido o básico, la mayoría de los fluidos base agua son alcalinos y trabajan con un rango de PH entre 7.5 a 11.5, se ha determinado que cuando el PH varia de 7.5 a 9.5, el fluido es de bajo PH y cuando varia de 9.5 a 11.5, es de alto PH.
% Arena	La arena es un sólido no reactivo indeseable de baja gravedad específica, es importante que el porcentaje de arena se mantenga en el mínimo posible para evitar daños en los equipos de perforación por abrasión.
% Sólidos y liquidos	El porcentaje de sólidos y líquidos se determina con una prueba de retorta. Los resultados obtenidos permiten conocer a través de un análisis de sólidos, el porcentaje de solidos de alta y baja gravedad especifica. En los fluidos base agua, se puede conocer el porcentaje de bentonita, arcilla de formación y solidos no reactivos de formación con ayuda de una prueba MBT.
Dureza (mg/L) Cloruros (mg/L)	Es causada por la cantidad de sales de calcio (el calcio por lo general es un contaminante en los fluidos base agua) y magnesio disuelta en el agua o en el filtrado del lodo. Es la cantidad de iones de cloro presentes en el filtrado del fluido de perforación.
Alcalinidad (mL H_2SO_4 N/50)	La alcalinidad de una solución está definida como la concentración de iones solubles en agua que puede neutralizar ácidos. Con los datos obtenidos en la prueba de alcalinidad se pueden estimar la concentración de iones OH^-, $CO3^=$ y $HCO3^-$ (iones hidroxilo, carbonato y bicarbonato respectivamente) .
MBT (Lb/bbl)	Es una medida de la concentración total de solidos arcillosos que contiene el fluido de perforación.

Fuente: Manual de fluidos de Perforación CIED PDVSA. 3p.

2.5 GENERALIDADES DE LAS LUTITAS

Las lutitas se pueden definir como rocas sedimentarias clásticas (las rocas sedimentarias clásticas se componen principalmente por partículas erosionadas en la tierra las cuales son trasportadas a otro lugar por medio de agua, viento o gravedad) formadas mediante los procesos de compactación y cementación estas se componen por minerales arcillosos , donde generalmente el material cementante es la sílice (SiO2), la cual hace que la roca sea más frágil, por lo general las lutitas son de estructura laminar y esta se determina de acuerdo al tipo de mineral arcilloso que posea[27]. A continuación, se muestra en la **tabla 8** el concepto básico de las arcillas y las lutitas.

Tabla 8. Generalidades de las Lutitas.

Tipo de roca	Abreviatura	Tamaño Granulometría	Símbolo	Descripción
Lutita y Arcillita	Sh CLst	< 4 micrones		Rocas formadas por la acumulación de minerales arcillosos y partículas de tamaño de limo, con un rango resistencia a la compresión entre: 4000-10000 PSI

Fuente: INSTITUTO AMERICANO DEL PETRÓLEO. Manual de Fluidos de Perforación. Dallas Texas. 2001. Pág. 16.6, Modificada por los Autores.

Los minerales arcillosos que componen la lutita se forman principalmente por silicatos y aluminatos hidratados de tamaño fino los cuales húmedos son plásticos y secos son duros y quebradizos dentro de los minerales arcillosos; la **tabla 9** muestra la descripción de los minerales arcillosos contenidos por las lutitas.

Tabla 9: Minerales arcillosos contenidos en las lutitas.

Mineral arcilloso	Descripción
Esméctica	La esméctica se compone de capas delgadas octaedrales de alúmina insertada entre dos capas tetra-édrales de sílica, el constituyente principal de la esméctica es la bentonita; este componente sódico es el que genera la hidratación e hinchamiento de este mineral. La Esméctica también se conoce como montmorillonita.

[27]INSTITUTO AMERICANO DEL PETRÓLEO. Manual de Fluidos de Perforación. Dallas Texas. 2001. Pág. 16.3

Tabla 9. (Continuación)

Mineral arcilloso	Descripción
Caolinita	Esta se compone por una hoja tetraédrica combinada con una di-octaédrica de aluminio, situando las hojas de tal forma que las cargas estén balaceadas, debido a que este mineral no es hidratable, la capacidad de intercambio catiónico se genera debido a la existencia de defectos reticulares y a la existencia de grupos funcionales capaces de disociar el hidrogeno, originado cargas negativas en las partículas
Clorita	La clorita consta de tres capas separadas por una capa de brucita, debido al fuerte enlace que poseen la clorita no se hincha.
Ilita	La ilita se genera debido al procesos de meteorización que sufren las micas, este mineral a diferencia de las micas poseen menos potasio y más agua en su composición. Ya que a que los enlaces son más débiles estas son más pequeñas y delgadas.

Fuente: INSTITUTO AMERICANO DEL PETRÓLEO. Manual de Fluidos de Perforación. Dallas Texas. 2001. Pág. 16.8, Modificada por los Autores.

Principalmente se debe tener en cuenta que la estructura varía dependiendo de la composición de la roca, es decir, si está compuesta por esméctica su configuración estructural será semejante a la de un sándwich ya que entre las capas de aluminosilicatos habrá presencia de agua; ahora bien si el mineral arcilloso e la ilita su estructura principal será similar a la de la esméctica a diferencia que este no contiene agua entre sus capas; en cuanto a la caolinita su estructura es similar a la ilita pero esta varia en su tamaño cristalino ya que este suele ser más grande, por último la estructura de la clorita es similar a la ilita con la diferencia que esta posee una capa adicional de magnesio u óxido de hierro.

A continuación, se muestra la **tabla 10** con el rango de adsorción de agua de cada uno de los minerales descritos anteriormente según la prueba de capacidad de intercambio catiónico (CEC), extraída del manual de fluidos de perforación del Instituto Americano del Petróleo, donde se evidencia que la esméctica tiene mayor capacidad de adsorción de agua seguida por la ilita, clorita y caolinita.

Tabla 10. Rango de hidratación de minerales arcillosos.

Arcilla	CEC (meq/100g)
Esmectita	80-150
Ilita	10-40
Clorita	10-40
Kaolinita	3-10

Fuente: Manual de fluidos de perforación, Instituto americano del petróleo Dallas Texas. Pág. 16.8. Modificada por los Autores.

En la **tabla 11**, se establecen algunas características intrínsecas generales de las lutitas relacionando la resistencia de la roca, es decir, si la lutita es clasificada como blanda (dúctil) o dura (frágil).

Tabla 11: Características generales de las lutitas.

Tipo de Roca	Subdivisión	Característica
Lutita	Blanda (Dúctil)	- Generalmente presente a niveles poco profundos. - Blanda y dúctil debido a una porosidad alta (15-60%) y un alto contenido de agua (25-70%). - Presión de fractura aproximadamente igual a la presión de inyección. - Textura dúctil permite que las fracturas de la formación se cierren recobrando su resistencia original. - Prueba de Azul de Metileno (MBT) 20-40 (meq/100g). - Arcillas esméctica + ilita. -Relacionada con pistoneo, Pérdida de circulación, socavamiento y empaquetamiento del pozo.
	Dura (Frágil)	- Generalmente presentes a mayores profundidades. - Dura y frágil debido a una porosidad baja (4-15%) y a un bajo contenido de agua (3-10 %). - Presión de fractura superior a la presión de inyección. - MBT 3-10 (meq/100g). - Arcillas ilita, caolinita y clorita. - Textura frágil impide que las fracturas de la formación se cierren. - Relacionada con empaquetamiento y puenteo del pozo.

Fuente: Manual de fluidos de perforación, Instituto Americano del Petróleo Dallas Texas. Pág. 16.7. Modificada por los Autores.

2.6 MECANISMOS CONVENCIONALES PARA INHIBICIÓN DE LUTITAS

Actualmente en el área de fluidos de perforación se suelen usar dos mecanismos de inhibición de lutitas en los fluidos de perforación, uno es mediante aditivos químicos y el otro es con aditivos mecánicos, según el Manual de fluidos de perforación del Instituto americano del petróleo de Dallas Texas se deben considerar ambos mecanismos para minimizar las interacciones del fluido de perforación con las lutitas para evitar su inestabilización[28]:

- Usar el mejor sistema iónico inhibido basándose en la mineralogía y la prueba de la lutita.
- Usar los valores de filtrado más bajos posibles.
- Usar un polímero encapsulador.
- Usar polímeros para aumentar la viscosidad del filtrado con el fin de reducir el mismo.
- Usar un aditivo líquido insoluble en el agua para facilitar la obturación de los micro-poros de la lutita.
- Usar un agente de taponamiento deformable como el asfalto o la gilsonita.
- Cambiar la densidad del fluido de perforación.
- Cambiar de un sistema de lodo base agua a un sistema de lodo base aceite.

Como se mencionó anteriormente existen una serie de aditivos que contribuyen a la inhibición y estabilización de las lutitas mediante un mecanismo mecánico con el fin de obturar y tener un efecto puenteante sobre las lutitas, los más representativos en la industria son:

- Asfalto o mezclas de asfalto sulfonado.
- Gilsonita.
- Polímeros encapsuladores como PHPA (Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada)
- Aceite y líquidos sintéticos no acuosos.

Los lodos base aceite y sintéticos son eficientes para la estabilización de pozos donde se perforan lutitas sensibles al agua ya que estos tipos de lodo humectan la formación expuesta con aceite impidiendo la interacción directa con el agua; adicionalmente estos lodos suelen acumular salmueras de cloruro de calcio para equilibrar la actividad química de la lutita con el fin de minimizar la transferencia de agua, ya que los iones cloruros interactúan con los cationes de la arcilla permitiendo observar un mecanismo de estabilización químico sobre las lutitas[29].

Los polímeros contribuyen a que se obtenga una baja filtración de fluido en las lutitas ya que aumentan la viscosidad del filtrado reduciendo el influjo del filtrado del lodo en la lutita contribuyendo a que presenten menos problemas en el pozo, también los polímeros suelen funcionar como inhibidores, encapsulando la lutita reduciendo la velocidad de interacción con el agua.

[28] Manual de fluidos de perforación, Instituto americano del petróleo Dallas Texas.16.20
[29] Manual de fluidos de perforación, Instituto americano del petróleo Dallas Texas.16.21

En la **tabla 12,** extraída de la compañía Baker Hughes se puede evidenciar los aditivos y mecanismos de estabilización de lutitas comúnmente usados.

Tabla 12. Mecanismos de inhibición de lutitas y tipo de fluido de perforación utilizado.

Categoría	Tipo de fluido	Mecanismo de estabilización	Aplicación
Electrolitos	Fluidos que utilizan cloruro de sodio, sistemas de potasio, fluidos de yeso y cal.	Proceso de intercambio catiónico, entre los iones del producto y los iones que posee la superficie de la estructura laminar de la lutita, Li^{+}, Na^{+},K^{+}, Mg^{++}, Ca^{++}, Al^{+++}	Lutitas hidratables, blandas, altamente dispersivas, lutitas con elevado contenido montmorillonita y altos porcentajes de estratos mixtos con tendencia al hinchamiento.
Polímeros	Fluidos que utilizan poliacrilamidas hidrolizadas (PHPA)	Encapsulación, mecanismo mecánico y adsorción de agua.	Lutitas blandas, bastante dispersivas, lutitas con alto contenido de esméctica e ilita y con estratos mixtos expandibles.
Asfaltos y gilsonitas	Fluidos que utilizan asfalto y gilsonita	Utiliza un mecanismo mecánico, taponando y sellando las micro fracturas, reduciendo la invasión de filtrado entre planos estratificados.	Lutitas medianamente duras, moderadamente dispersivas con tendencia a desmoronarse. Lutita con arcilla interestratificada, algunas veces con alto contenido de ilita.
Fluidos base aceite	Sistemas de fluidos que utilizan aceite (aceite mineral) en su fase continua.	Fase externa de aceite, actividad equilibrada de la fase de agua.	Lutitas sumamente dispersivas y fracturadas con alta tendencia desmoronarse. Lutitas duras quebradizas y endurecidas, con dispersión moderada y desmoronamiento grave.

Fuente: Manual de Baker Hughes INTEQ, Fluidos manual de ingeniería. Agosto 1998.Pagina 2-112- 2-113. Modificada por los autores.

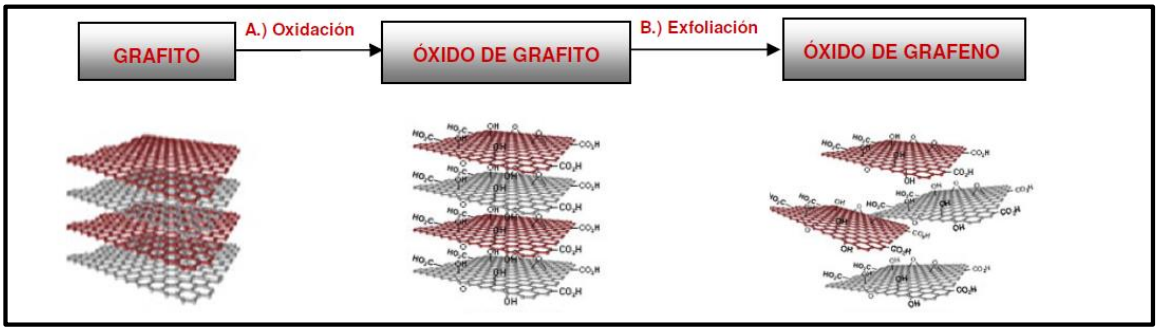
2.7 GENERALIDADES DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en ingles), el óxido de grafeno se define como un nano material que tiene una estructura similar a la del grafito, comprendido por monocapas de carbono a los que están unidos grupos funcionales y moléculas de carbono, hidrogeno, oxígeno, nitrógeno y azufre mediante la oxidación del grafito, las cuales no solo hacen que se expandan las capas intermedias de su estructura, sino también causan que las capas de espesor atómico sean hidrófilas[30].

El óxido de grafeno tiene dos importantes características, la primera de ellas, se refiere a su producción haciendo uso de grafito como materia prima y utilizando métodos químicos con un alto rendimiento financiero, la segunda, que es un nanomaterial[31] compatible con el agua, facilitándole formar coloides acuosos estables para facilitar el ensamblaje de estructuras microscópicas mediante procesos de solución sencilla y rentable económicamente.

Por lo tanto, el óxido de grafeno puede describirse como una distribución aleatoria de áreas oxidadas con grupos funcionales que contienen oxígeno combinados con regiones no oxidadas donde la mayoría de los átomos de carbono preservan grupos funcionales e hibridación sp2; la **Figura 7** muestra brevemente su proceso de obtención.

Figura 7. Obtención del óxido de grafeno.



Fuente: GARCÍA, Martínez Vanessa. Estudio de la estabilidad del Óxido de Grafeno con el tiempo. Trabajo final de master. España, Universidad de Oviedo. Departamento de la ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica.2013.10 p.

[30] CHANDRA, Sekhar. Applications of Graphene and Graphene oxide based nanomaterials. Oxford: Elsevier.2015. 39 p. ISBN 978-0-323-37521-4.
[31] CHANDRA, Sekhar. Applications of Graphene and Graphene oxide based nanomaterials. Oxford: Elsevier.2015. 39 -40 p. ISBN 978-0-323-37521-4.

La técnica química más utilizada para la oxidación del grafito se desarrolló por Hummers y Offeman[32], la cual consiste en emplear agentes oxidantes en un medio ácido; básicamente se busca hacer reaccionar el grafito con una mezcla de agua, permanganato de potasio ($KMnO_4$), nitrato de sodio ($NaNO_3$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Actualmente los métodos empleados se basan en la técnica planteada por Hummers y Offeman con algunas variaciones en cuanto a la cantidad de permanganato de potasio y el medio acido utilizado; esto con el fin de lograr un mayor grado de oxidación del grafito, y reducir las emisiones de gases tóxicos.
Se debe tener en cuenta que el método de oxidación utilizado tiene gran influencia en la característica estructural tanto del óxido de grafito como el del óxido de grafeno.

Posteriormente se realiza la exfoliación de óxido de grafito por medio de un disolvente orgánicos , ultrasonidos de agua o agitación mecánica con el fin de separar (des-laminar) las capas/laminas obtenidas por la oxidación; esto se debe a que el óxido de grafito es higroscópico (Capacidad de absorber humedad del medio circundante) e hidrofÍlico (afinidad con el agua) debido a los grupos de hidroxilo, epoxi y carboxilo por que las moléculas de agua absorbidas tienden a acumularse entre las láminas, aumentando la función de humedad y la distancia inter-laminar disminuyendo así la fuerzas de Van der Waals, logrando separar las láminas de óxido de grafito para obtener el óxido de grafeno.
Los procedimientos reportados evaluados por diferentes autores para la obtención del óxido de grafeno se encuentran expuestos en el **Anexo B.**

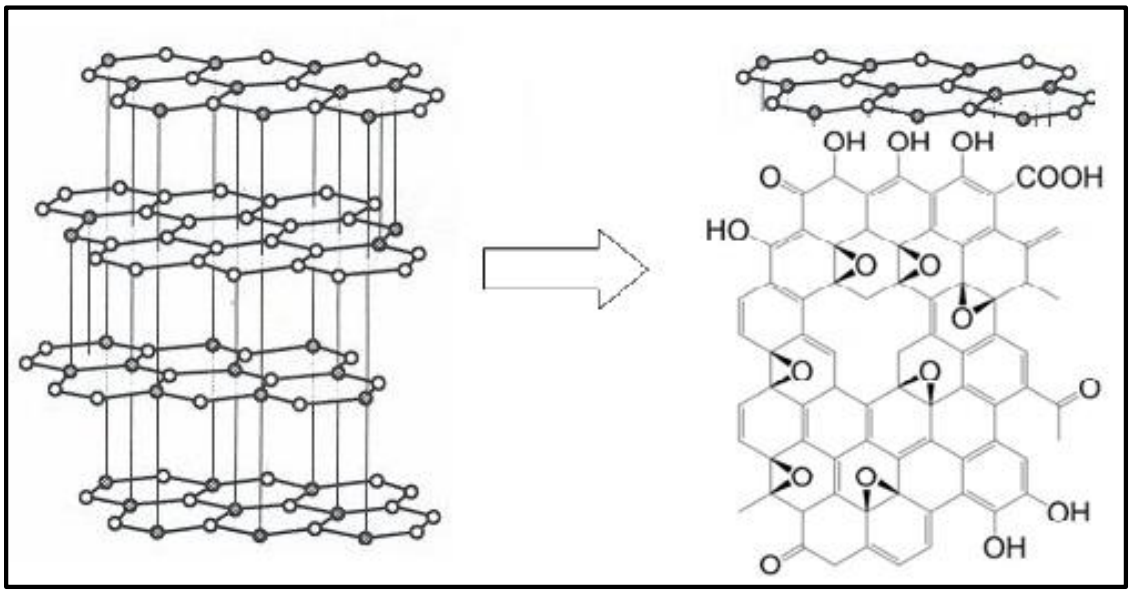
Las nano-partículas de óxido de grafeno (GO), poseen propiedades muy importantes, las cuales hacen que soporten condiciones de temperatura y presión elevadas sin sufrir alguna alteración significativa en su estructura; algunas de ellas son mencionadas a continuación[33] [34]:

- Poseen flexibilidad (alrededor del 10% del tamaño normal) sin perder su tamaño original.
- Capas delgadas y resistentes.
- Material hidrofÍlico.
- Apariencia física es en polvo liviano.
- Color: gris, negro, café (el color va a depender del tiempo de almacenamiento y de la presencia o ausencia de luz en su acumulación).
- Material inodoro.
- Material con alta conductividad térmica y eléctrica.

[32] Offeman Richard E and Hummers William S. (20 de marzo de 1958) Obtenido de Journal of the American chemical society Fuente http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017
[33] GARCÍA Martinez Vanessa. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. Trabajo fin de master. España, Universidad de Oviedo. Departamento de la ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica.
[34] LÓPEZ, I. HERNÁNDEZ, R. PALACIOS, B. JIMÉNEZ, A. YEE, I. y AGUILAR L. Síntesis y caracterización del grafeno, a partir del método de Hummers y reducción térmica con ácido ascórbico. Mexico.2003.

La estructura molecular del óxido de grafeno está definida por un arreglo hexagonal que posee una serie de grupos funcionales tales como hidroxilos (OH-), epóxidos y carboxilos (COOH), a causa de la oxidación hecha para su obtención, cuyo objetivo es debilitar las fuerzas intermoleculares (Fuerzas de Van der Waals) que unen cada capa hexagonal que posee el grafito, para luego realizar un proceso de exfoliación, es decir que el óxido de grafeno es tan solo una capa de todas las que posee la estructura del óxido de grafito, para lograr un mejor entendimiento de lo dicho anteriormente en la **Figura 8,** se puede evidenciar las estructuras moleculares del Grafito y del Óxido de Grafeno respectivamente.

Figura 8. Estructura molecular del grafito y del óxido de grafeno.



Fuente: Hoelscher, K. Young, S. Friedheim, J. De Stefano, G. Aplicación de nanotecnología en los fluidos de perforación, MI SWACO OMC-2013-105. Ravenna, Italia 2013. Modificada por los autores.

2.8 MECANISMO DE INHIBICIÓN DEL OXIDO DE GRAFENO SOBRE LAS LUTITAS

El mecanismo de inhibición de las nano-partículas de óxido de grafeno sobre las lutita se enfoca en un sellado mecánico sobre la lutita aprovechando sus propiedades fisicoquímicas y su tamaño nano-métrico, para lograr que durante la perforación se minimice la interacción roca-fluido entre el agua fresca de un WBM (Lodo base Agua) y la lutita, ya que en el momento de que el agua invada la roca ésta puede interactuar con algunos minerales arcillosos de la lutita como la esméctica y causar problemas de inestabilidad en el pozo como los son: hinchamiento, dispersión y fracturamiento de la roca.

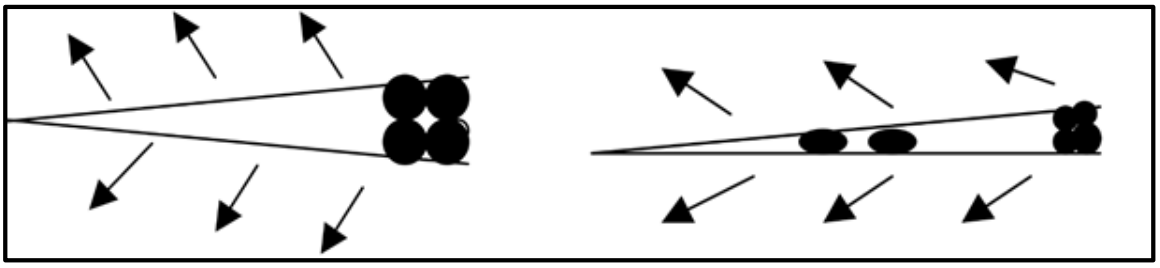
Por tal motivo el objetivo principal de una inhibicion mecánica con nano-partículas de Óxido de Grafeno es reducir y aislar significativamente o completamente la invasión de agua hacia las lutitas por medio de un sellado o taponamiento de los micro-poros y de las micro-fracturas presente en las lutitas con el fin de evitar su inestabilidad.

Sellado de micro-fracturas: Antes de ser perforada una lutita las micro-fracturas presentes en las mismas están en su mayoría de veces cerradas al encontrarse bajo una alta presión de confinamiento, pero en el momento de una perforación hay un diferencial de presión entre la formación y el fluido de perforación, por tal motivo la importancia de trabajar en Balance o en Over-Balance donde la presión hidrostática que ejerce el fluido es aproximadamente igual o levemente mayor a la presión ejercida por la formación.[35]

Este hecho durante la perforación causa que se presente conductividad en las micro-fracturas, y al no ser bloqueada dicha conductividad el fluido de perforación estará direccionado a lo largo de la micro-fractura invadiendo rápidamente la formación, donde luego el efecto que generaba la columna hidrostática del fluido de perforación rápidamente desparece hasta llegar a una alta presión de colapso trayendo consigo inestabilidad en el pozo.[36]

Por lo dicho anteriormente anterior, las nano-partículas de Óxido de grafeno pretenden funcionar como material sellante, el cual pueda taponar la boca de las micro-fracturas aprovechando su estabilidad y elasticidad al momento de que haya una liberación de presión al instante de parar el bombeo del fluido de perforación donde las micro-fracturas tienden nuevamente a disminuir su tamaño. En la **figura 9** se da claridad al sellado de micro-fracturas cuando hay una reducción en el tamaño de la fractura por liberación de presión y el OG se acomoda eficientemente a dichas fracturas debido a sus propiedades elásticas.[37]

Figura 9. Mecanismo de inhibición de las nano-partículas en las micro-fracturas.



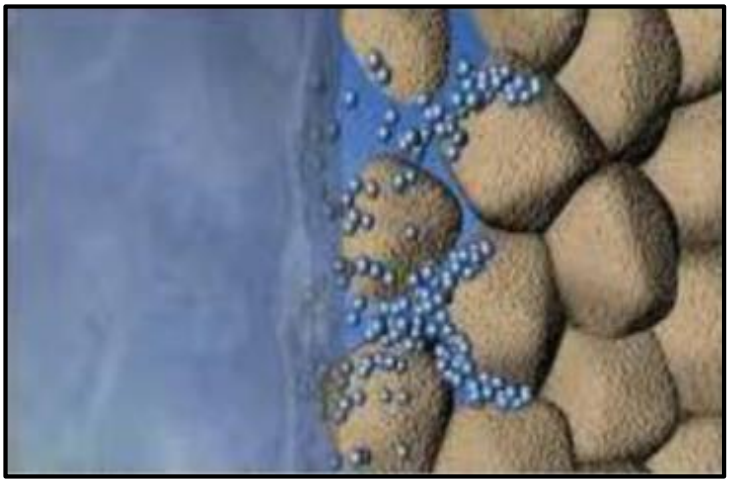
Fuente: GOUD, M. GIVI, J. Drilling fluid additives and engineering to improve formation integrity. Mumbai, India. MI-SWACO. 2006.SPE/IADC 104002.

[35] Taraghikhah, S. Mohammadi, M. y Nowtaraki, K. Multifunctional nanoadditive in wáter based drilling fluid for improving shale stability, Doha- Qatar.2015. IPTC 18323- MS.
[36] Ibíd.
[37] GOUD, M. GIVI, J. Drilling fluid additives and engineering to improve formation integrity. Mumbai, India. MI-SWACO. 2006.SPE/IADC 104002.

Por otro lado, la cantidad de filtrado de fluido en una seccion de lutita es muy bajo en comparacion con las secciones de arena bajo un mismo diferencial de presion, por lo que el revoque tiene mayor dificultad para formarse sobre una seccion de lutita ya que requiere de la union y el sellado entre la garganta de poro y las particulas del fluido de perforacion lo que con los fluidos convencionales de perforacion no se logra, al porseer particulas mas grandes que el tamaño de la graganta de poro de una lutita.[38]

De acuerdo a lo dicho anteriormente, teóricamente las nano-partículas de Óxido de Grafeno pueden reducir significativamente la invasion de fluido y mantener el pozo estable, ya que gracias a su tamaño nano-metrico estas particulas son lo suficientemente pequeñas para penetrar y sellar la micro-garganta de poro y las micro-fracturas de las lutitas, lo cual le permite construir un revoque interno que brinde como resultado la reduccion de invasion de filtrado dentro de la lutita. A continuación, se muestra en la **figura 10** el mecanismo de inhibición del Fluido de Perforación con nano-partículas como inhibidor de Lutitas.

Figura 10. Mecanismo de inhibición de las nano-partículas en la formación.



Fuente: S. Taraghikhah M. Kalhor Mohammadi, K. Tahmasbi Nowtaraki Multifunctional nanoadditive in wáter based drilling fluid for improving shale stability, Doha- Qatar.2015. IPTC 18323- MS.

[38] Taraghikhah, S. Mohammadi, M. y Nowtaraki, K. Multifunctional nanoadditive in wáter based drilling fluid for improving shale stability, Doha- Qatar.2015. IPTC 18323- MS.

3. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

El tipo de investigación en este proyecto es de tipo experimental debido a que se evaluó el comportamiento de las nano-partículas de óxido de grafeno sintetizadas y comerciales como aditivo en un fluido de perforación base agua, para la inhibición de lutitas mediante las pruebas de laboratorio recomendadas por la norma API RP 13B-1, además se determinó el comportamiento que tienen estas en las propiedades reológicas y químicas del fluido.

En este capítulo el diseño de la investigación está dividido en tres etapas:

3.1 ETAPA 1: SELECCIÓN DE LA UNIDAD DE ESTUDIO Y NANO-PARTÍCULA

En esta etapa se realizó la determinación de las unidades litológicas de estudio y aplicación, además se seleccionó la nano-partícula a utilizar como aditivo en el fluido de perforación.

3.1.1 Determinación de la unidad litológica. Las unidades litológicas seleccionadas corresponden a lutitas inestables E3 y E4 presentes en la formación Carbonera; ya que geológicamente estas rocas tienen la tendencia a astillarse debido a la interacción de las micro-fracturas presentes en la roca con el fluido de perforación provocando su inestabilidad mecánica(colapso por trasmisión de presión,) y química (hidratación-hinchamiento) alterando la estabilidad del pozo, donde se hace necesario controlar los niveles de filtrado en valores bajos durante la perforación de las lutitas E3 y E4.[39]

3.1.2 Selección de la nano-partícula. La nanopartícula seleccionada como material sellante es el óxido de grafeno. Selección basada en una investigación realizada por la Asociación Internacional de Contratistas de Perforación (IADC por sus siglas en inglés), la cual plantea que esta nanopartícula actúa como material sellante y adicionalmente contribuye al mejoramiento de las propiedades reológicas, luego de ser adicionado en el fluido de perforación incrementando su viscosidad[40], (si así lo requiere la operación), finalmente la investigación ha sido validada por MI-SWACO[41.]

Entre los resultados obtenidos en dicha investigación se puede resaltar una mejora con respecto al filtrado API, el cual se puede evidenciar en la **tabla 13.**

[39] Gonzalo, Luis Fernando, Halliburton Energy Services, Programa de fluidos de perforación pozo Castilla Ecopetrol S.A.19 p. Modificada por los Autores.
[40] GOUD, M. GIVI, J. Drilling fluid additives and engineering to improve formation integrity. Mumbai, India. MI-SWACO. 2006.SPE/IADC 104002.
[41] HOELSCHER, K. YOUNG, S. FRIEDHEIM, J. Y DE STEFANO, G. Nanotecchnology Application in Drilling Fluids. Ravenna, Italia. M-I SWACO.2013. OMC 2013-105

Tabla 13. Resultado filtrado API

	Fluido base	**Fluido base+ Óxido de Grafeno (1.5 lb/bbl)**
Propiedad	Valor	Valor
Filtrado API	23.6 mL/30 min	16.8 mL/30 min

Fuente: HOELSCHER, K. YOUNG, S. FRIEDHEIM, J. Y DE STEFANO, G. Nanotecchnology Application in Drilling Fluids. Ravenna, Italia. M-I SWACO.2013. OMC 2013-105

La **tabla 13** refleja un mejor desempeño en el filtrado API del fluido con oxido de grafeno en comparación con el fluido base convencional.

Como se mencionó en el capítulo 2, a pesar de que el óxido de grafeno posee una alta resistencia, este cuenta con propiedades elásticas que le permiten cambiar su morfología, permitiéndole entrar fácilmente en los contornos de las fracturas y formación, favoreciendo su mecanismo de inhibición mecánico.

3.2 ETAPA2: SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO COMERCIAL Y SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO GRAFENO A PARTIR DEL GRAFITO

Para la realización de este proyecto y teniendo en cuenta las propiedades que presenta el óxido de grafeno como aditivo en la estabilidad de lutitas, se evaluó el óxido de grafeno comercial (HX-1) y el sintetizado (HXS-1) mediante el método de Hummers (ver **Anexo B**), con el fin de evaluar costos y su comportamiento en el fluido de perforación.

Óxido de grafeno comercial:

Para la selección del HX-1 (óxido de grafeno comercial) se tuvo en cuenta los siguientes parámetros:

- **Presentación:** el producto se presenta comercialmente en solución o en polvo. Para la realización de este trabajo se escogió la presentación en polvo, debido a que presenta las siguientes ventajas con respecto al de solución:

  El óxido de grafeno en polvo presenta mayor facilidad en los cálculos para la adición del producto en el fluido de perforación, debido a que si se tiene el óxido de grafeno diluido es necesario tener en cuenta el contenido de agua que este posee en el momento de formular un fluido de perforación, adicionalmente el óxido de grafeno en polvo permite un mejor control y manejo del producto en laboratorio y campo ya que su cuantificación es más sencilla.

- **Pureza**: hace referencia al producto que contenga el más bajo contenido de contaminantes y el más alto contenido de carbón y oxígeno. La **tabla 14** muestra

la composición en peso de cada elemento que posee el HX-1 y la ficha técnica se encuentra en el **Anexo C**.

Tabla 14. Composición química del HX-1

Elemento químico	HX-1 % en peso
Carbón (C)	77.5
Oxigeno (O)	16
Sulfuro (S)	0.4
Hidrogeno (H)	1.2
Nitrógeno (N)	4.9

- **Costo**: El costo al cual se adquirió el HX-1 fue de 110 USD por 200 g, siendo el más bajo del mercado y el que mejor se ajustó a los parámetros de calidad, pureza y costo.

3.2.1 Síntesis del HXS-1. La síntesis del óxido de grafeno, se realizó mediante la metodología propuesta por Hummers, utilizando como materia prima base grafito nacional. El procedimiento resumido se puede ver en la **figura 11**, para más información acerca de la metodología del proceso de síntesis del HXS-1 ver en el **Anexo B.**

Figura 11. Procedimiento de síntesis HXS-1.

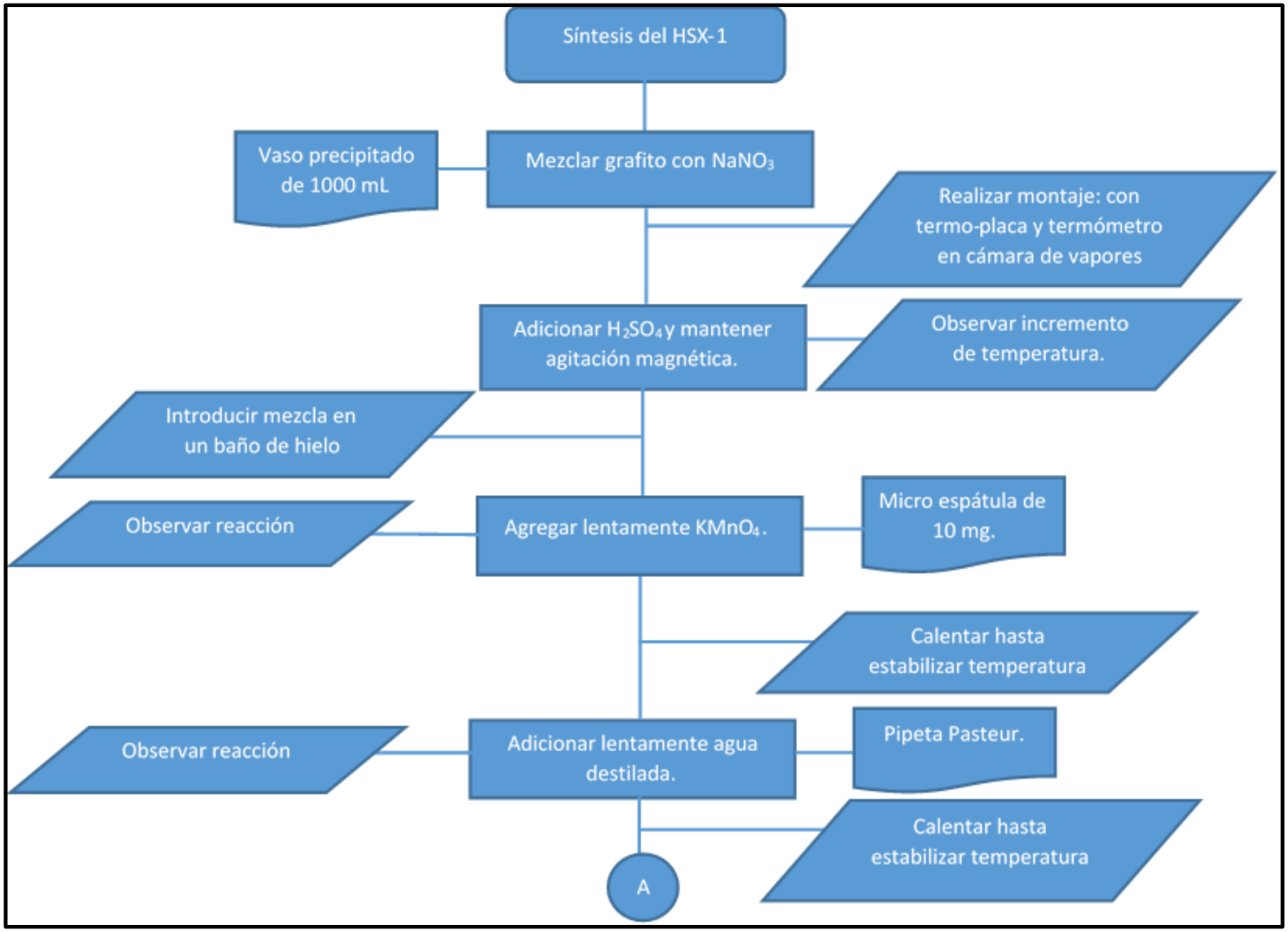


Figura 11. (Continuación)

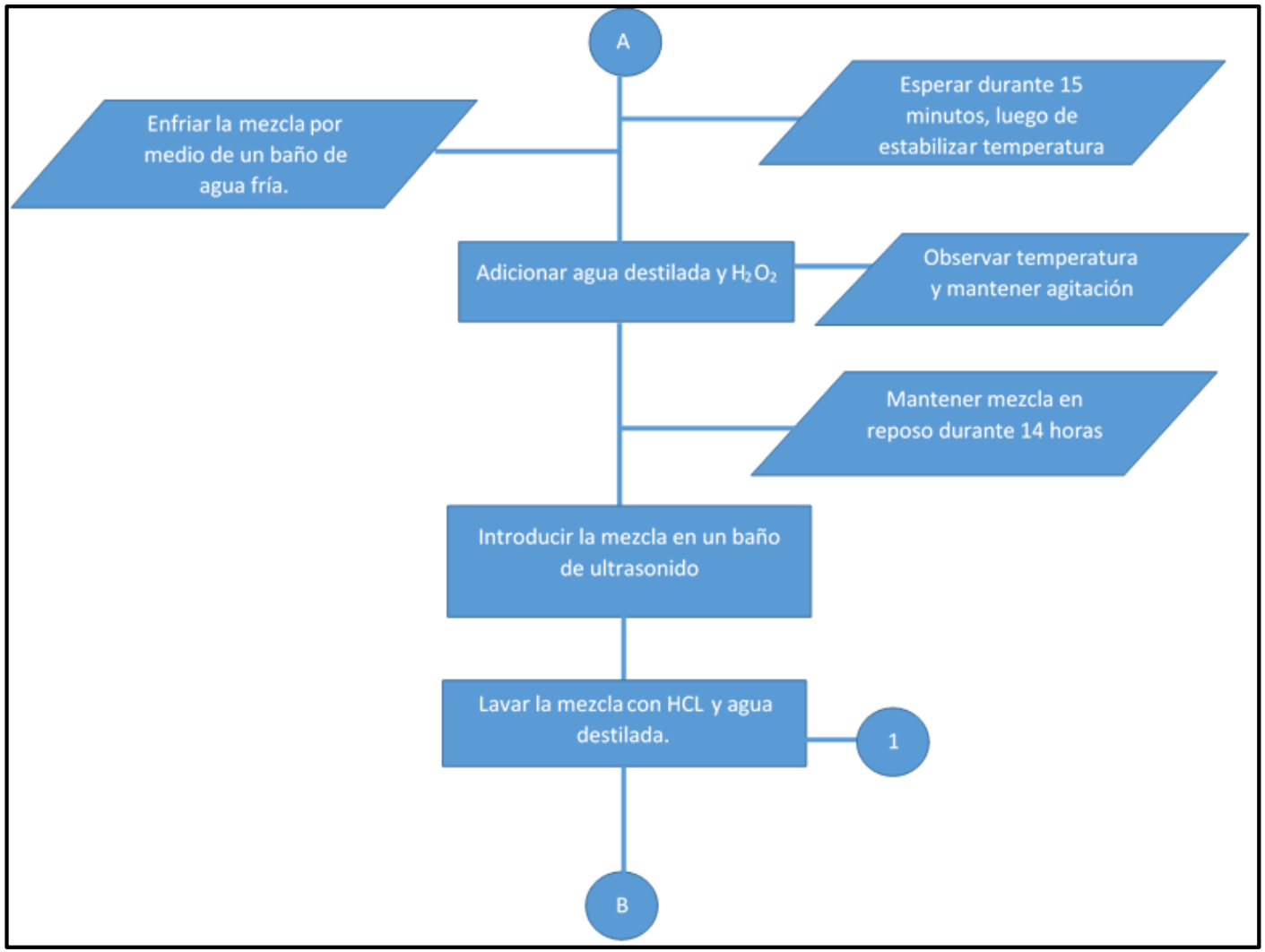
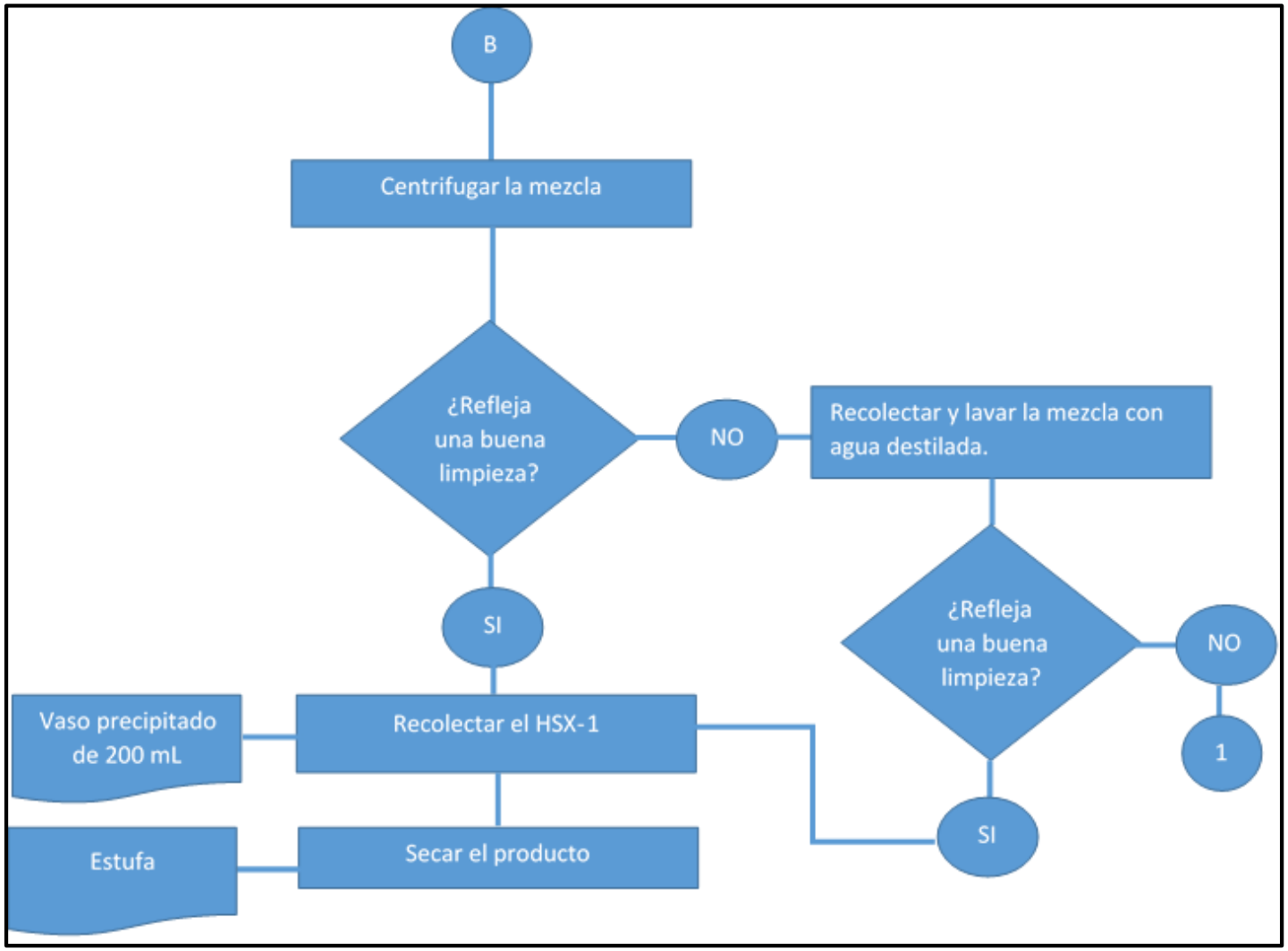


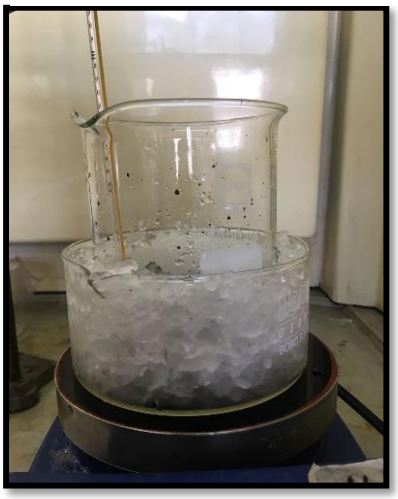
Figura 11. (Continuación)



El proceso, observaciones y montaje llevado a cabo en la síntesis del HXS-1 se describe en detalle a continuación; vale la pena resaltar que el procedimiento fue realizado repetidamente hasta obtener un total de 60 g del nanomaterial HXS-1.

En un vaso precipitado se mezclaron 3g de grafito y 1.5g de $NaNO_3$; a los cuales se les adicionaron 69mL de H_2SO_4 por medio de una pipeta de 5mL, bajo agitación magnética; la adición mostró una reacción exotérmica de 20°C a 40°C.
Posteriormente se realizó un montaje de enfriamiento por medio de un baño de hielo para disminuir temperatura a 20°C el cual se muestra en la **figura 12**.

Figura 12.Enfriamiento con baño de hielo.

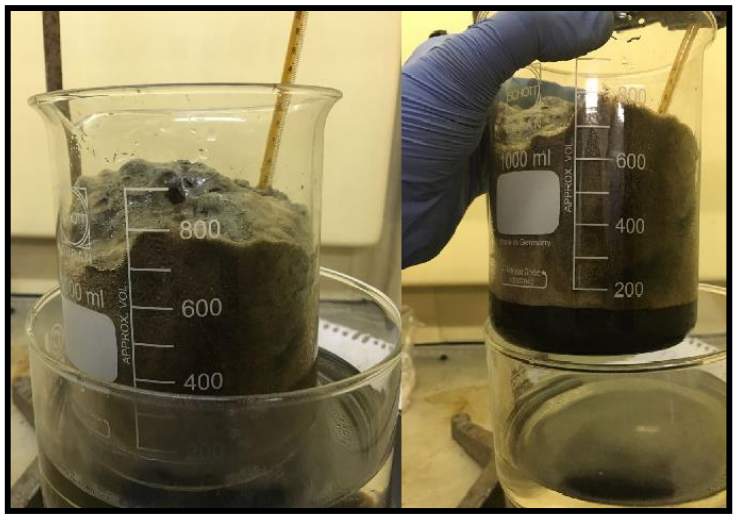


Una vez la temperatura disminuyó, se procedió a adicionar 9g de $KMnO_4$ mediante una micro-espátula y bajo agitación magnética, en la **figura 13** se puede ver reflejada la reacción, evidenciada en una liberación de vapor de color rosado; este proceso se debe realizar lentamente debido a la reacción exotérmica que se genera al incrementar la temperatura de 20°C a 30°C.

Figura 13. Reacción al $KMnO_4$.

Luego, la mezcla se calentó hasta alcanzar una temperatura de estabilización de aproximadamente 30°C a 40°C; una vez estabilizada la temperatura se empezó con la adición de 138 mL de agua destilada agregándola lentamente por medio de una pipeta Pasteur, manteniendo agitación magnética. Al momento de adicionar 1.5 mL de agua se evidenció una reacción exotérmica de 40°C, la cual iba incrementado a medida que se realizaba la adición hasta llegar a 80°C, cuando aproximadamente el 30% del agua fue añadida; a partir de este punto la temperatura empezó a descender con cada adición llegando a 50°C al adicionar la totalidad del volumen de agua, observando una formación de 2 fases en la mezcla (líquido y espuma con apariencia de color marrón) mostrada en la **figura 14.**

Figura 14. Formación de 2 fases.



Para disolver la espuma producida por el proceso anterior se incrementó la temperatura de la mezcla externamente, por medio de una termo-placa hasta alcanzar una temperatura de estabilización de 84°C (la cual debe mantenerse durante 15 minutos), transcurridos los 15 minutos se realizó un enfriamiento por medio de un baño de agua fría durante 10 minutos, la cual generó una reducción de temperatura a 35°C; la reducción de espuma se puede ver en la **figura 15.**

Luego se adicionaron 420 mL de agua destilada y 3mL de H_2O_2 de manera instantánea, observando una disminución de temperatura a 30°C. La **figura 16** muestra el proceso anteriormente descrito.

Figura 15. Disminución de espuma

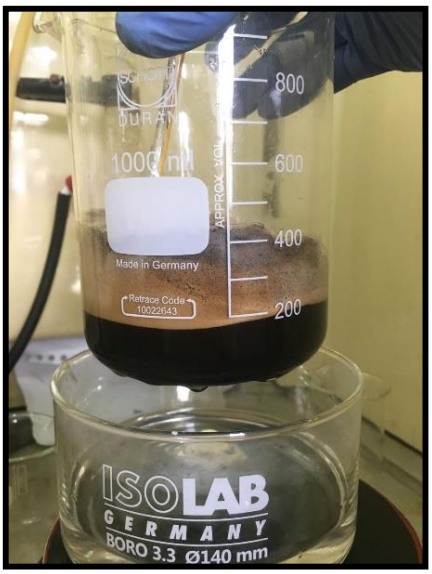


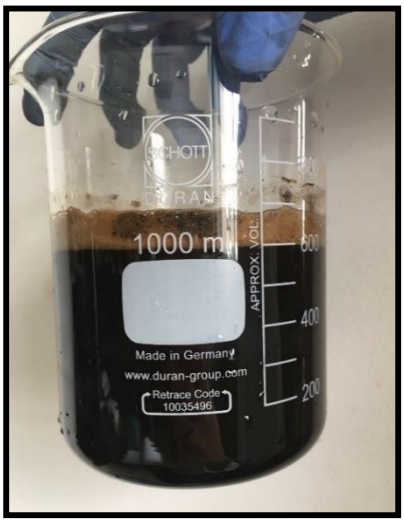
Figura 16. Adición de agua destilada y H_2O_2.

La mezcla se dejó en reposo durante 14 horas observando decantación en la mezcla, como se ve reflejado en la **figura 17.**

Figura 17.Decantación en la mezcla.

La mezcla se introdujo en un baño ultrasonido durante 30 minutos, con el fin de exfoliar y homogenizar la misma. La homogenización de la mezcla se puede ver en la **figura 18.**

Figura 18.Mezcla luego de baño ultrasonido.



La mezcla se lavó con 50 mL de HCL y 50 mL de agua destilada, los cuales se añadieron de manera instantánea bajo agitación magnética; posterior a esto, la mezcla se sometió a centrifugación durante 30 minutos. Al finalizar el centrifugado no se evidencio una buena limpieza, como lo muestra la **figura 19**, por lo cual se hizo necesario realizar un segundo lavado con 200 mL de agua destilada para un posterior centrifugado durante 30 minutos.

La **figura 20** muestra la limpieza aceptable para proceder a recolectar el producto final. Cabe resaltar que, si el segundo lavado realizado no refleja una buena limpieza, se requiere hacer un tercer lavado con 50mL de agua destilada y 50 mL de HCL.

Figura 19.Primer lavado.

Figura 20.Segundo lavado.

Finalmente, se procedió a desechar el sobrenadante resultante del centrifugado para recolectar el HXS-1 final y someterlo a secado a 50 °C en una estufa, hasta que su apariencia final sea un polvo fino.

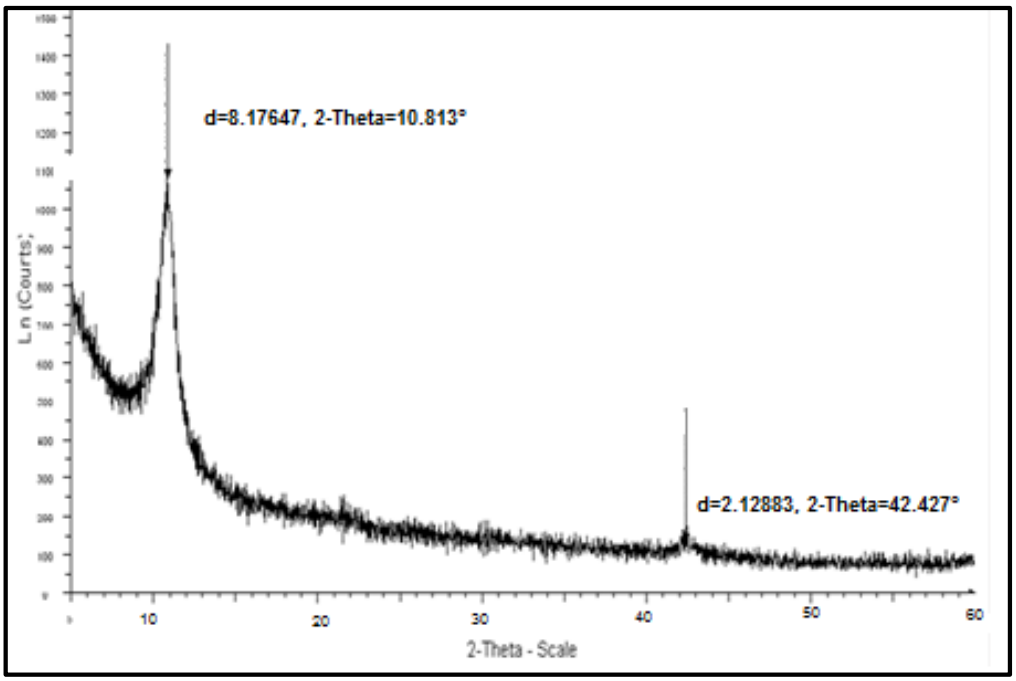
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

La caracterización del óxido de grafeno sintetizado y comercial, se realizó por medio de técnicas experimentales que permiten analizar su morfología y composición química. Las técnicas usadas en esta investigación están descritas a continuación:

3.3.1 Difracción de rayos X (XRD). Esta técnica es usada para identificar la estructura cristalina del óxido de grafeno, proveniente de su base grafítica, estimación de tamaños de partículas nano-métricas o la distancia inter laminar en una muestra de grafeno[42].

En la **figura 21**, se observa el difractograma reportado del óxido de grafeno, en el cual se representa el pico principal en 2θ=10,813°. El pico característico del grafito se encuentra en 2θ=26°, por ende, al tener el pico en 2θ=10.813° refleja la oxidación total del grafito.

Figura 21. XRD reportado del óxido de grafeno.



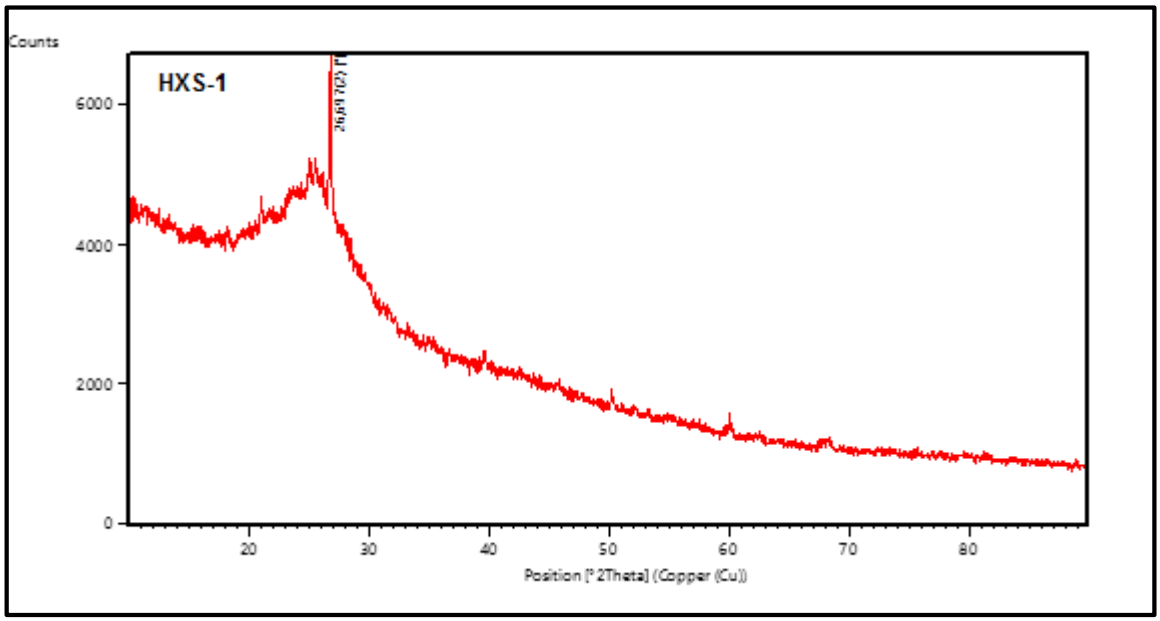
Fuente: Paulchamy, B. Arthi, G. y Lignesh, B. A simple approach to stepwise synthesis of Graphene oxide nanomaterial. India.J Nanomed Nanotechnol.,2015. ISSN: 2157-7439 JNMNT

[42] AGUIRRE, Francisco. Síntesis y caracterización de capas conductoras de Grafeno. Trabajo final de Master Interuniversitario en nuevos materiales. Cantabria. Universidad de Cantabria. 2015.6 p

El difractograma obtenido para el nanomaterial HXS-1 se muestra en la **figura 22**, en la cual se puede observar que el pico predominante se encuentra en 2θ=26.697°, representando el pico característico de la estructura del grafito, a su vez se puede observar un desorden estructural similar al que presenta el espectro reportado reflejado en las vibraciones que presenta el espectro.

El no tener el pico característico del óxido de grafeno ubicado en una posición 2θ cercano al reportado, significa que no hubo una buena separación de las capas del óxido de grafito, es decir, que el proceso de exfoliación no fue el adecuado.

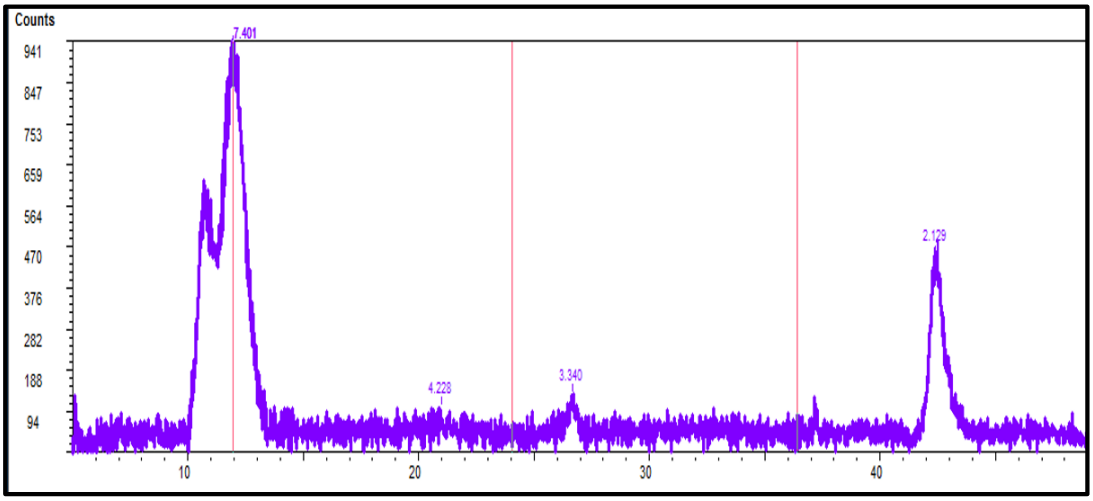
Figura 22. XRD HXS-1



Fuente: REPORTE DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA.

La **Figura 23** muestra el difractograma obtenido por el proveedor del nanomaterial, en donde se evidencia una aproximación al pico característico del óxido de grafeno según el espectro reportado, al estar ubicado en 2θ=12° y el reportado en 2θ=10,813°. Por otro lado, también se evidencia el desorden en la estructura del material reflejado en las vibraciones que presenta el espectro.

Figura 23. XRD HX-1.



Fuente: Technical Data Sheet United Nanotech Innovations LTD.

El equipo utilizado para la aplicación de esta técnica de caracterización de materiales se puede observar en la **figura 24**, las especificaciones técnicas del equipo a las cuales fueron realizadas las pruebas se muestran en la **tabla 15**.

Tabla 15. Especificaciones y configuraciones técnicas del equipo XRD.

Foco				**Tubo de rayos x**			
Tipo de foco	**Longitud (mm)**	**Espesor (mm)**	**Ángulo de partida (°)**	**Nombre**	**Material del ánodo**	**Voltaje (kV)**	**Corriente (mA)**
lineal	12	0.4	6°	PW3373/00CuLFFDK 332001	Cu	45	40
Radio de haz de incidencia (mm)				240			

Figura 24. Equipo de difracción de rayos X.

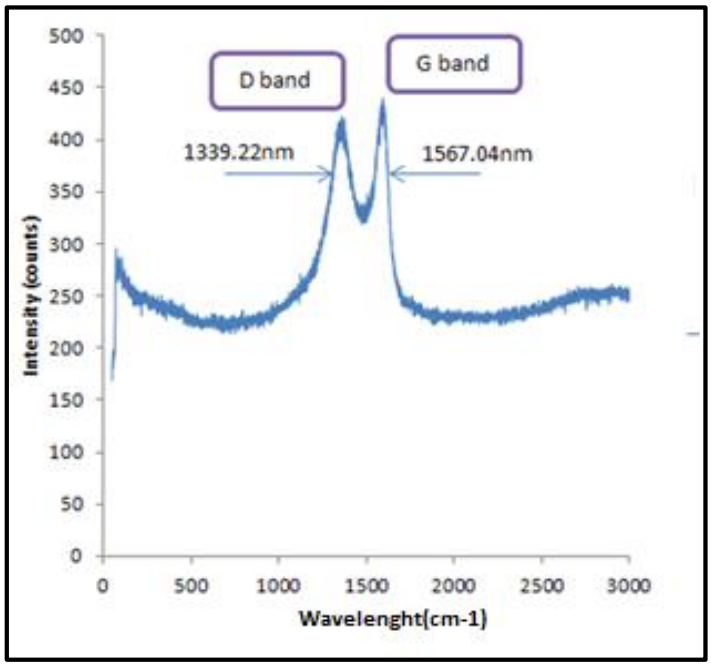
3.4 ESPECTROMETRÍA RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización no destructiva útil para estudiar las propiedades estructurales de los materiales grafíticos. El análisis se basa en determinar la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Arrojando como resultado dos bandas principales las cuales muestran la estructura ordenada del Grafeno denominadas como banda G(se asocia con los carbonos grafiticos), banda D (banda de defecto).[43]

El objetivo de esta técnica de caracterización se basa en identificar dos picos principales y característicos del óxido de grafeno, según la literatura e investigaciones estos picos son conocidos como banda D y banda G, cuyos valores siempre se presentan alrededor de los 1300 y 1500 cm-1 respectivamente. La **figura 25** refleja el espectro reportado del óxido de grafeno e identifica las bandas mencionadas anteriormente.

[43] DUARTE, Luis Alejandro. Funcionalización del polímero conductor P_3HT con Óxido de Grafeno u Óxido de Grafeno reducido para su evaluación como capa activa en las celdas solares orgánicas. Trabajo de Investigación presentado para optar el grado de Magister en Química. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia.2015. 13 p

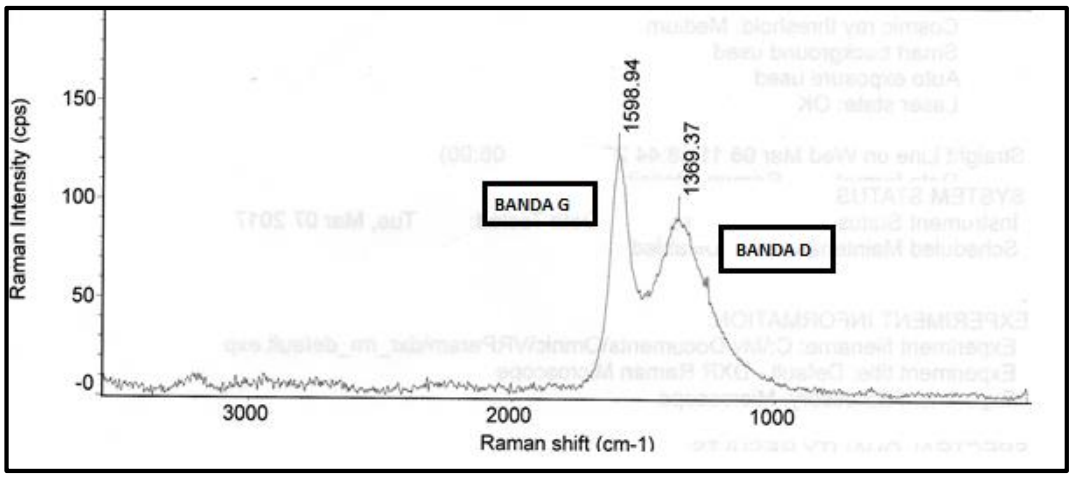
Figura 25. Espectro Raman reportado del óxido de grafeno.



Fuente: Paulchamy, B. Arthi, G. y Lignesh, B. A simple approach to stepwise synthesis of Graphene oxide nanomaterial. India.J Nanomed Nanotechnol.,2015. ISSN: 2157-7439 JNMNT.

Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, en la **figura 26** se muestra el espectro raman correspondiente al nanomaterial HXS-1 y se identifican las bandas que caracterizan al nanomaterial según el espectro reportado.

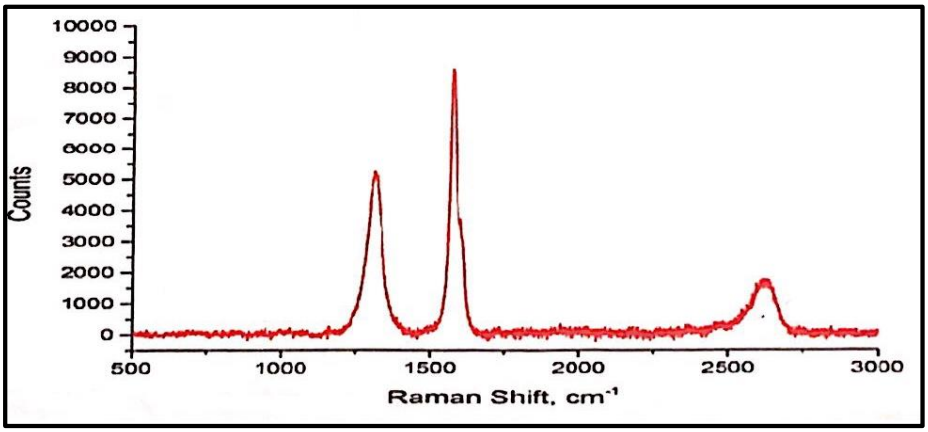
Figura 26. Espectro Raman para el nanomaterial HXS-1.



Fuente: REPORTE DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA.

Por otro lado, el nanomaterial HX-1 comercial también fue sometido a esta técnica de caracterización con el fin de corroborar el espectro presentado por el proveedor en la ficha técnica, el cual, se muestra en la **figura 27**. (La ficha técnica del HX-1 comercial se puede ver en detalle en el **Anexo C**).

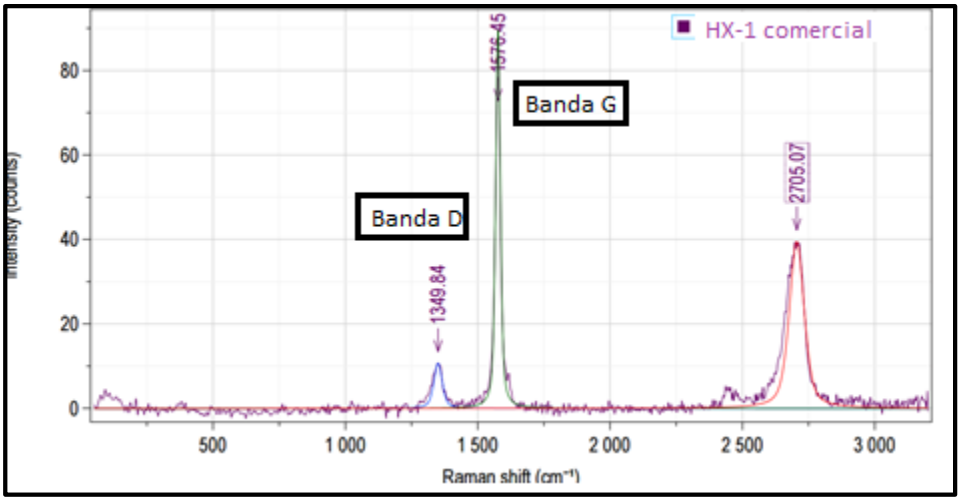
Figura 27. Espectro raman HX-1comercial según ficha técnica.



Fuente: UNITED NANOTECH INNOVATIONS PVT LTD.Technical Data Sheet.Bangalore, India.

En la **figura 28** se puede observar el espectro raman extraído del reporte de la Universidad Nacional de Colombia correspondiente al producto HX-1comercial.

Figura 28. Espectro Raman HX-1 comercial.



Fuente: REPORTE UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA.

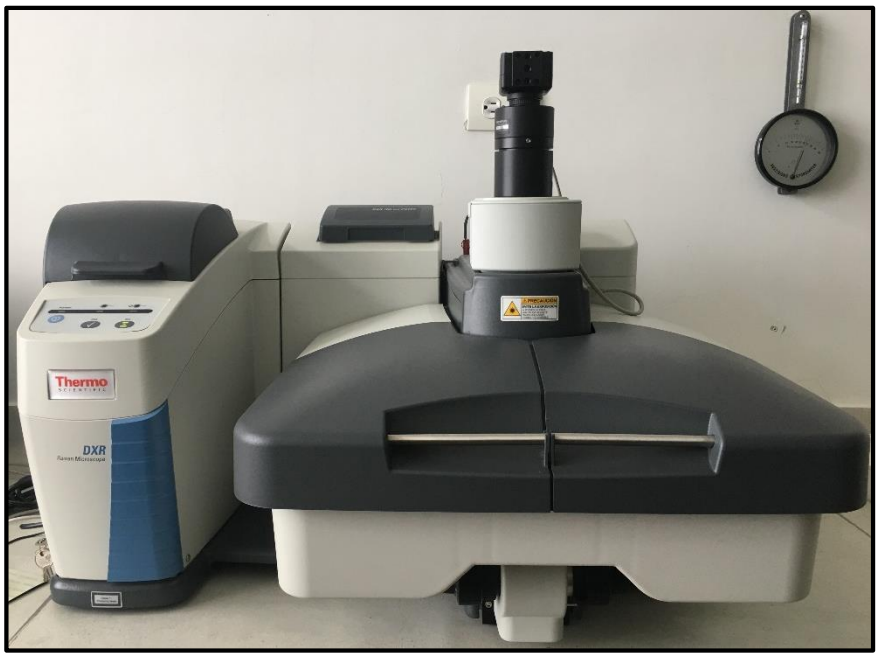
En la **figura 26 y 28**, se evidenció la presencia de los picos reportados que debe tener el óxido de grafeno correspondientes a la banda D y G, también se puede ver la semejanza que existe entre el espectro de la ficha técnica del nanomaterial y el espectro obtenido en los laboratorios de caracterización de materiales de la Universidad Nacional de Colombia.

El equipo utilizado para la aplicación de esta técnica de caracterización de materiales se puede observar en la **figura 29,** y las especificaciones técnicas del equipo a las cuales fue realizada la prueba se muestran en la **tabla 16.**

Tabla 16.Especificaciones y configuraciones técnicas del espectrógrafo Raman.

Laser (nm)	**Rejilla (líneas/mm)**	**Apertura del espectrógrafo (µm)**	**Potencia de laser (mW)**
532	900	50	8

Figura 29. Equipo de espectroscopia Raman.



3.5 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (TGA)

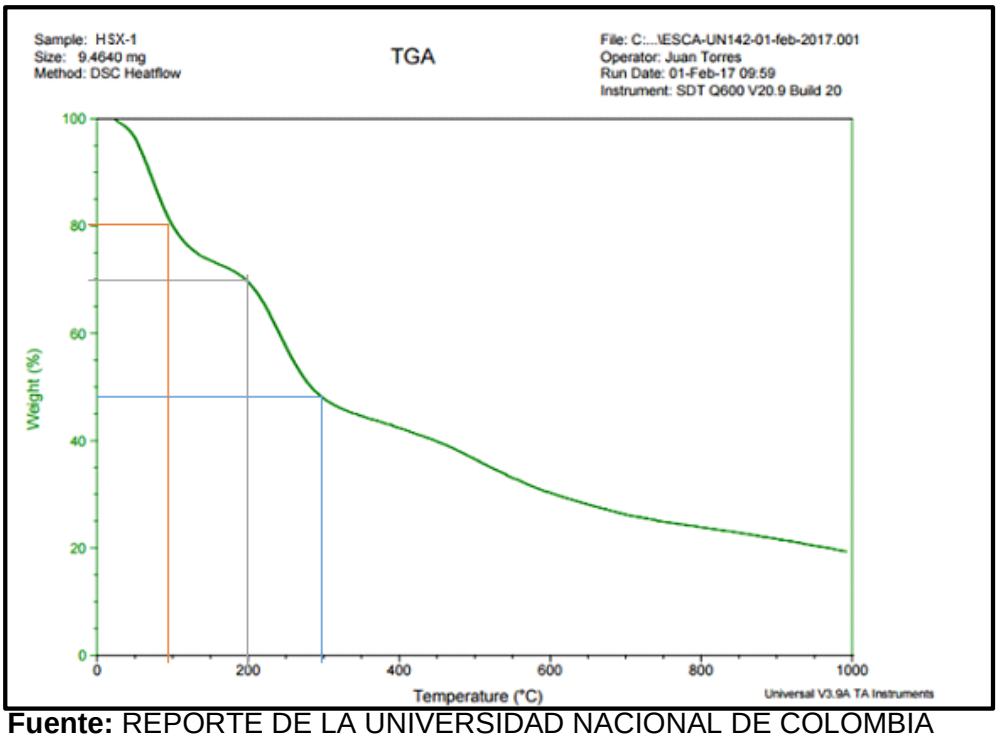
El análisis térmico gravimétrico registra la pérdida de masa de una muestra en función del aumento de la temperatura, arrojando una representación del porcentaje de masa en función de la temperatura denominada termo-grama o curva de descomposición térmica. Cabe resaltar que el aumento de temperatura normalmente es de forma lineal con respecto al tiempo.[44]
El análisis térmico gravimétrico realizado al producto HXS-1 fue un análisis térmico gravimétrico dinámico, el cual consta del calentamiento de la muestra a una atmosfera determinada, con una rampa de temperatura controlada; la rampa de calentamiento se realizó a una velocidad de 10 °C/min hasta llegar a una temperatura de 1000 °C o hasta observar perdida completa de la masa. Adicionalmente la atmósfera bajo la cual se llevó a cabo los análisis fue nitrógeno con un flujo de 40 mL/min y los crisoles utilizados para realizar el análisis fueron de alúmina.

La **figura 30** muestra el termograma obtenido para el producto HXS-1. En el espectro se evidencian pérdidas de peso a lo largo del intervalo de temperatura de manera gradual.

[44] GARCÍA, Vanessa. Estudio de la estabilidad del Óxido de Grafeno con el tiempo. Trabajo final de Master. Oviedo. Universidad de Oviedo. 2013. 22 p

A la temperatura de 100°C se puede evidenciar una disminución de peso igual al 20% la cual se puede atribuir a una pérdida de agua. A partir de los 200°C se puede observar una pérdida considerable de peso, aproximadamente de un 23% hasta 300°C la cual según Chen Ji[45], se puede atribuir a la descomposición de los grupos funcionales oxigenados menos estables en las láminas de óxido de grafeno, por último, la perdida lenta de masa 27% observada a partir de los 300°C se puede atribuir la eliminación de grupos funcionales más estables.

Figura 30. Análisis térmico gravimétrico de producto HXS-1



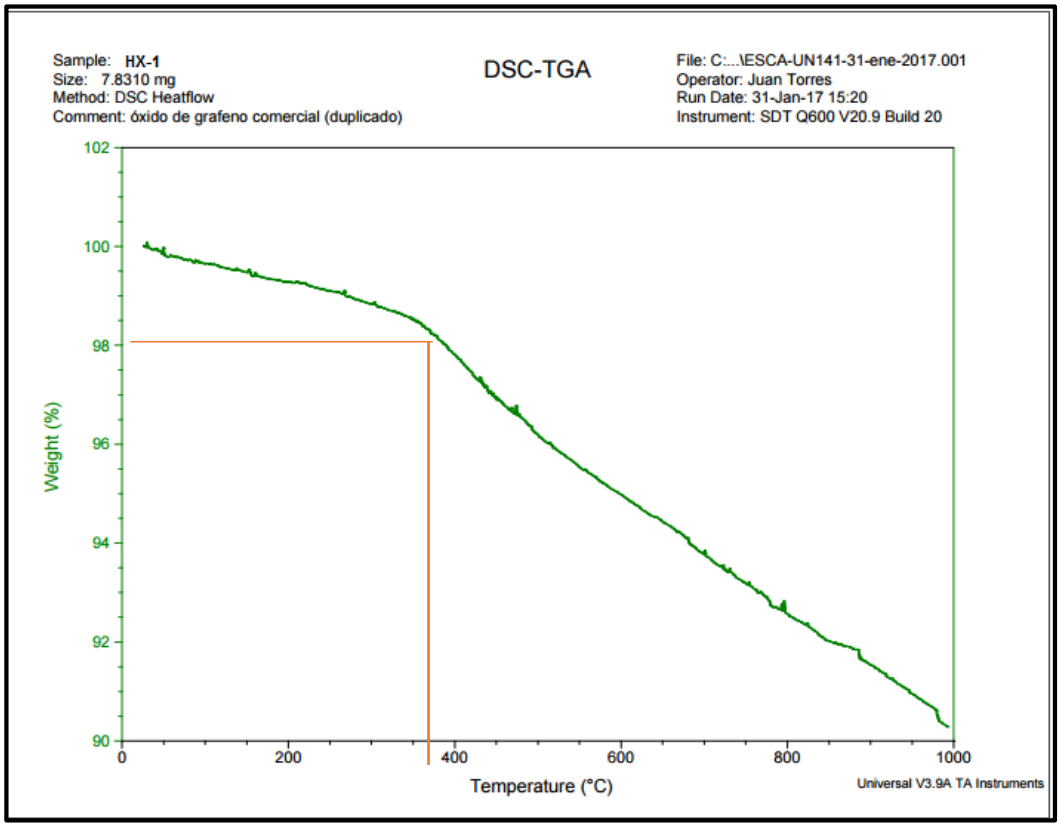
Fuente: REPORTE DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

En la **figura 31** se puede observar el comportamiento de la curva obtenida para el producto HX-1, en la cual se evidencia una primera perdida de peso de 1.5% dada hasta 370°C según Marcano Daniela[46] , se puede atribuir a perdida de monoxido de carbono , dioxido de carbono y liberacion de vapor de grupos funcionales menos estables, ahora bien, la perdida de peso de 8.5% dada desde 370°C se puede atribuir a la eliminacion de los grupos funcionles más estables.

[45] CHEN, Ji. BOWEN, Yao. CHUN, Li y GAOQUAN Shi. Metodo de hummers mejorado para la síntesis ecológica del óxido de grafeno ELSEVIER.2013

[46] MARCANO, D. KOSYNKIN, D. BERLIN, J. SINITSKII, A. SUN, Z. SLESAREV, A. ALEMANY, L. LU, W. y TOUR, J. Improved Synthesis of Graphene Oxide. Houston Texas, Acsnano,2010.3 p.

Figura 31. Análisis térmico gravimétrico de producto HX-1



Fuente: REPORTE DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Los análisis TGA fueron tomados en un equipo TA SDT Q 600 (**figura 32**). El Flujo de calor fue calibrado con zafiro y verificado con indio. Los datos tienen un porcentaje de error en el flujo de calor de +/- 2 %, temperatura +/- 1 °C y porcentaje en pérdida de masa +/- 2 %.

Figura 32. Equipo para análisis TGA TA SDT Q 600.

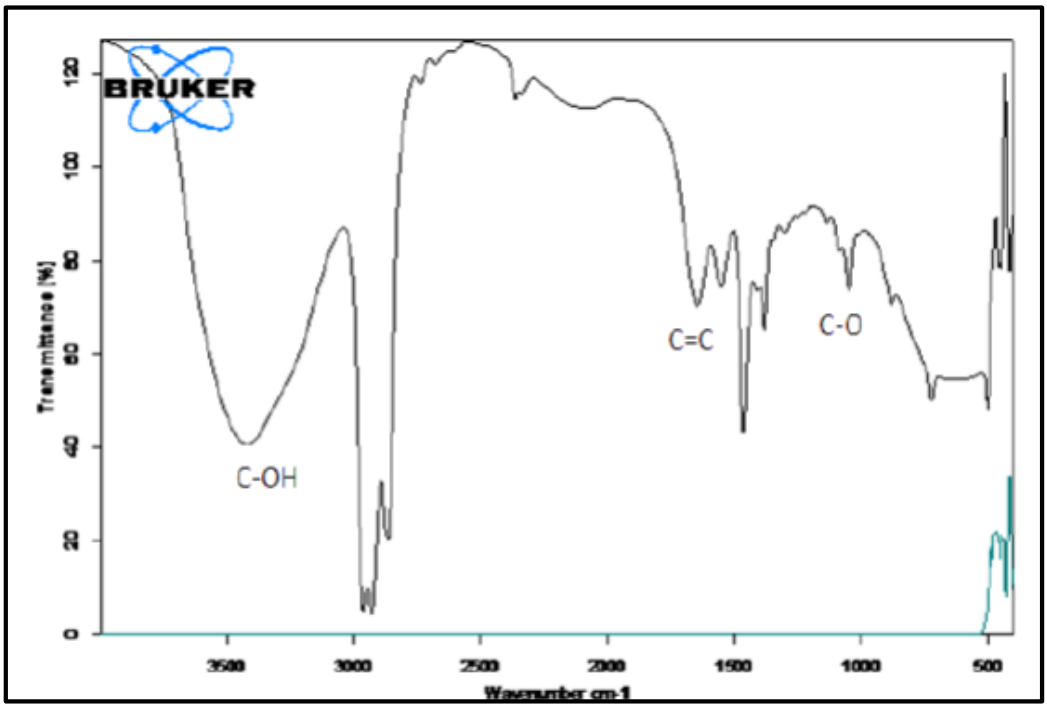
3.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

En un espectro de infrarrojo típico de Óxido de Grafeno se pueden observar las bandas vibracionales correspondientes a los grupos funcionales adheridos al Óxido de Grafeno oxigenados, adicionalmente esta técnica ayuda a confirmar la estructura del Óxido de Grafeno.[47]

En la **figura 33** se puede observar el espectro infrarrojo reportado del óxido de grafeno donde se evidencian picos asociados a enlaces de carboxilo (C-O) en 1081 cm^1, los cuales confirman la presencia de óxido en la muestra. Además, en el espectro se puede constatar la continuidad de las interacciones doble enlace carbón-carbón (C=C) en el rango de 1630 cm^1- 1650 cm^1 después del proceso de oxidación, finalmente en el rango de 2885 cm^1 - 3715 cm aparecen interacciones de hidroxilos (C-OH) los cuales reflejan absorción de agua en las láminas del óxido de grafeno.

[47]MARTINEZ, Reinaldo. Síntesis y caracterización de materiales compuestos de Óxido de Grafeno con nano-partículas de plata y con dióxido de titanio.Trabajo para obtener el grado de Maestro en Ciencias Aplicadas. San Luis Potosí. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.2011. 28 P

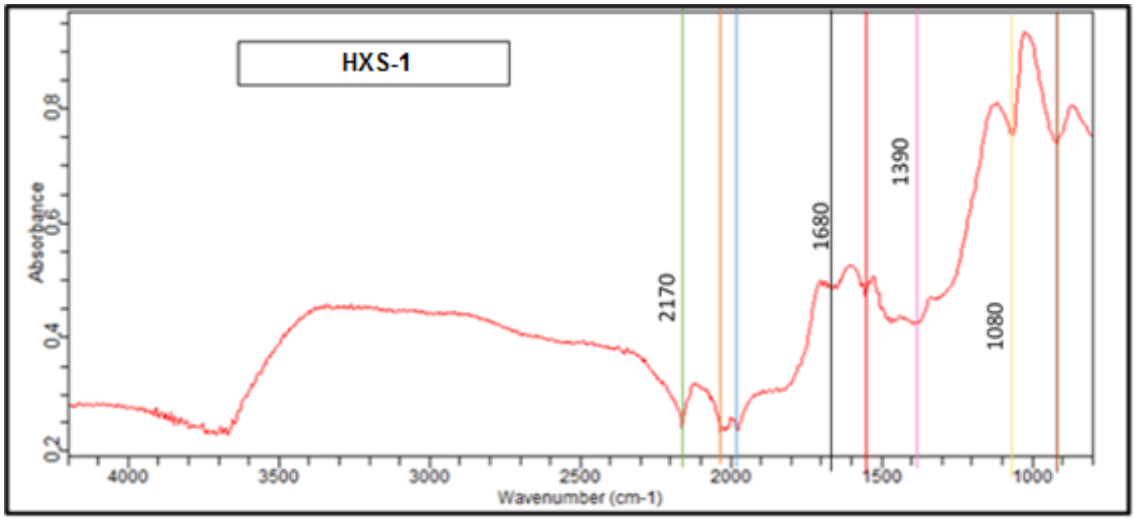
Figura 33. Espectro infrarrojo reportado del óxido de grafeno.



Fuente: Paulchamy B, Arthi G, Lignesh BD (2015). A simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial. J Nanomed Nanotechnol 6: 253. doi: 10.4172/2157-7439.1000253.

El espectro infrarrojo del producto HSX-1 ilustrado en la **figura 34**, presenta bandas en 2170 cm^{-1}, las cuales se asocian al grupo funcional de los alquinos (C≡C), en 1680 cm^{1} asociada a los dobles enlaces C=O de los carboxilos, así mismo, se observa una banda en 1390 cm^{1} la cual se relaciona con los grupos hidroxilos C-OH y finalmente se evidencia una banda en 1080 cm^{1} correspondiente al enlace C-O.(carboxilo).

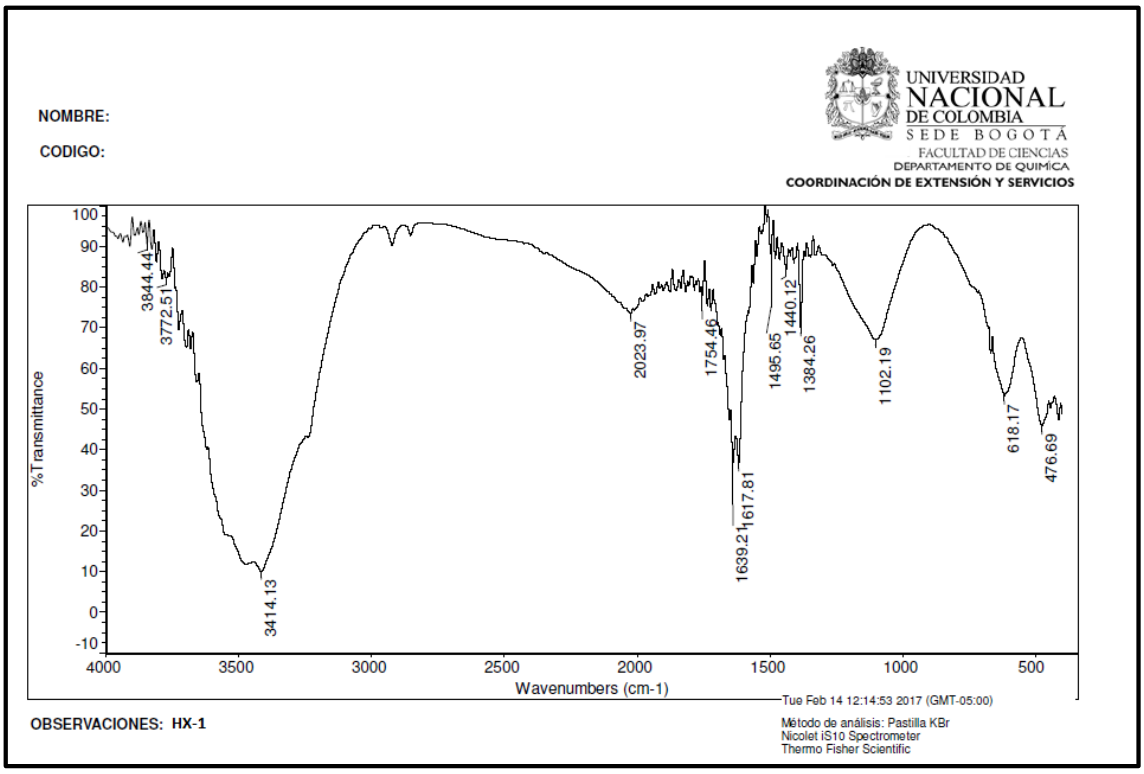
Figura 34. Infrarrojo del producto HXS-1.



Fuente: REPORTE DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA.

El espectro infrarrojo para el producto HX-1 ilustrado en la **figura 35** presento bandas asociadas a interacciones con grupos hidroxilo (3414.13 cm^{-1}), enlaces dobles y simples de carbón y oxígeno en 1754.46 cm^{-1} y 1102.19 cm^{-1} respectivamente, adicionalmente presento la continuidad de las interacciones carbón-carbón (1639.21 cm^{-1}) y por ultimo dos bandas, en 1440.13 cm^{-1} y 1384.26 cm^{-1} asociadas a derivaciones del metano como los son el metileno y el metilo respectivamente.

Figura 35. Infrarrojo del producto HX-1.



Fuente: REPORTE DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA.

A partir del espectro reportado se pudo constatar que los espectros de los productos HX-1 y HXS-1 poseen características asociadas al comportamiento del óxido de grafeno.

El equipo utilizado para la realización del espectro infrarrojo HXS-1 fue el espectrómetro FTIR 630 AGILENT y para el HX-1fue el Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR spectrometer (**figura 36)**, el manejo de datos para este equipo se suele hacer en el software OMNIC Specta y el método de análisis de la prueba se realizó con una pastilla de Bromuro de Potasio (KBr).

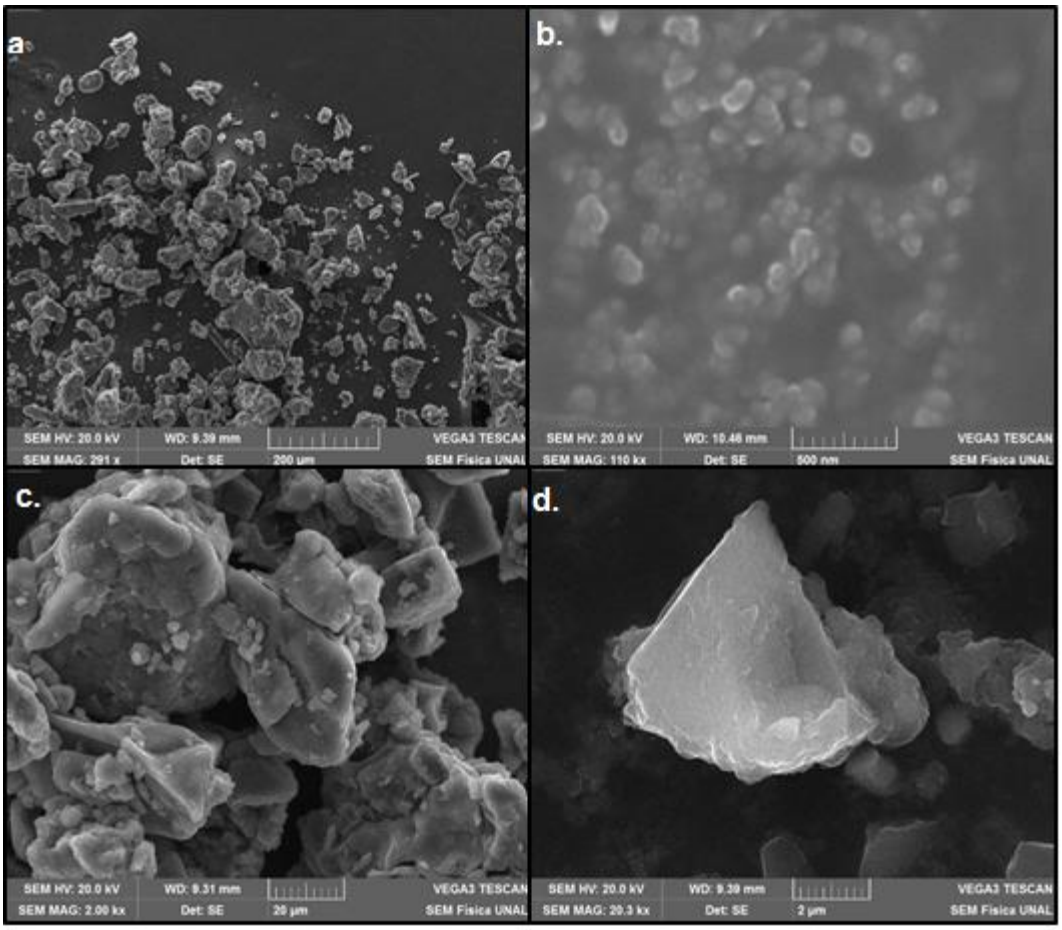
Figura 36.Equipo de Infrarrojo.

3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las imágenes de Microscopia electrónica de barrido muestran la morfología del óxido de grafeno, distribución y tamaño de partícula aproximado de la muestra o producto a evaluar.

En la **figura 37**, se observa las imágenes SEM correspondiente al nanomaterial HXS-1, la distribución de partículas del nanomaterial se muestra en la **figura 37a**, tomada a una magnitud de 291 y escala de 200 µm, también se ve reflejado el tamaño nanométrico del material al estar disperso en agua, evidenciando un tamaño de partícula entre los 50 y 100 nm aproximadamente, tomada a una magnitud de 110000 y escala de 500 nm (**figura 37b**).La morfología del producto HXS-1 se ve representada en la **figura 37c** mostrando laminaciones aleatoriamente agregadas y delgadas asociándose entre sí formando un sólido desordenado, la imagen fue tomada a una magnitud de 2000 y escala de 20 µm. Por último, en la **figura 37d** se puede observar la estructura laminar del producto, a una magnitud de 20300 y escala de 2 µm.

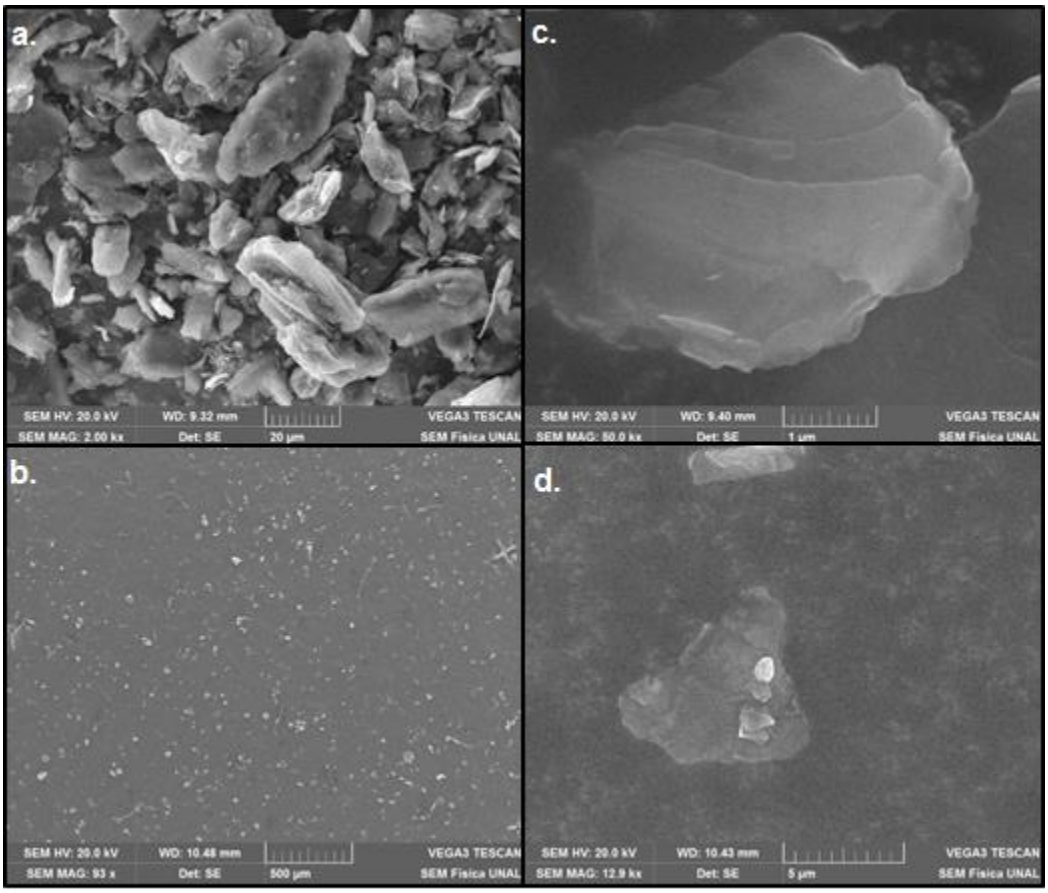
Figura 37. SEM nanomaterial HXS-1



Fuente: REPORTE DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA.
Elaborado por los autores

La **figura 38** se muestran las imágenes SEM para el producto HX-1, la morfología y la asociación entre capas del producto se muestran en la figura 38a a una magnitud de 2000 y escala de 20 µm, la distribución de partículas en dispersión en agua se puede observan en la imagen **38b** a una magnitud de 93 y escala de 500 µm, finalmente las figuras **38c** y **38d** muestran la estructura laminar y un tamaño de partícula aproximado a una escala de 1µm y 5 µm, con una magnitud de 50000 y 12900 respectivamente.

Figura 38. SEM nanomaterial HX-1.



Fuente: REPORTE DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Elaborado por los autores.

El equipo de microscopía electrónica de barrido se puede observar en la **figura 39,** la referencia del equipo es VEGA3 SBU EP, las imágenes capturadas anteriormente se hicieron a un voltaje de 20 kV, lo cual indica que tanto el nanomaterial HXS-1 como el HX-1 son semiconductores.

Figura 39. Equipo SEM.

3.8 ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental es una técnica que permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre presentes en una muestra solida o liquida de naturaleza orgánica e inorgánica. La técnica se basa en la oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno, formando productos de combustión tales como CO_2, H_2O y N_2,una vez producidos, los gases se presurizan y se separan mediante una columna cromatografíca, para finalmente medir la cantidad de cada uno de sus componentes debido a sus diferentes conductividades térmicas.[48]

Los resultados obtenidos en este análisis cuantitativo corresponden al nanomaterial sintetizado (HXS-1), los cuales se encuentran expuestos en la **tabla 17,** en donde, se muestra el respectivo contenido en peso de los siguientes elementos: Carbono, Oxigeno, Nitrógeno, Hidrogeno y Azufre.

[48]UNIVERSIDA DE ALICANTE. Análisis elemental. [En línea]. Copyright. [citado el 07 de febrero de 2017]. Disponible en: https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html.

Tabla 17. Análisis elemental HXS- 1

REPORTE UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA FACULTAD DE CIENCIAS-DEPTO DE QUIMICA		
Nombre del elemento	% Wt	% Wt (Norm)
Nitrógeno	2.3755	2.9699
Carbono	47.2641	59.0916
Hidrogeno	1.8061	2.2581
Azufre	2.2327	2.7914
Oxigeno	26.3060	32.8889
Total	**79.9844**	**100**

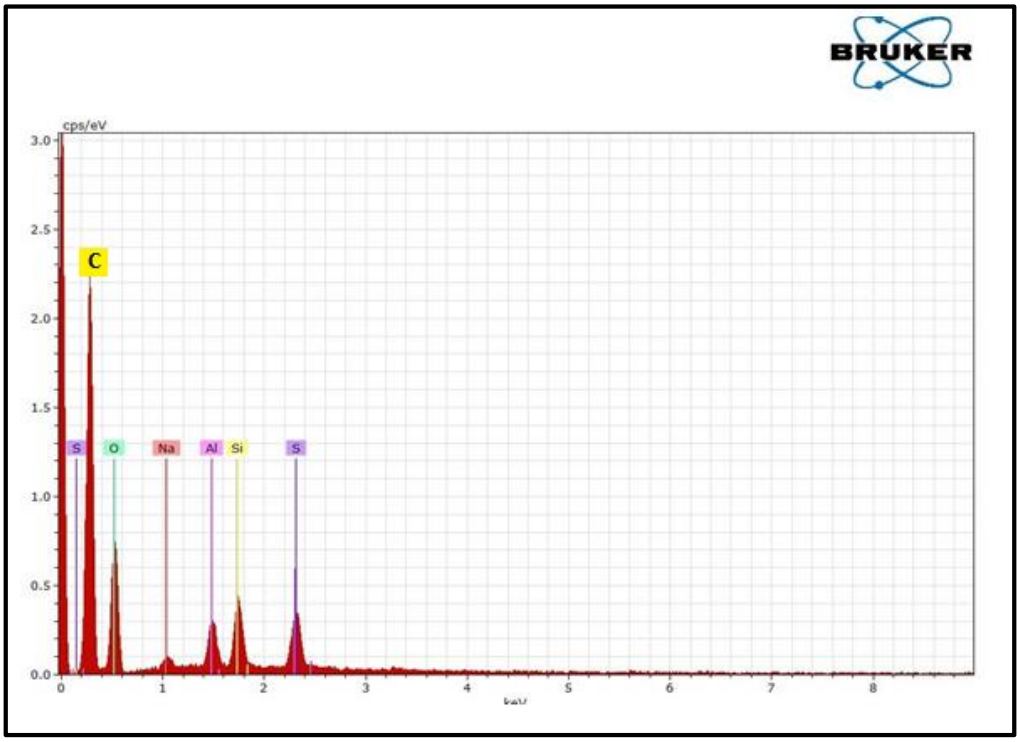
Adicionalmente, se determinaron otros elementos químicos que componen el nanomaterial (HXS-1) mediante una técnica denominada Energía de dispersión de Espectroscopía de rayos X (EDX por sus siglas en ingles), cuya técnica arroja información cuantitativa de elementos presentes en la superficie del nanomaterial. En la **tabla 18** se puede observar los resultados obtenidos mediante la técnica EDX.

Tabla 18.EDX HXS-1

REPORTE UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA FACULTAD DE CIENCIAS-DEPTO DE QUIMICA				
Elemento	Número atómico	% Wt	% Wt (Norm)	% atómico
Oxigeno	8	13.48	69.68	80.30
Azufre	16	2.06	10.63	6.11
Silicio	14	1.91	9.85	6.47
Aluminio	13	1.25	6.47	4.42
Sodio	11	0.65	3.37	2.70
	Total	19.35	100	100

En la **figura 40**, se muestran los picos representativos identificados por la técnica EDX para el nanomaterial (HXS-1), además, aunque la técnica no cuantifica el contenido de carbono en el HXS-1 se puede identificar el pico que representa dicho elemento, observando un alto contenido de carbono.

Figura 40. Espectro EDX para el HXS-1.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia. Reporte Facultad de Ciencias.

Por otro lado, en lo que respecta a los resultados obtenidos para el HX-1 comercial, se muestran en la **tabla 19**, en la cual también se evidencia el contenido de Carbono, Oxigeno, Nitrógeno, Hidrogeno y Azufre del nanomaterial.

Tabla 19. Análisis elemental HX-1 comercial.

REPORTE UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA FACULTAD DE CIENCIAS-DEPTO DE QUIMICA		
Nombre del elemento	% Wt	% Wt (Norm)
Nitrógeno	0	0
Carbono	88.1948	89.1780
Hidrogeno	0.22	0.2224
Azufre	0.6726	0.6801
Oxigeno	9.81	9.9194
Total	**98.8974**	**100**

En la **tabla 20** se puede observar el análisis elemental del producto HX-1 comercial, basado en la ficha técnica entregada por el proveedor del nanomaterial, la cual se puede ver en detalle en el **Anexo C.**

Tabla 20. Análisis elemental del HX-1 comercial según su ficha técnica.

Nombre del producto	ANALIS ELEMENTAL – FICHA TÉCNICA				
HX-1	C (%)	O (%)	S (%)	H (%)	N (%)
	77.5	16	0.4	1.2	4.9

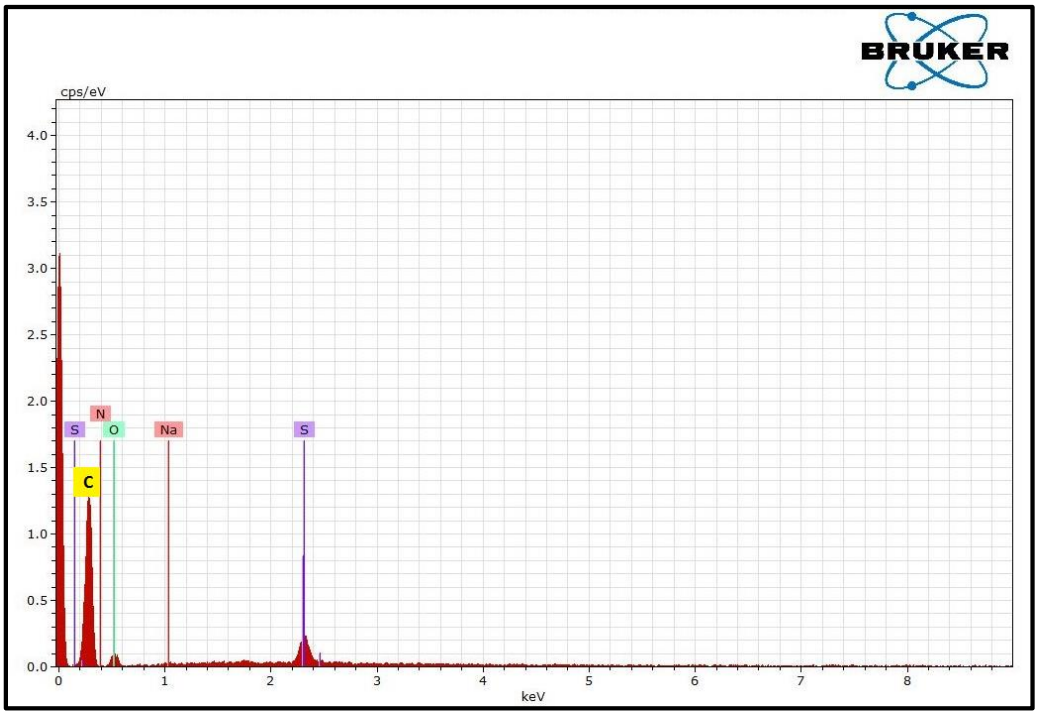
El nanomaterial comercial HX-1, también fue sometido a la técnica EDX (Energía de Dispersión de Espectroscopía de rayos X) mencionada anteriormente para determinar otros elementos presentes en la superficie del material (HX-1 comercial). Los resultados obtenidos se pueden ver en la **tabla 21**

Tabla 21. EDX HX-1 comercial.

REPORTE UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA FACULTAD DE CIENCIAS-DEPTO DE QUIMICA				
Elemento	Número atómico	% Wt	% Wt (Norm)	% atómico
Oxigeno	8	7.62	61.59	65.34
Nitrógeno	7	2.48	20.07	24.32
Azufre	16	1.89	15.30	8.10
Sodio	11	0.37	3.03	2.24
	Total	19.35	100	100

La **figura 41,** muestra el espectro que identifica los elementos mencionados en la **tabla 21** mediante una serie de picos que los representan. De igual manera, como se mencionó anteriormente, aunque el espectro no cuantifica el contenido de carbono, si identifica el pico que representa dicho a dicho elemento.

Figura 41. Espectro EDX para HX-1 comercial.



Fuente: Universidad Nacional de Colombia. Reporte Facultad de Ciencias.

El equipo con el cual fue determinado el análisis elemental se puede ver en la **figura 42,** cuyo método de análisis es denominado como NCHS y calibrado por el método de factores K.

Figura 42. Equipo de análisis elemental.

3.9 ETAPA 3: APLICACIÓN DEL NANOMATERIAL EN EL FLUIDO DE PERFORACIÓN

El proceso experimental llevado a cabo en esta etapa se realizó en dos fases: la primera fase consistió en evaluar el comportamiento individual de los nanomateriales HXS-1 y HX-1 como material obturarte en un fluido de perforación.

La **tabla 22** describe el plan de trabajo llevado a cabo en la primera fase de experimentación, en el cual se especifican las formulaciones evaluadas, los productos utilizados, las concentraciones de trabajo y las pruebas realizadas a cada formulación propuesta, con el fin de evaluar el desempeño individual de los nanomateriales HX-1 y HXS-1. Las formulaciones se encuentran divididas en tres categorías las cuales se describen a continuación:

Fluido base: En esta categoría se propuso una formulación que hace referencia al fluido de comparación convencional utilizado para la perforación de la fase $12^{1/4}$ de Castilla y Chichimene, sin material de estabilización mecánica y sellante como lo es el asfalto y el grafito respectivamente, con el fin de evaluar el efecto que tienen los nanomateriales HXS-1 y HX-1 como material sellante.

Fluido con HX-1: Esta categoría se realizó con el fin de evaluar el nanomaterial HX-1 a dos concentraciones ,4 lpb y 8 lpb, para determinar la concentración a la cual el HX-1 tiene mejor desempeño como material sellante.

Fluido con HXS-1: En esta categoría se realizó la evaluación del nanomaterial a una concentración de 4 lpb en la formulación propuesta para la primera fase.

Tabla 22. Formulación del fluido de perforación en la primera fase experimental.

		F1	F2	F3	F4
		Fluido base	**Fluido con HX-1**		**Fluido con HXS-1**
Producto	**Unidad**	**Fluido sin asph/graph**	**Fluido con HX-1 comercial**	**Fluido con HX-1 comercial**	**Fluido con HXS-1**
Goma Xanthan	lpb	1,5	1,5	1,5	1,5
Poliacrilato de sodio	lpb	1,75	1,75	1,75	1,75
Celulosa Polianionica de baja viscosidad	lpb	1,25	1,25	1,25	1,25
Lignito modificado	lpb	2	2	2	2
Inhibidor de arcilla tipo Polyamina	lpb	6	6	6	6
Soda caustica	lpb	Hasta pH de 9,5	Hasta pH de 9,5	Hasta pH de 9,5	Hasta pH de 9,5
Carbonato de calcio M 5	lpb	17,5	17,5	17,5	17,5
Carbonato de calcio M 25	lpb	17,5	17,5	17,5	17,5
Asfalto sulfonatado	lpb	N/A	N/A	N/A	N/A
Grafito	lpb	N/A	N/A	N/A	N/A
Bactericida tipo glutaraldehido	lpb	1	1	1	1
Barita	lpb	169,5	169,5	169,5	169,5
Material anticreacion y antiembotamiento	%	2%	2%	2%	2%
Oxido de grafeno sintetizado (HXS-1)	lpb	N/A	N/A	N/A	4
Oxido de grafeno comercial (HX-1)	lpb	N/A	4	8	N/A

Tabla 22. (Continuación)

Reología FANN 35 @120°F		UNIT
θ600		lbs/100 ft^2
θ300		lbs/100 ft^2
θ200		lbs/100 ft^2
θ100		lbs/100 ft^2
θ6		lbs/100 ft^2
θ3		lbs/100 ft^2
Gel 10"		lbs/100 ft^2
Gel 10'		lbs/100 ft^2
Viscosidad Plástica (VP)		cP
Yield Point (YP)		lbs/100 ft^2
Yield Strenght (YS)		lbs/100 ft^2
Mud Weight (MW)		Ppg
pH		Unidad
Filtrado API, ml / 30 min		mL
	Cake	1/32
Análisis químico	Alcalinidad	Pf, ml H2SO4 N/50 Mf,ml H2SO4 N/50
	Contenido de ion cloruro	AgNO3 1000 ppm
	Calcio	EDTA 20 epm
HPHT @ P= 500 psi y T° =180 °F	Filtrado 30 min	mL
	Total	mL

La **tabla 23** muestra las formulaciones y las pruebas realizadas para la segunda fase experimental, la cual consistió en evaluar el nanomaterial en un fluido de perforación convencional semidisperso, usado para perforar las unidades litológicas Lutita E3 y E4 en la seccion12 ¼ con el objetivo de mejorar el desempeño de dicho fluido. Por ello se evaluó el fluido antes de la adición del nanomaterial y después de la adición del nanomaterial, cabe resaltar que el fluido fue sometido a envejecimiento a 180°F por 16 horas antes de realizar las pruebas.

Tabla 23. Formulaciones y pruebas realizadas.

Producto	F1 (lpb)	F2 (lpb)	F3 (lpb)
Controlador de filtrado / Almidón Control de Filtrado HPHT.	2	2	2
Bentonita	4	4	---
Controlador de filtrado / Celulosa polianionica de baja viscosidad	1,25	1,25	1,25
Viscosificante / Goma Xanthan	1,6	1,6	1,6
Latex	3	3	3
Inhibidor de Arcilla Tipo Polyamina	6	6	6
Soda Caustica	0,7	0,7	0,7
Cal Hidratada	pH: 9.8	pH: 9.8	pH: 9.8
Lignito Modificado	3	3	3
Material puenteante / Carbonato de Calcio M 325	15	15	15
Material puenteante / Carbonato de Calcio M 600	10	10	10
Material puenteante / Carbonato de Calcio M 200	10	10	10
Estabilizador mecánico / Asfalto sulfonatado.	7	7	7
Material obturante/ GRAFITO	5	5	5
Bactericida / Bactericida tipo Glutaraldehido	0,5	0,5	0,5
Material antiacreción y antiembotamiento	4,5	4,5	4,5
Material densificante / Barita	@12.4 ppg	@12.4 ppg	@12.4 ppg
HX-1	2	2	2

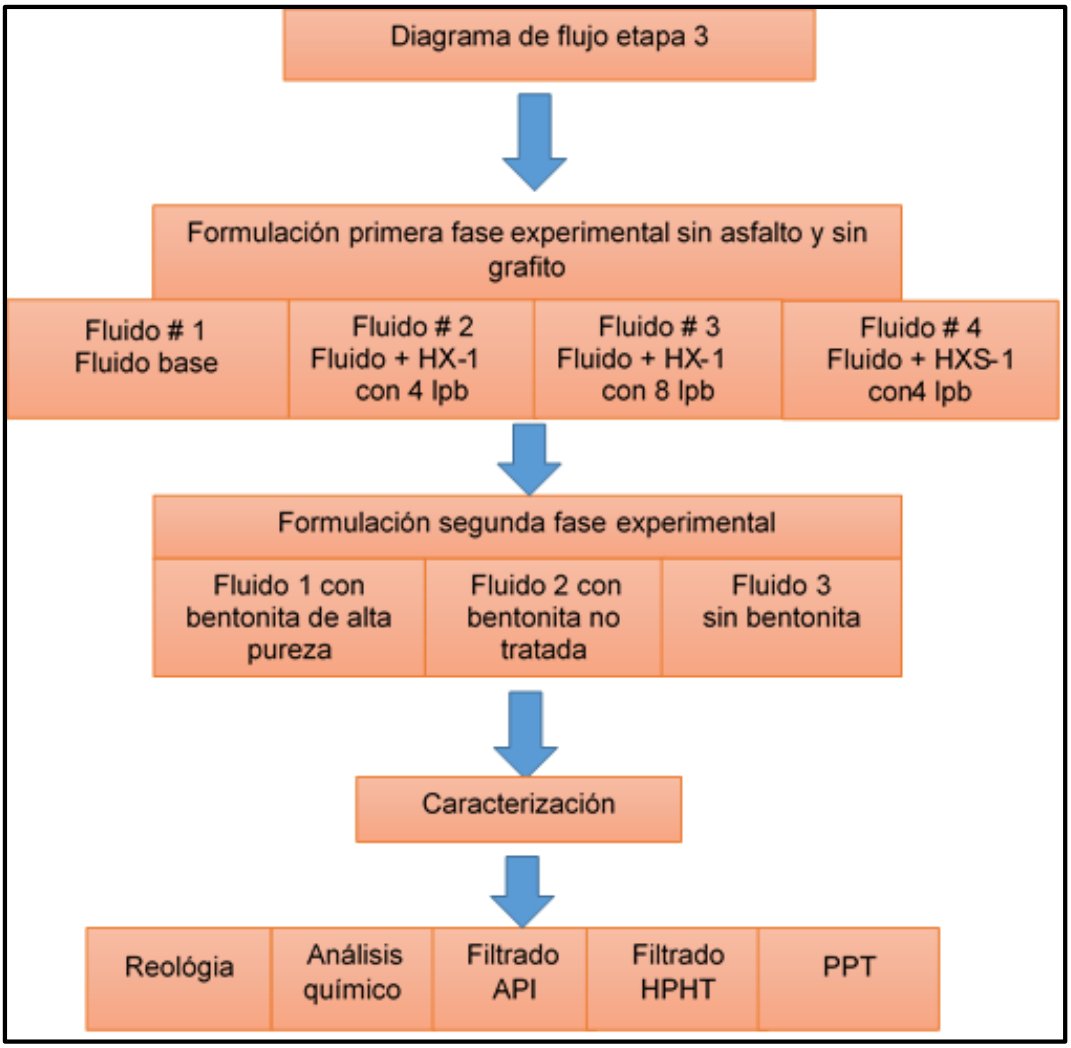
Tabla 23. (Continuación)

Propiedades Reológicas FANN 35 @120°F Rolado @180°F/16 Hrs	
θ600	
θ300	
θ200	
θ100	
θ6	
θ3	
Gel 10"	
Gel 10'	
Viscosidad Plástica (VP)	
Yield Point (YP)	
Yield Strenght (YS)	
Mud Weight (MW)	
pH	
Filtrado API, 30 min	Filtrado 30 min
	Cake
HPHT @180°F/δ500psi	Valor HPHT, ml
	Cake
PPT @180°F/δ1000psi Disco 20 µm	Spurt Loss, mL
	Valor PPT, mL
Análisis Químico	**Alcalinidad** Pf, ml H2SO4 N/50
	Alcalinidad Mf,ml H2SO4 N/50
	Cloruros AgNO3 1000 ppm
	Calcios EDTA 20 epm

En la **tabla 23,** se mostraron tres formulaciones de fluidos denominadas como F1, F2 y F3, cuya diferencia radica en el tipo de bentonita utilizada en las formulaciones F1 y F2, es decir, en F1 se utilizó bentonita catalogada como Premium (alto contenido de esméctica de base sódica), mientras que F2 utilizo bentonita extendida y para la formulación F3 no se hizo uso de bentonita, la adición del nanomaterial se realizó a una concentración de 2 lpb en las tres formulaciones.

La **figura 43,** resume el procedimiento llevado a cabo durante la etapa 3 del diseño de la investigación, mencionando las dos fases experimentales llevadas a cabo en esta investigación y explicadas anteriormente.

Figura 43 Diagrama de flujo, resumen procedimiento Etapa 3.



3.9.1 Pruebas y procedimientos de laboratorio. La **tabla 24** muestra los principios reportados que se tuvieron en cuenta para la realización de las pruebas de laboratorio, al igual que los procedimientos realizados en cada prueba se encuentran de manera resumida en el **Anexo A,** de acuerdo a la norma API RP 13 B-1.

Tabla 24. Principios reportados pruebas API RP 13B-1

PRINCIPIO REPORTADO PRUEBAS API RP 13B-1	
Determinación de viscosidad y fuerza gel	Las mediciones de viscosidad y fuerza de geles se relacionan con las propiedades de flujo del fluido de perforación.
Filtrado API y HPHT (alta presión/alta temperatura)	Las mediciones del comportamiento de filtración y las características de la formación de cake de un fluido de perforación, son fundamentales para el control y tratamiento del fluido de perforación. Estas características pueden verse afectadas por los tipos y las cantidades de sólidos en el fluido y por las interacciones físicas y químicas que a su vez se afectan por los factores de presión y temperatura.
pH	La medición y ajuste del pH son fundamentales para el control del fluido de perforación. Interacciones con arcilla, solubilidad de componentes y contaminantes y la eficiencia de los aditivos son todos factores dependientes del pH en el fluido de perforación así mismo como el control de los procesos ácidos y de corrosión.
Peso del fluido de perforación	Es un método basado en determinar la masa en un volumen de líquido dado el cual hace equivalencia a la densidad. La densidad se puede expresar e gramos por mililitro o kilogramos por metro cubico
Alcalinidad	La alcalinidad se puede considerar como un neutralizador de ácido en una sustancia, en fluidos la prueba de alcalinidad se puede realizar a todo el fluido de perforación (df por sus siglas en inglés) y /o al filtrado del fluido de perforación (f). Los resultados de estas pruebas se usan para estimar las concentraciones de los iones hidroxilo [OH^-], Carbonatos [CO_3^{-2}] y bicarbonato [HCO_3^-] La alcalinidad en los fluidos de perforación es fundamental para asegurar un buen manejo de la química de los fluidos en las operaciones. Generalmente los aditivos de los fluidos de perforación necesitan un medio alcalino para tener un buen funcionamiento, en especial los defloculantes. La alcalinidad proveniente de los iones hidroxilo generalmente son aceptados por ser beneficiosos, en cambio la alcalinidad proveniente de los carbonatos y/o bicarbonatos puede tener efectos adversos en el comportamiento de los fluidos de perforación

Tabla 24. (Continuación)

PRINCIPIO REPORTADO PRUEBAS API RP 13B-1	
Contenido de iones de cloro al filtrado	Esta prueba mide la cantidad de iones de cloro presentes en el filtrado del fluido de perforación.
Dureza total como calcio	La dureza en los fluidos de perforación se debe a la presencia de iones magnesio y calcio en el mismo. La adición de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) se combina tanto con el calcio como con el magnesio y el punto final se determina con un indicador. La dureza total del filtrado se expresa en miligramos de calcio por litro.
PRUEBAS ESPECIALES	
Prueba de taponamiento de permeabilidad	Para el control y tratamiento de los fluidos de perforación las mediciones de filtrado y formación de revoque son fundamentales, así mismo como las características del filtrado tales como la cantidad de aceite, agua y de emulsiones Estas características pueden verse afectadas por los tipos y las cantidades de sólidos en el fluido y por las interacciones físicas y químicas. El dispositivo de taponamiento de permeabilidad (PPA) esta modificado para evaluar las interacciones a través de diversos tipos de medios filtrantes a alta temperatura (de temperatura ambiente (hasta 500°F) y alta presión (Hasta 5000psi). Las mediciones del filtrado se hacen en 1 minuto reportando como Spurt loss (Se define como el volumen del fluido que pasa a través del medio filtrante antes de que haya formación de revoque) y 30 minutos, los resultados de estas mediciones es se expresan en mililitros

Fuente: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Recommended Practice for field Testing Water-based Drilling Fluids. API RP 13B-1. Houston,2009. Modificada por los autores.

Cabe resaltar que las pruebas de contenido de arena, retorta y prueba de azul de metileno sugeridas en la norma API RP 13 B-1 ,no se realizaron debido a que los fluidos de perforación evaluados en la investigación, eran fluidos libres de sólidos de perforación.

3.10 CÁLCULOS REALIZADOS

Las siguientes ecuaciones extraídas de la norma API RP 13 B-1 muestran los cálculos realizados para la obtención de resultados en las propiedades reológicas, filtrado alta presión alta temperatura y prueba de taponamiento de permeabilidad.

- **Determinación de viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de fluencia**

Ecuación 1 Viscosidad plástica

$$\eta_P = R_{600} - R_{300} \ (cP)$$

Ecuación 2 Punto cedente

$$Y_P = R_{300} - \eta_P \ (lbs/100ft^2)$$

Ecuación 3 Esfuerzo de fluencia

$$Y_s = 2R_3 - R_6 \ (lbs/100ft^2)$$

Donde:

R_{600} Es la lectura que se realiza a 600r/min

R_{300} Es la lectura que se realiza a 300r/min

R_3 Es la lectura realizada 3 r/min

R_6 Es la lectura realizada 6 r/min

- **Determinación del filtrado total alta temperatura y alta presión**

Ecuación 4 Filtrado HTHP

$$Filtrado = 2x\ Lectura\ (mL)$$

- **Determinación del contenido de iones de cloruro.**

Ecuación 5 Concentración de iones de cloro

$$cCl\ (ppm) = 1000\ x \frac{V_{sn}}{V_f} (mL)$$

Donde:

V_{sn} Es el volumen de nitrato de plata, expresada en mililitros (mL)

V_f Es el volumen de la muestra del filtrado, expresada en mililitros (mL)

- **Determinación de concentración de calcios**

Ecuación 6. Concentración de calcios

$$c_{Ca} = 400x\ \frac{V_{EDTA}}{V_s}\ \ (mg/lt\ de\ calcio)$$

Donde:

V_{EDTA} Es el volumen de solución EDTA, expresada en mililitros

V_s Es el volumen de la muestra, expresada en mililitros

- **Determinación del filtrado total mediante la prueba de taponamiento de permeabilidad.**

Ecuación 7 Volumen total PPT

$$V_{PPT} = 2V_{30} + V_{SPURT}\ \ (mL)$$

3.11 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados presentados a continuación fueron los obtenidos a partir de la realización de las dos etapas experimentales mencionadas en el diseño experimental. Los primeros resultados reflejan el comportamiento individual del nanomaterial, mostrados en el numeral **3.11.1**, por otro lado, los resultados obtenidos en cuanto a la evaluación del nanomaterial en un fluido semidisperso se muestran en el ítem **3.11.2.**

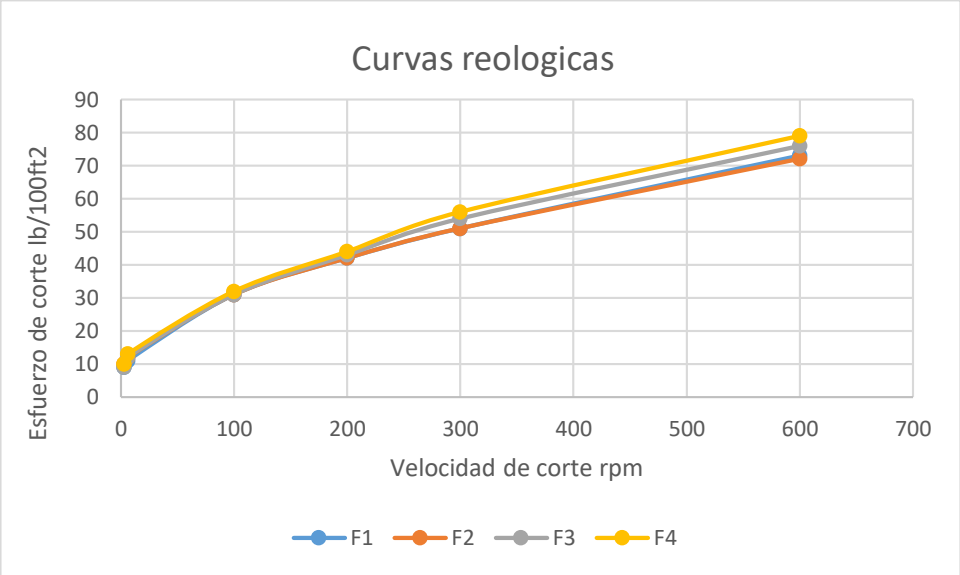
3.11.1 Resultados y análisis de resultados primera fase experimental. La **tabla 25,** muestra los resultados que se obtuvieron luego de la realización de las pruebas descritas en el **Anexo A**, a las formulaciones planteadas en la primera fase experimental, en donde se pretendió evaluar el desempeño individual de los nanomateriales HX-1 y HXS-1 como agentes obturantes, es decir, sin inhibidor mecánico para la estabilidad de lutitas E3 y E4 y sin configuración de carbonatos de calcio. Cabe resaltar que las formulaciones evaluadas no fueron sometidas a un proceso de envejecimiento o rolado y que solo se realizaron pruebas reológicas y de filtrados según la Norma API RP-13B-1

Tabla 25 Resultados de las pruebas de laboratorio de la primera fase experimental.

Reología FANN 35 @120°F		UNIT	F1	F2	F3	F4
θ600		lbs/100 ft^2	73	72	76	79
θ300		lbs/100 ft^2	51	51	54	56
θ200		lbs/100 ft^2	42	42	43	44
θ100		lbs/100 ft^2	31	31	31	32
θ6		lbs/100 ft^2	11	12	12	13
θ3		lbs/100 ft^2	9	10	9	10
Gel 10"		lbs/100 ft^2	10	12	11	14
Gel 10'		lbs/100 ft^2	14	14	12	17
VP		cP	22	21	22	23
YP		lbs/100 ft^2	29	30	32	33
YS		lbs/100 ft^2	7	8	6	7
M.W		ppg	12	12	12	12
pH		Unidad	9,5	9,5	9,5	9,5
Filtrado API, ml / 30 min		mL	4,6	4,2	6	5
	Cake	1/32	2/32	2/32	2/32	2/32
Análisis Químicos	Alcalinidad	Pf, ml H2SO4 N/50	0,16	0,16	0,1	0,1
		Mf,ml H2SO4 N/50	2,55	2,55	2,4	1,72
	Contenido de iones de cloruro	ppm	1800	1800	1220	1220
	Calcios	mg/L	184	192	200	320

Al evaluar el cambio en la reología que presentaba las distintas formulaciones F2, F3 y F4 con respecto al fluido base F1, no se evidencio un cambio significativo en la viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de fluencia como era de esperarse, al adicionar más sólidos al sistema como lo es el nanomaterial HX-1 en las formulaciones F2 y F3 y el HXS-1 en la formulación F4. Obteniendo valores muy cercanos en cada formulación como se puede ver en la **tabla 25;** es decir que al ser adicionado el nanomaterial al sistema, éste no modifica sus propiedades reológicas. En la **gráfica 1** se puede ver el comportamiento reológico de las cuatro formulaciones evaluadas.

Gráfica 1. Curvas reológicas de comparación.



En la **gráfica1** se relacionaron los esfuerzos de corte y las velocidades de corte, obteniendo perfiles reológicos, los cuales corroboran el comportamiento del fluido de perforación como un modelo de fluido no newtoniano.

Por otro lado, con el fin de determinar de qué manera altera el nanomaterial la capacidad de suspensión del fluido en condiciones estáticas se obtuvieron valores de resistencia gel de 10 segundos y 10 minutos muy similares entre las formulaciones evaluadas. Los valores obtenidos muestran la tendencia del fluido a gelificarse a condiciones estáticas es decir que poseen una buena capacidad para mantener sólidos en suspensión durante un tiempo determinado y no requieren altos esfuerzos de corte al momento de empezar el movimiento del fluido a una velocidad establecida.

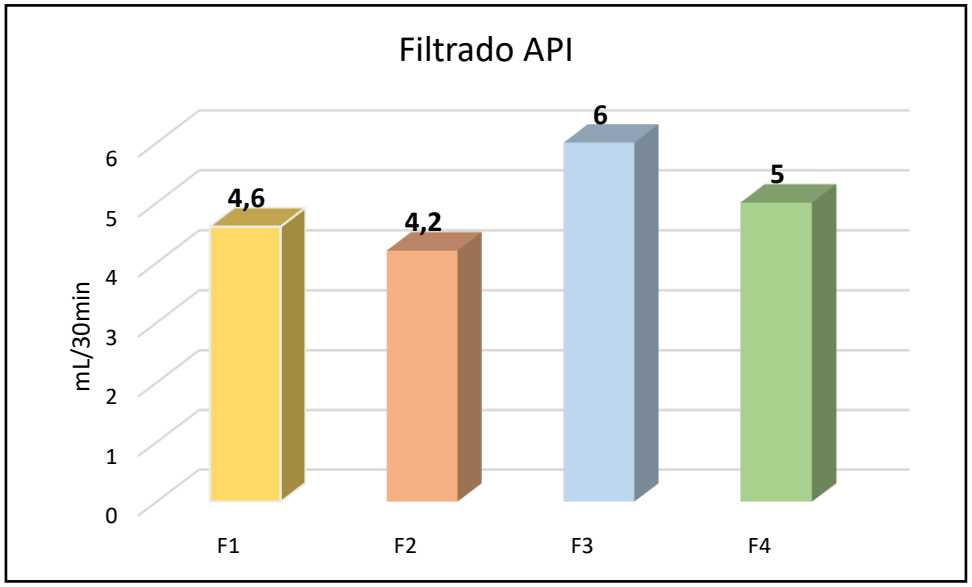
El potencial de hidrogeno (pH) se trabajó en un valor constante de 9.5 para todas las formulaciones, debido a que la mayoría de aditivos utilizados se desempeñan de una mejor manera en un medio alcalino.

En los resultados adquiridos del análisis químico se puede observar que al adicionar el nanomaterial HXS-1 el valor obtenido en Pf es igual a cero, lo cual refleja una disminución en el pH del sistema por debajo de 8.3 debido a que la fenolftaleína trabaja en un rango de pH de 8.3 a 14 e indica la presencia de bicarbonatos.

En las formulaciones F1, F2 y F3 al cumplir con la desigualdad de 2Pf<Mf se puede deducir que hay presencia de carbonatos y bicarbonatos en el sistema.

En la **figura 44** se muestran los valores obtenidos de filtrado API para cada formulación, evidenciando una disminución del 9 % en el filtrado con una concentración de 4 lpb de HX-1, mientras que con una concentración de 8 lpb del mismo, no refleja disminución en el valor del filtrado, por el contrario se evidencia un aumento en el valor al igual que en la adición del HXS-1 correspondiente al F4, por lo cual se podría concluir que al tener mayor concentración del nanomaterial, este no tiene un mejor desempeño en el sistema.

Figura 44. Comparación filtrado API.



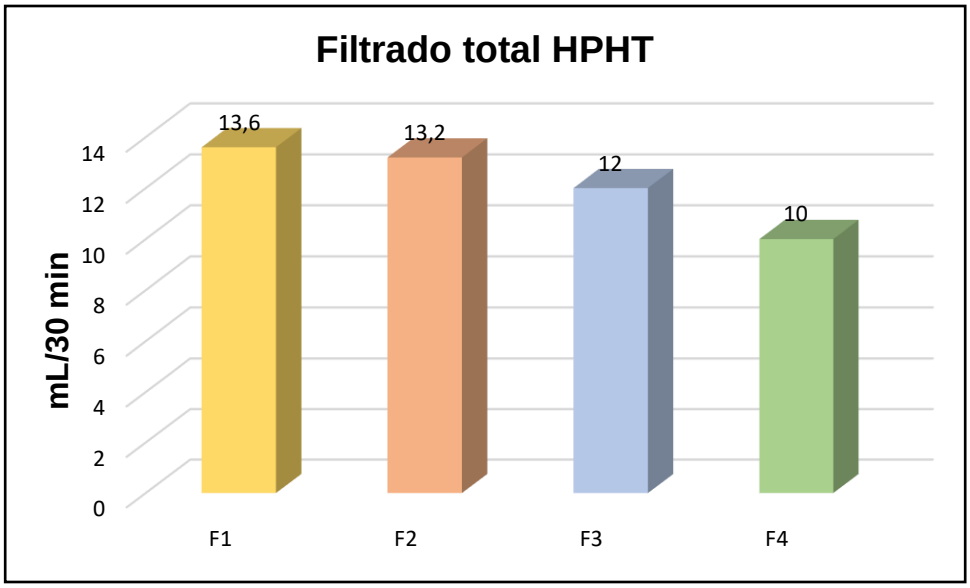
En la **tabla 26** se puede observar los resultados de las pruebas especiales realizadas a cada formulación, los cuales son los más representativos en esta investigación, ya que son las pruebas que brindan resultados precisos acerca del desempeño del nanomaterial como aditivo mecánico para la estabilización de lutitas en la fase 12 ¼ como son las pruebas de filtrado a alta temperatura y alta presión.

Tabla 26. Resultados filtrados HPHT.

			F1	F 2	F3	F4
HPHT P= 500 psi y T° 180 °F	Fitrado 30 min	mL	6,8	6,6	6	5
	Total	mL	13,6	13,2	12	10

La **figura 45**, muestra los filtrados obtenidos a condiciones de alta temperatura (180 ° F) y con un diferencial de presión de 500 Psi, donde en F2, F3 y F4 evidencia una disminución en comparación al F1, pero las formulaciones que mejor se comportaron fueron F2 y F3 con una disminución del 11% y 26 % respectivamente en el volumen de filtrado total con respecto a F1.

Figura 45. Comparación de filtrado HPHT**.**



3.11.2 Resultados y análisis de resultados segunda fase experimental. Para esta fase se evaluó el desempeño del nanomaterial HX-1 como agente obturante a una concentración constante de 2 lpb, en un fluido semidisperso convencionalmente usado en la fase 12 ¼ (fase intermedia) en los Campos Castilla y Chichimene, con el objetivo de que éste ayudara a los aditivos a mejorar el desempeño del fluido durante la perforación de las unidades E3 y E4. La **tabla 27** muestra las formulaciones evaluadas e indica el envejecimiento realizado a los fluidos, al igual que se muestra la misma configuración de carbonatos de calcio establecida para perforar la fase 12 ¼ en los Campos Castilla y Chichimene .

Tabla 27. Resultados segunda etapa experimental.

PRODUCTO	F1 (lpb)	F2 (lpb)	F3 (lpb)
Controlador de filtrado / Almidón Control de Filtrado HPHT.	2	2	2
Bentonita	4	4	---
Controlador de filtrado / Celulosa polianionica de baja viscosidad	1,25	1,25	1,25
Viscosificante / Goma Xanthan	1,6	1,6	1,6
Latex	3	3	3
Inhibidor de Arcilla Tipo Polyamina	6	6	6
Soda Caustica	0,7	0,7	0,7
Cal Hidratada	pH: 9.8	pH: 9.8	pH: 9.8
Lignito Modificado	3	3	3
Material puenteante / Carbonato de Calcio M 325	15	15	15
Material puenteante / Carbonato de Calcio M 600	10	10	10
Material puenteante / Carbonato de Calcio M 200	10	10	10
Estabilizador mecánico / Asfalto sulfonatado.	7	7	7
Material obturante/ GRAFITO	5	5	5
Bactericida / Bactericida tipo Glutaraldehido	0,5	0,5	0,5
Material antiacrecion y antiembotamiento	4,5	4,5	4,5
Material densificante / Barita	@12.4 ppg	@12.4 ppg	@12.4 ppg
HX-1	2	2	2

La **tabla 28,** muestra los resultados obtenidos correspondientes a la reología antes de adicionar el nanomaterial en el sistema.

Tabla 28. Resultados reológicos antes de la adición del HX-1

Propiedades Reológicas FANN 35 @120°F	**F1**	**F2**	**Fluido sin Bentonita**
	Rolado @180°F/16 Hrs	Rolado @180°F/16 Hrs	Rolado @180°F/16 Hrs
θ600	151	105	78
θ300	109	78	58
θ200	91	66	49
θ100	67	50	37
θ6	24	18	13
θ3	20	14	10
Gel 10"	21	16	11
Gel 10'	25	22	13
VP	42	27	20
YP	67	51	38
YS	16	10	7

La **tabla 29,** muestra los resultados obtenidos correspondientes a la reología de las tres formulaciones después de adicionar el nanomaterial en el sistema.

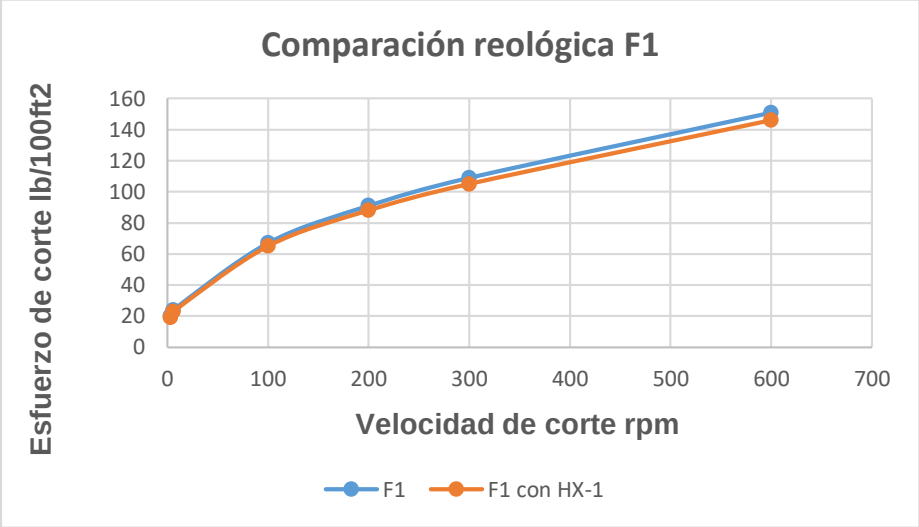
Tabla 29. Resultados reológicos después de la adición del HX-1.

Propiedades Reológicas FANN 35 @120°F	**F1**	**F2**	**F3**
	Rolado @180°F/16 Hrs	Rolado @180°F/16 Hrs	Rolado @180°F/16 Hrs
θ600	146	115	88
θ300	105	86	66
θ200	88	70	53
θ100	65	51	39
θ6	23	17	13
θ3	19	13	10
Gel 10"	21	15	11
Gel 10'	28	23	12
VP	41	29	22
YP	64	57	44
YS	15	9	7

Las **gráficas 2, 3 y 4** muestran los perfiles reológicos antes y despues de realizar la adicion del nanomateria, y el efecto que hay en la viscosidad plastica, punto cedente y el esfuerzo de fluencia.

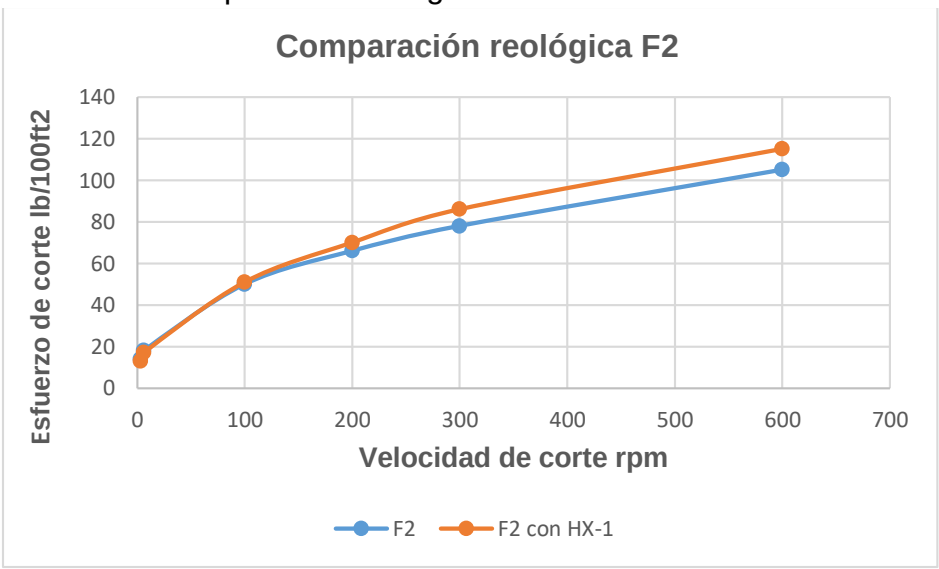
En la **gráfica 2** se evidencia una disminucion leve en el comportamiento reológico del fluido despues de haber adicionado el nanomaterial, por ende se evidencia la disminución en la viscosidad plastica, el punto cedente y el esfuerzo de fluencia.

Gráfica 2. Comparación reológica en las formulaciones F1.

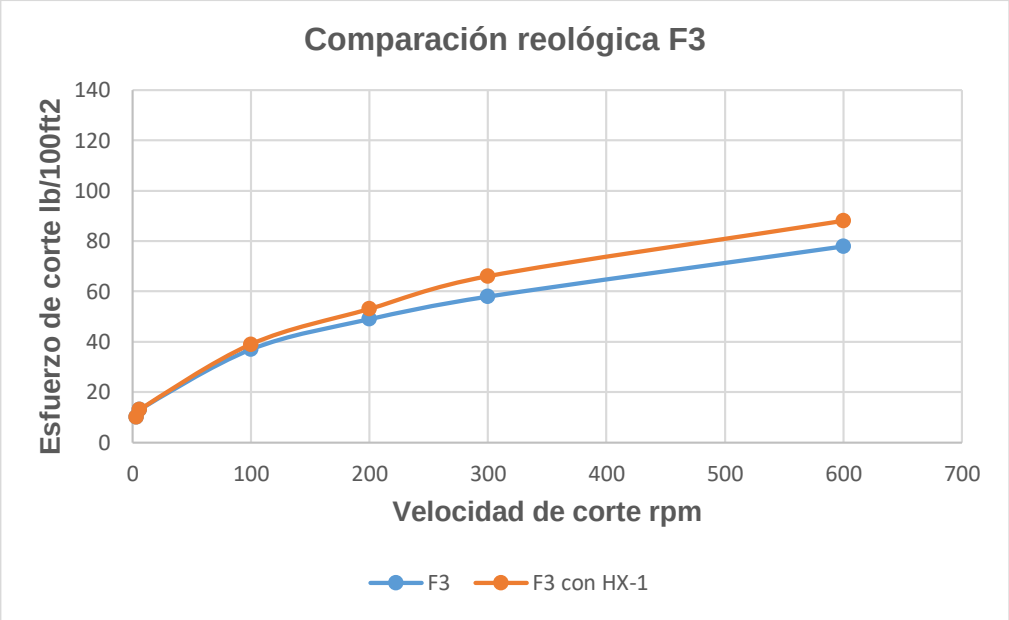


Las **gráficas 3 y 4** muestran un aumento en el perfil reológico después de haber realizado la adición del nanomaterial, por ende se evidencia un leve aumento en la viscosidad plastica y el punto cedente; en cuanto al esfuerzo de fluencia el comportamiento fue imperceptible.

Gráfica 3. Comparación reológica en las formulaciones F2.



Gráfica 4. Comparación reológica en las formulaciones F3**.**



Con respecto a los resultados obtenidos en las resistencias de geles a 10 segundos y 10 minutos antes y después de la adición del nanomaterial, muestran que la adición del producto HX-1 no altera de manera significativa la tendencia de los fluidos a gelificarse y no requieren altos esfuerzos de corte al momento de empezar el movimiento del fluido a una velocidad establecida.

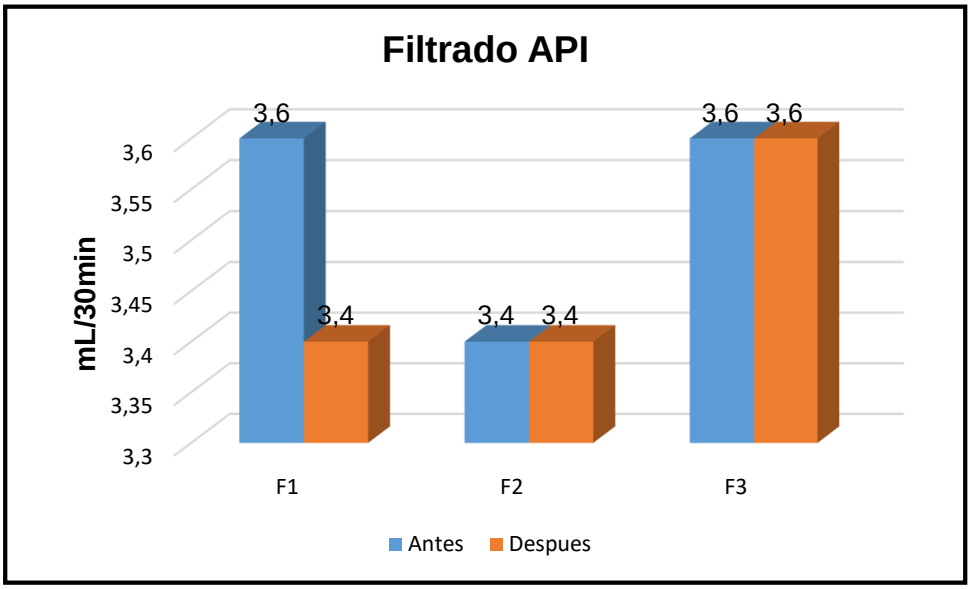
En la **tabla 30** se puede observar los resultados correspondientes a las pruebas de filtrado API, filtrado a alta presión y alta temperatura, prueba de taponamiento de permeabilidad y al análisis químico realizadas a las formulaciones antes de la adición del nanomaterial y después de haber adicionado el mismo.

Tabla 30. Resultados pruebas de filtrado y análisis químico.

ANTES DE LA ADICIÓN DEL NANOMATERIAL				
		F1	F2	F3
Filtrado API, 30 min	Filtrado 30 min	3,6	3,4	3,6
	Cake	2/32	2/32	2/32
HPHT @180°F/δ500psi	Valor HPHT, ml	12	14,4	12
	Cake	2/32	2/32	2/32
PPT @180°F/ 1000 psi Disco 20 µm	Spurt Loss, mL	1	1,2	3,4
	Filtrado, mL	9,2	13,4	10
	Valor PPT, mL	19,4	28	23,4
Análisis Químico	**Alcalinidad** Pf, ml H2SO4 N/50	0,2	0.2	0,2
	Alcalinidad Mf,ml H2SO4 N/50	1,62	1,2	1,2
	Cloruros AgNO3 1000 ppm	1720	1620	1740
	Calcios EDTA 20 epm	312	280	296
DESPUÉS DE LA ADICIÓN DEL NANOMATERIAL HX-1				
Filtrado API, 30 min	Filtrado 30 min	3,4	3,4	3,6
	Cake	2/32	2/32	2/32
HPHT @180°F/ 500 psi	Valor HPHT,ml	6	8,0	8,5
	Valor HPHT total ml	12	16	17
	Cake	2/32	2/32	2/32
PPT @180°F/δ1000 psi Discos 20	Spurt Loss, mL	1,8	1,4	2,4
	Filtrado, ml	6,6	11	11
	Valor PPT, mL	15	23,4	24,4
Análisis Químico	**Alcalinidad** Pf, ml H2SO4 N/50	0,2	0.2	0,2
	Alcalinidad Mf,ml H2SO4 N/50	1,3	1,26	1,2
	Cloruros AgNO3 1000 ppm	1680	1660	1620
	Calcios EDTA 20 epm	280	272	320

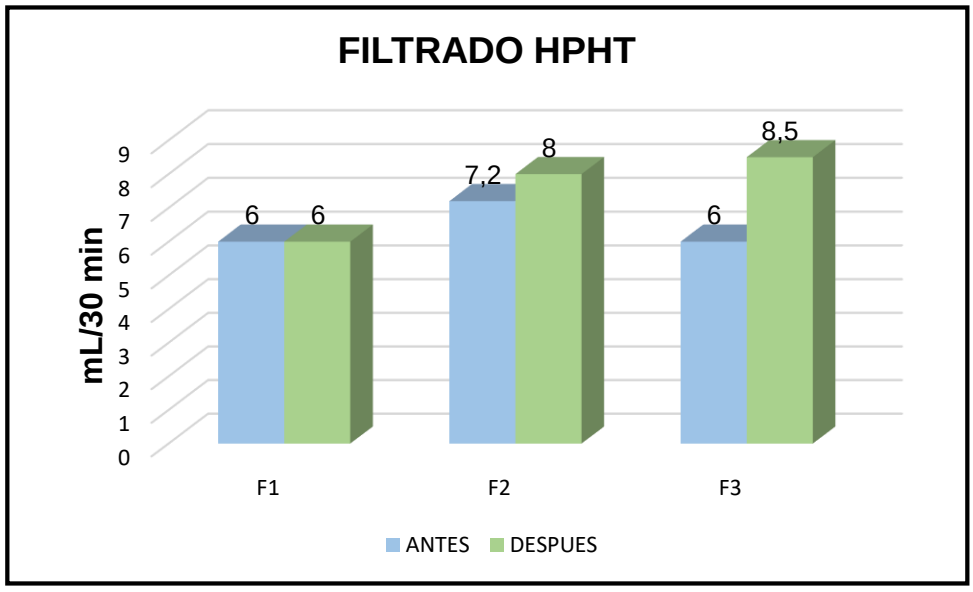
En la **figura 46** se puede comparar los diferentes valores de filtrados obtenidos antes y después de la adición del nanomaterial, en donde se puede evidenciar que la formulación F1 muestra una disminución en el filtrado de 0.2 mL luego de haber adicionado el producto HX-1, por lo cual se puede deducir que el nanomaterial contribuyo a dicha disminución, en lo que respecta a las formulaciones F2 y F3 no se ve reflejado un cambio en los valores de filtrado API.

Figura 46. Comparación de filtrado API.



Los resultados obtenidos de los filtrados a condiciones de alta temperatura y presión mostrados en la **figura 47** no reflejaron cambios en los valores de filtrado luego de 30 minutos, por el contrario, se evidencia un aumento en dichos valores en las formulaciones F2 y F3, y un valor estable en el filtrado en la formulación de F1 luego de la adición del nanomaterial.

Figura 47. Comparación de filtrado HPHT.

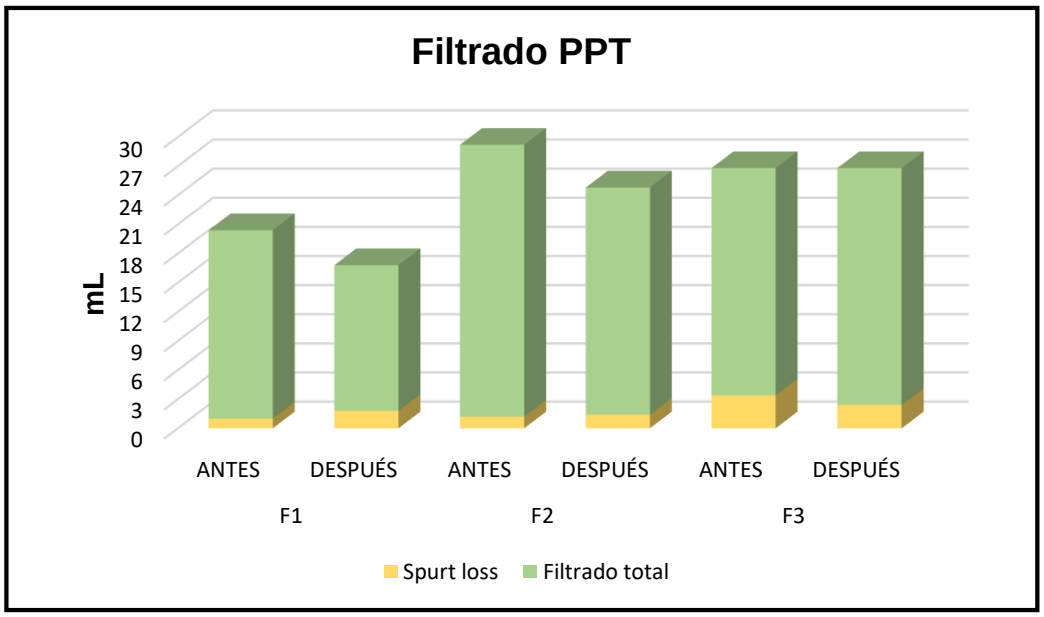


La prueba de taponamiento de permeabilidad se realizó con el propósito de simular las fracturas y gargantas porales por medio de un disco de aloxita de 20 micras (tamaño previamente estandarizado por Ecopetrol para simular la sección 12 ¼), la prueba se realizó a condiciones de presión de 1000 Psi y temperatura de 180 °F.

La **figura 48**, muestra los valores de spurt loss y filtrados totales obtenidos en cada formulación antes y después de haber adicionado el nanomaterial.

Los resultados de filtrado total mostrados en las formulaciones F1 y F2 reflejaron una reducción de 4.4 mL y 4.6 mL respectivamente a pesar de verse un aumento en los valores de spurt loss, después de la adición del nanomaterial HX-1, lo cual evidencia una mejoría en el desempeño de ambas formulaciones, sin embargo, la formulación F3 no reflejo ningún cambio en el filtrado total, aunque se halla evidenciado una disminución en el spurt loss de 1 mL

Figura 48. Comparación resultados PPT.



En los resultados adquiridos del análisis químico en la **tabla 30,** se pudo observar que al adicionar el nanomaterial HX-1. en las formulaciones F1, F2 y F3, éste no causo cambios en la alcalinidad de las formulaciones propuestas y al cumplir con la desigualdad de 2Pf<Mf se puede deducir que hay presencia de carbonatos y bicarbonatos en el sistema, tanto antes y después de la adición del nanomaterial, por tal motivo es necesario mantener un pH alcalino con el fin controlar la formación de dichos iones mediante el uso de cal como se evidencia en la formulación planteada en la **tabla 27,** sin embargo, en las formulaciones planteadas se evidencio un alto contenido de calcios, los cuales pueden alterar el desempeño de los

polímeros adicionados al sistema, por tal motivo es necesario controlar el pH a un valor aproximado de 10.5 con soda caustica con el fin de disminuir el contenido de calcios y evitar las solubilización de los mismos en el sistema .

La **tabla 31** muestra los resultados obtenidos de una prueba de PPT adicional realizada con un disco de 35 micras a condiciones de presión de 1000 psi y temperatura 180 °F, en la cual se ve reflejado una disminución de 8 mL en el spurt loss y de 3 mL en el valor del filtrado total después de haber adicionado el nanomaterial. Cabe resaltar que esta prueba se realizó con la formulación del fluido de la fase 1, debido a que se quería observar el desempeño individual del nanomaterial, es decir, sin ningún otro material obturante.

Tabla 31. Resultados prueba PPT con disco de 35 micras.

			F1	F2
PPT (35 Micras)Presión: 1000 psi Tempeartura: 180°F	Spurt Loss	mL	12	4
	Fitrado 30 min	mL	21	18
	Fitrado total	mL	54	40

Esta prueba se realizó con el fin de tener una noción del comportamiento del nanomaterial en un tamaño de garganta poral mayor al evaluado en la segunda fase experimental.

4. COMPARACIÓN DE COSTOS

Una vez obtenidos los resultados de las pruebas de laboratorio se establece la estructura comparativa de costos entre el producto importado (HX-1) y el producto sintetizado (HXS-1), con el fin de obtener la mejor opción de adquisición del nano-material.

En lo que respecta al costo del HX-1, este se determinó mediante un proceso de selección de proveedores y el costo del producto HXS-1 se realizó mediante la elaboración de una estructura de costos a nivel laboratorio para luego realizar un escalamiento a nivel de campo.

United States Dollar (USD) fue la moneda a la cual se realizó el análisis de costos en esta investigación, por tal motivo se hizo necesario utilizar la tasa de cambio representativa del mercado (TRM) con el fin de convertir los costos nacionales a USD.

4.1 PARÁMETROS DE SELECCIÓN DE UN PROVEEDOR

Para la selección del producto HX-1 se realizó una revisión bibliográfica con el fin de establecer los parámetros de selección, los cuales ayudaron a identificar el proveedor que mejor se adecuara a los parámetros establecidos.

A partir del estado del arte revisado se evidencia un proceso evolutivo en la selección de criterios que permiten determinar el proveedor adecuado para una organización, por su parte los autores Huang y Keskar plantean que el elemento fundamental para garantizar el éxito de un proceso de selección de proveedores, se sustenta en determinar aquellos criterios que responden a la estrategia y a los objetivos de cada organización.[49]

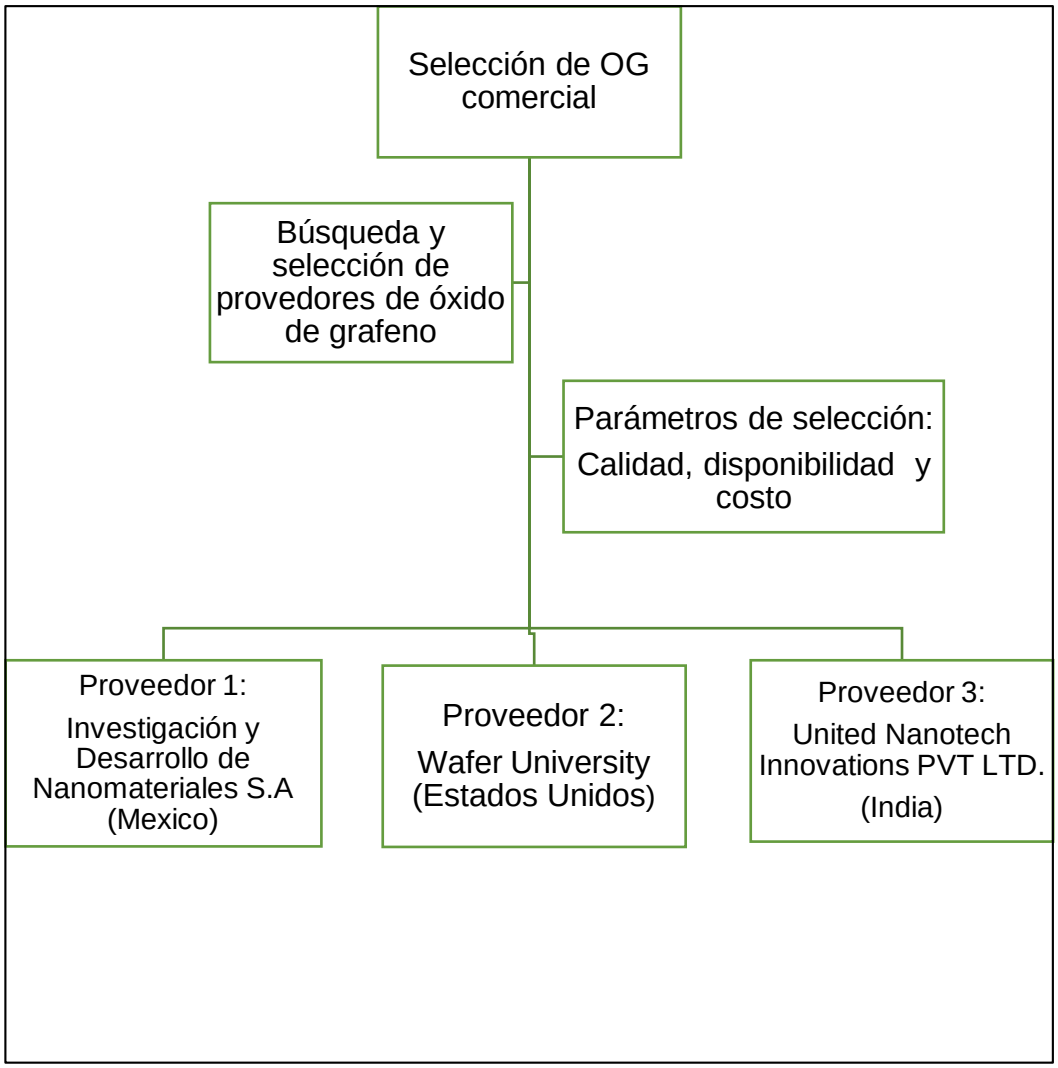
Schroeder, Anderson y Cleveland (1986) realizaron investigaciones que identificaban las variables adecuadas para la selección de proveedores, dichas investigaciones revelaron que existía un acuerdo entre los empresarios estadounidenses sobre la existencia de cuatro prioridades competitivas básicas: costos, flexibilidad, calidad y entrega; posteriormente, una revisión de literatura publicada por Weber, Current y Benton (1991), basada en el análisis de 74 artículos científicos, se estableció que las prioridades eran la calidad y la fiabilidad en la entrega. [50]

[49] SARACHE, W. CASTRILLON, O y ORTIZ, L. Selección de proveedores una aproximación al estado del arte. Departamento de ingeniería industrial Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.2009. 145-167. 155p
[50] Ibíd. 156p

Leong, Snyder y Ward (1990) y Miltenburg (1995) detectaron la aparición de nuevas prioridades competitivas, el servicio, innovación y la responsabilidad social y ambiental (Asone y Noci, 1998; Sarkis, 2001). Sin embargo, algunos autores demostraron que el costo y el desempeño de las entregas seguían siendo prioritarios.[51]

Con base en la teoría revisada se determinó que los factores a evaluar en la selección del proveedor son: la calidad, disponibilidad y costo, la **figura 49** muestra un esquema con la metodología utilizada para la selección del proveedor.

Figura 49. Selección de proveedores.



[51] Ibíd. 156p

Como se mencionó anteriormente la **figura 49** resume el proceso que se llevó a cabo para la selección del proveedor, teniendo en cuenta los criterios de selección de calidad, disponibilidad y costo.

4.2 PROCESO DE SELECCIÓN ÓXIDO DE GRAFENO COMERCIAL

A continuación, se describen brevemente los parámetros y la metodología realizada para la selección del HX-1.

4.2.1 Calidad. En esta investigación la calidad hace referencia a la pureza y presentación del producto, las cuales se describen a continuación:

- Presentación: Durante la búsqueda de un proveedor para la adquisición del óxido de Grafeno se encontró que la presentación comercial se puede dar en polvo y en solución. La comercialización del óxido de grafeno en solución viene presentada en concentraciones de 4mg/mL, aproximadamente, es decir que para grandes requerimientos la cantidad de óxido de grafeno diluido en agua es muy baja al encontrarse disperso, generando la necesidad de usar mayores cantidades de óxido de grafeno.

  En lo que respecta al óxido de grafeno en polvo, este permite un mejor control y manipulación del producto ya que su cuantificación es más sencilla, que la presentación en dilución ya que no se tiene en cuenta la cantidad de agua contenida al momento de su aplicación como aditivo en un fluido de perforación. Por tal motivo, la presentación requerida del producto fue en polvo. La **tabla 32** muestra las presentaciones en las cuales los proveedores comercializan el producto.

Tabla 32. Presentación del producto

	Presentación
Proveedor 1	Polvo
Proveedor 2	En solución
Proveedor 3	Polvo

En la **tabla 32** se resaltan los proveedores que cumplen con el requerimiento hecho con base en la presentación, es decir que el aspecto físico del material sea en polvo

- Pureza: Este ítem hace referencia al nivel de oxidación del producto, es decir que posea un alto contenido de carbón y oxígeno y un bajo contenido de contaminantes. Además, que se le hayan hecho técnicas de caracterización que verifiquen la calidad del producto. La **tabla 33** muestra la composición elemental de cada producto ofrecido por los proveedores.
-

Tabla 33. Composición química del nano-material

Elemento químico	Proveedor 1 %	Proveedor 2 %	Proveedor 3 %
Carbón (C)	65	49	77.5
Oxigeno (O)	20	41	16
Contaminantes			
Azufre (S)	10	2	0.4
Hidrogeno (H)	N/A	1	1.2
Nitrógeno (N)	N/A	1	4.9
Silicio(Si)	3	N/A	N/A
Fosforo (P)	2	N/A	N/A

Los proveedores dos y tres son los que mejor se ajustan al parámetro de pureza. A pesar de que el proveedor 1 tiene un producto con un alto contenido de carbono y oxigeno es descartado debido a que la técnica de análisis utilizada según la ficha técnica del proveedor realiza una medición de la composición elemental de la superficie del material.

Las fichas técnicas entregadas por cada proveedor se encuentran en el **Anexo C, D y E** en donde se puede corroborar la información descrita anteriormente.

4.2.2 Disponibilidad. Este parámetro de selección hace referencia a la capacidad de producción de cada proveedor; es decir, que posean la infraestructura necesaria para producir y entregar grandes cantidades de material. Para efectos de esta investigación dicha cantidad equivale a 50kg equivalentes a 1 saco en campo, por ende, a cada proveedor se le solicito una. cotización en la que se especificara la capacidad de producción para la cantidad requerida (50 kg).

La **tabla 34** muestra la capacidad de producción de cada proveedor según las cotizaciones enviadas.

Tabla 34 Disponibilidad del nanomaterial

	Disponibilidad
Proveedor 1	Capacidad de producción: menor a 20 kg
Proveedor 2	Capacidad de producción: 4mg/mL (Escala laboratorio)
Proveedor 3	Capacidad de producción: mayor a 50 kg

Según las cotizaciones envidas por cada proveedor, se estableció que el único proveedor con la disponibilidad y capacidad de despacho era el proveedor 3.

4.2.3 Precio. Hace referencia al valor de adquisición del producto en dólares(USD), para una cantidad solicitada de 50kg.

La **tabla 35** muestra el costo comercial del producto entregado por cada proveedor según la capacidad de producción.

.

Tabla 35 Costos del nanomaterial

	Cantidad	Valor USD
Proveedor 1	20kg	70.000
Proveedor 2	4mg/mL	119
Proveedor 3	50kg	21.500

En la **tabla 35** se resalta el proveedor 3 debido a que maneja los valores de adquisición del producto más bajos del mercado. Los costos expuestos en la **tabla 35** incluyen transporte hasta Bogotá D.C Colombia, los costos de liberación de aduana en Colombia no están incluidos.

Una vez analizados los parámetros anteriormente descritos, se concluyó que el proveedor 3 fue el que mejor se ajustó a los parámetros de selección. Las cotizaciones de cada proveedor se encuentran en el **Anexo F, G y H.**

4.3 ANÁLISIS DE COSTOS HXS-1

4.3.1 Costos de materia prima y reactivos. El producto sintetizado (HXS-1) se elaboró a escala laboratorio, por lo cual se hace necesario realizar una proyección de costos que permita tener una aproximación del costo del material para su aplicación en campo; los factores a tener en cuentas para determinar dicha aproximación serán la materia prima nacional (grafito), reactivos, hora ingeniero y alquiler de laboratorio.

Para la producción del nanomaterial HXS-1 se realizaron 20 procesos experimentales donde se obtuvieron 60 g del mismo. En cada proceso se utilizaron los mismos reactivos, en la misma cantidad y concentración por lo que no se presenta una variación significativa en la estructura de costos después de los 20 procesos experimentales.

En la **tabla 36**, se muestran los costos y cantidad de la materia prima y reactivos utilizados en la síntesis del HXS-1.

Tabla 36 : Costos de materiales y reactivos

Materiales /Reactivos	Cantidad	Costo (COP)
Grafito	60 g	250
Nitrato de sodio	30 g	10.512
Ácido sulfúrico [95%-98%]	1380 mL	64.860
Permanganato de potasio	180 g	113.760
Peróxido de hidrogeno [30%]	100 mL	15.760
Ácido clorhídrico [37%]	1000mL	41.600
Subtotal		236.400
IVA 19%		44.916
Total		281.146

La producción de 60g tuvo un costo equivalente a 281.146 COP a escala laboratorio, cabe resaltar que este costo no tiene en cuenta el alquiler del laboratorio y la hora ingeniero invertida en su producción.

4.3.2 Costos de ingeniería por mano de obra. Los costos de ingeniería hacen referencia al salario devengado por lo ingenieros a cargo del proceso de la síntesis del nanomaterial HXS-1. Según la Asociación Colombiana de Ingenieros (ACIEM)52 el sueldo mínimo para un ingeniero en formación sin experiencia es de tres salarios mínimos mensual legal vigente (SMMLV).

Cabe resaltar que el SMMLV usado para los cálculos correspondió al del año 2016 el cual equivale a 689.000 COP según el Ministerio de trabajo, debido a que fue el año en el cual se realizó la síntesis del HXS-1.

En la **tabla 37** se presentan los costos generados durante el tiempo invertido por ingeniero para la síntesis del nanomaterial HXS-1.

Tabla 37. Costos por mano de obra

Numero de ingenieros	SMMLV	Tiempo invertido (Meses)	Costo total (COP)
2	689.000 COP	1	1’378.000

[52] Asociación Colombiana de Ingenieros. Manual de referencia de tarifas para la contratación de servicios profesionales de ingeniería en Colombia. 2ed. Bogotá D.C. ACIEM Cundinamarca. 2008. 13p

4.3.3 Costos por alquiler del laboratorio. Los costos del laboratorio se refieren al alquiler de las instalaciones donde se realizó la síntesis del HXS-1, la cual incluye equipos, insumos, y disposición de residuos cuyo valor fue de 7.000.000 COP incluido IVA, la cotización formal se puede ver en el **Anexo I.**

Teniendo en cuenta los parámetros descritos anteriormente, el costo total de producción de 60g del nanomaterial HXS-1 a escala de laboratorio fue de 8.659.146 COP o equivalente a 2923.63 USD teniendo en cuenta una tasa representativa del mercado (TRM) de 2.961,78 COP correspondiente al día 6 de mayo del 2017.

Los costos determinados aplican a escala laboratorio, por lo que se haría necesario garantizar las condiciones de infraestructura y talento humano para poder cumplir con los requerimientos a condiciones de campo y disminuir los costos de producción del nanomaterial.

Según la investigación realizada las empresas que cuentan con la infraestructura y talento humano para la producción a gran escala del producto, están ubicadas en México e India, los nombres de las compañías se mencionan en la **figura 58**, pero al tener sus procesos patentados no fue posible tomar como referencia sus procesos y equipos utilizados en la etapa de producción a gran escala.

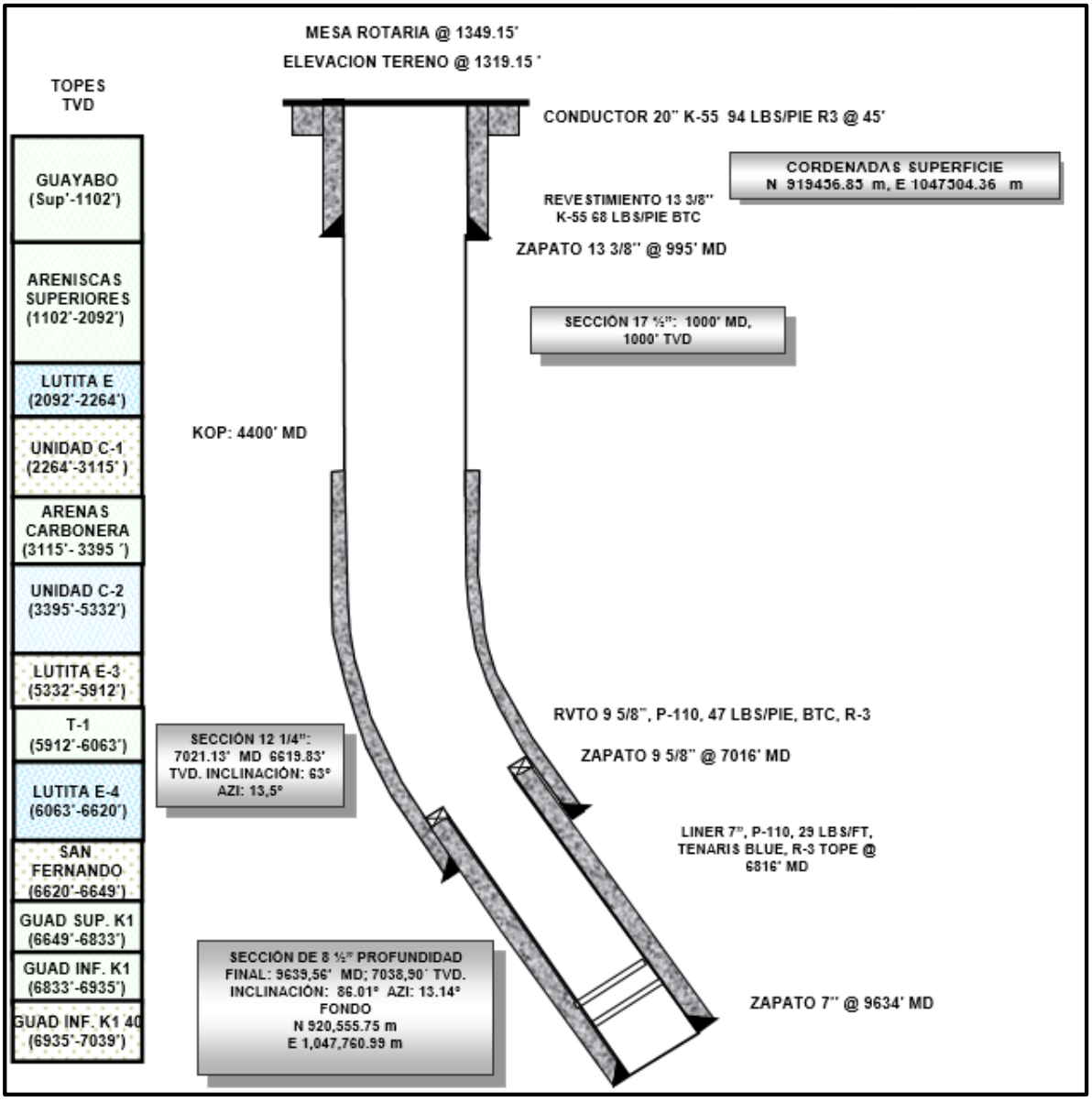
Basados en la estructura de costos realizada anteriormente para el óxido de grafeno, se determinó que la mejor opción para su adquisición es la importación del mismo, como se mencionó anteriormente dicho valor corresponde a 21.500 USD.

4.4 COSTOS ESTIMADOS PARA APLICACIÓN EN CAMPO

Una vez determinados los costos del HX-1 y HXS-1, se procede a realizar la estructura de costos del material para su aplicación en la fase 12 ¼, en las unidades litológicas Lutita E3 y Lutita E4.

Para ello, se determinó el volumen en barriles (bbls) necesarios para la fase 12 ¼, teniendo en cuenta el volumen del sistema activo y un volumen adicional correspondiente al porcentaje de washout de 10% estandarizado por Ecopetrol S.A. para la determinación de dicho volumen en la sección de interés de esta investigación, se tomó como referencia un estado mecánico del pozo Castilla 192, el cual se muestra en la **Figura 50.**

Figura 50 Estado mecánico: Pozo Castilla 192



Fuente: ECOPETROL S.A Y HALLIBURTON ENERGY SERVICES, Programa de fluidos de perforación pozo Castilla 192 .8 p.

Según el estado mecánico de la **figura 50** el intervalo al cual se determinó el volumen en barriles de la fase 12 ¼, se encuentra entre 1000 ft y 6620ft, el cual abarca una longitud de 5620 ft. Adicionalmente se tomó un porcentaje de washout equivalente a un 10% para dicha sección. La **ecuación 8,** muestra los cálculos realizados para determinar dicho volumen.

Ecuación 8. Capacidad volumétrica sección 12 ¼

$$Volumen\ (bbls) = \frac{ID^2(in) * \%washout}{1029.4} * longitud\ (ft)$$

$$Volumen\ (bbls) = \frac{12.25^2(in) * 1.10}{1029.4} * 5620\ (ft)$$

$$= 901.19\ bbls \approx 902\ bbls$$

La **ecuación 9** muestra los cálculos correspondientes al volumen de fluido requerido para la sección 17 ½ previamente revestida con revestimiento de diámetro externo $13^{3/8}$ y diámetro interno de 12.415 con una longitud equivalente a 1000ft según el estado mecánico de la **figura 59**.

Ecuación 9. Capacidad volumétrica sección 17 ½

$$Volumen\ (bbls) = \frac{12.415^2(in)}{1029.4} * 1000\ (ft)$$

$$= 149.7\ bbls \approx 150\ bbls$$

El volumen requerido de fluido de perforación para realizar los cálculos de las libras de óxido de grafeno necesarias, equivale a la sumatoria de los barriles hallados en las **ecuaciones 8 y 9** y al volumen requerido en los tanques del sistema activo cuyo valor se aproxima a 500 Bbl (valor asignado por Ecopetrol S.A), dando un total de 1552 Bbl.

Según las pruebas de laboratorio realizadas en la segunda fase experimental (numeral **3.11.2**), la concentración utilizada del producto fue de 2 lpb, por tal motivo, los cálculos realizados en la **ecuación 10** se hicieron con referencia a este valor.

Ecuación 10 Libras requeridas de OG

$$Libras\ requeridas\ de\ OG = [Lb\ por\ barril\ OG] * Numero\ de\ barriles$$

$$Libras\ requeridas\ de\ OG = 2lb/bbl * 1552bbl$$
$$= 3104\ lb\ de\ OG$$

El costo estimado al cual se realizó el escalamiento del nanomaterial a campo se seleccionó tomando como referencia la aplicación de una tecnología similar en Ecopetrol SA, cuyo precio de adquisición inicial era tan elevado como lo es en la actualidad el nanomaterial evaluado en esta investigación, al no tener una masificación comercial del mismo y al ser una tecnología nueva con pocos estudios de aplicación en la industria. Por tal motivo se espera poder adquirir el nanomaterial en estudio a mediano y largo plazo para la aplicabilidad en campo por un costo igual o inferior al de la tecnología ya aplicada anteriormente por Ecopetrol SA cuyo valor actual es de 2156 USD por saco de 50 kg o 110 lb

La **ecuación 11** muestra los cálculos realizados para la conversión de libras requeridas de óxido de grafeno a Sacos (Sx).

Ecuación 11 Conversión lb a Sx

$$110lb = 1Sx$$

$$Sx = \frac{3104\ lb}{110\ lb}$$

$$Sx = 28.22 \approx 29$$

Una vez hecho el cálculo de los sacos requeridos para la sección en estudio, se halló el costo del nanomaterial para su aplicación como aditivo en el fluido de perforación, teniendo en cuenta que un saco de óxido de grafeno se pudiese adquirir a un precio máximo de 2156 USD y al requerir 29 sacos del nanomaterial en la sección de interés, se determinó que el costo para su aplicación en campo a mediano o largo plazo es de 62.524 USD o 39.2 USD por barril.

Una vez realizada la estructura de costos, se determinó que para obtener el nanomaterial nacionalmente es necesario contar con la infraestructura necesaria y personal debidamente capacitado con el fin de optimizar el proceso de síntesis y lograr una rentabilidad en su producción , a pesar que se identificaron compañías que tienen alta capacidad de producción del nanomaterial en la actualidad, sus precios comerciales de adquisición son elevados para una implementación en campo, por tal motivo no es viable la implementación de la tecnología en la actualidad.

5. CONCLUSIONES

- Las unidades litológicas Lutitas E3 y E4 presentes en la Formación Carbonera en la fase 12 ¼ de los Campos Castilla y Chichimene causan problemas operacionales como inestabilidad mecánica debido a la interacción que hay en el sistema roca-fluido a causa de la presencia de microfracturas en las rocas y al alto contenido de minerales arcillosos.

- Con ayuda de las técnicas de caracterización realizadas en esta investigación (infrarrojo, análisis elemental, difracción de rayos X, Raman, Microscopia electrónica de barrido y análisis térmico gravimétrico) se determinó que el nanomaterial HXS-1, tuvo un buen proceso de oxidación en la etapa de síntesis, sin embargo, su proceso de exfoliación no fue el más adecuado al no lograr una separación completa en las capas después de haber realizado la oxidación.

- Las pruebas de Infrarrojo, Análisis elemental y Difracción de rayos X realizadas al nanomaterial HX-1, demostraron la calidad del producto para su implementación como aditivo en un fluido de perforación; al presentar grupos funcionales tales como hidroxilos y carboxilos, al igual que se presentó un contenido significativo en peso de oxígeno igual a 9.81 % y un alto contenido de carbono equivalente a un 88.1948%. A pesar de que estos valores correspondientes al análisis elemental realizado no son similares a los entregados en la ficha técnica del nanomaterial por el proveedor. Por otro lado, se evidencio la buena exfoliación del producto al tener los picos correspondientes a la estructura del óxido de grafeno en el espectro de XRD.

- Aunque el nanomaterial HXS-1 evaluado en la primera etapa de experimentación mostro un buen desempeño en las pruebas realizadas, éste no se evaluó en la segunda etapa al concluir mediante las pruebas de caracterización hechas al nanomaterial que este no tenía un buen grado de pureza al poseer un alto contenido de azufre y al no garantizar la exfoliación del nanomaterial.

- Las pruebas de laboratorio realizadas al nanomaterial HX-1 en la segunda etapa experimental, demostraron que la formulación F1, fue la que mejor comportamiento tuvo al disminuir los valores de filtrado API en 0.2 mL y PPT en 4.4mL después de la adición del nanomaterial, lo cual significa que el nanomaterial tuvo un buen desempeño como aditivo mecánico o material obturante para la inhibicion de lutitas al mejorar el sello en el disco de aloxita de 20 micras.

- La prueba de PPT realizada con el nanomaterial HX-1 con un disco de 35 micras demostró una reducción de 3 mL en el filtrado total, lo cual demuestra que el nanomaterial no solo puede tener aplicabilidad en la sección evaluada en esta investigación, sino también podría tener un buen rendimiento en la sección de yacimiento, lo cual se deberá evaluar mediante pruebas de retorno de permeabilidad con el fin de verificar el potencial daño a la formación productora.

- Según la estructura de costos realizada para el HXS-1 se estableció que el costo de producción a escala de laboratorio del nanomaterial fue alto (2923.63 USD/ 60g teniendo en cuenta una tasa representativa del mercado (TRM) de 2.961,78 COP correspondiente al día 6 de mayo del 2017), por lo tanto, hacer una proyección de costos del mismo a una escala de producción de campo no es factible al no contar con la infraestructura y equipos necesarios para lograr una disminución de costos en su producción.

- Aunque el análisis de costos realizado reflejo que actualmente es más económico importar el nanomaterial, esto no significa que su aplicación en campo en la actualidad sea rentable al ser una tecnología en desarrollo, por tal motivo se espera que a mediano o largo plazo dicho producto alcance valores iguales o inferiores a los de tecnologías similares ya desarrolladas y masificadas comercialmente como las nanopartículas de sílice.

6. RECOMENDACIONES

- Evaluar otros métodos de síntesis utilizados para la obtención del óxido de grafeno con el fin de producirlo a un menor costo.

- Al sintetizar el nanomaterial es recomendable realizar el proceso de exfoliación mediante un sonicador (punta sónica) con el fin de garantizar una mejor separación en las capas del óxido de grafito.

- Al momento de evaluar el desempeño de un nuevo producto o aditivo en un fluido de perforación, se recomienda corroborar las especificaciones técnicas del mismo entregadas en la ficha técnica por parte del proveedor, con el fin de garantizar la calidad del producto.

- Realizar un estudio de factibilidad para la implementación de una planta de producción de óxido de grafeno a nivel nacional.

- Evaluar el nanomaterial con la formulación del fluido de perforación descrita en esta investigación en un tamaño de garganta poral mayor a 20 micras.

- Evaluar el nanomaterial en la sección de yacimiento mediante pruebas de laboratorio, haciendo énfasis en la prueba de retorno de permeabilidad con el objetivo de determinar el daño que causa el nanomaterial a la formación.

- Evaluar técnica y financieramente la realización de un corazonamiento en la fase 12 ¼ con el fin de efectuar una prueba especializada (membrane shale test) para determinar el tamaño real de las micro fracturas y gargantas porales de las lutitas E3 y E4 de los campos Castilla y Chichimene.

- Mantener la concentración de aditivos de inhibición química, para minimizar la hidratación de arcillas presentes en la formación y mantener un control de MBT.

BIBLIOGRAFÍA

AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. Estudio integrado de crudos pesados. Cuenca Llanos Orientales, 2010. 10 p.

AGUIRRE, Francisco. Síntesis y caracterización de capas conductoras de Grafeno. Cantabria. Universidad de Cantabria. Interuniversitario nuevos materiales.2015.50 p.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Recommenden practice for field testing wáter based drilling fluids. API RP 13 B-1. 4 ed. Washington D.C.: API Publishing Services.2009. 104 p.

ARIAS Martínez, Heydy Yurani. Patronamiento de las tendencias direccionales en las formaciones en la cuenca de los llanos orientales. (municipios de Acacias y Castilla la Nueva, departamento del Meta). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeierias.2012. 156 p.

ASOCIACIÓN COLOMBIANA DE INGENIEROS. Manual de referencia de tarifas para la contratación de servicios profesionales de ingeniería en Colombia. 2ed. Bogotá D.C. ACIEM Cundinamarca. 2008. 92 p.

BAKER HUGHES. Manual de Ingeniería. Houston: 1998. Páginas 569.

BANCO DE LA REPUBLICA. Tasa representativa del mercado. [En línea]. Copyright 2013. [Citado el 06 de mayo de 2017]. Disponible en: http://www.banrep.gov.co/.

BARACALDO, Johan David y LEON, Luis Hernán. Selección de un aceite para una emulsión directa usando aceite vegetal como fluido de perforación para la fase productiva de la Formación Guadalupe en los Campos Chichimene y Castilla. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías.2012.110 p.

BLANCO Arenas, Sayda Lenny. Herramienta informática para el seguimiento del control de producción del Campo Castilla. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierias. 2009. 161 p.

CESPEDES, Diana Marcela y VARGAS, Juan David. Evaluación de dos fluidos de perforación base aceite como sustituto del fluido base agua utilizado en la perforación de la Formación Carbonera en los Campos Castilla y Chichimene de la Cuenca de los Llanos Orientales a nivel laboratorio. Bogotá D.C. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierias.2015. 261 p.

CHANDRA, Sekhar. Applications of Graphene and Graphene oxide based nanomaterials. Oxford.: Elsevier,2015. 84 p. ISBN 978-0-323-37521-4.
CHEN, Ji. BOWEN, Yao. CHUN, Li y GAOQUAN Shi. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of Graphene oxide. ELSEVIER.2013. 5 p.

CRUZ Juan Francisco. Nanotecnología aplicada a la industria petrolera. México D. F: Universidad Nacional Autónoma de Mexico. Facultad de Ingeniería.2013.103 p.
DUARTE, Luis Alejandro. Funcionalización del polímero conductor P_3HT con Óxido de Grafeno u Óxido de Grafeno reducido para su evaluación como capa activa en las celdas solares orgánicas. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia.Facultad de Ciencias .2015. 53 p.

ECOPETROL S. A Y HALLIBURTON ENERGY SERVICES, Programa de fluidos de perforación pozo Castilla 192 V1. Bogotá D.C.50 p.

ECOPETROL S.A. Reporte final de corrida pozo 364. Bogotá.2014.

GARCÍA, Martínez Vanessa. Estudio de la estabilidad del Óxido de Grafeno con el tiempo. España: Universidad de Oviedo. Departamento de la ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica.2013 61 p.

GOUD, M. GIVI, J. Drilling fluid additives and engineering to improve formation integrity.Mumbai. MI-SWACO. 2006. 6 p. SPE/IADC 104002.

HOELSCHER, K. YOUNG, S. FRIEDHEIM, J. Y DE STEFANO, G.A. Nanotecchnology Application in Drilling Fluids. Ravenna, M-I SWACO.2013. 11 p. OMC2013105.

INSTITUTO AMERICANO DEL PETRÓLEO. Manual de Fluidos de Perforación. Dallas Texas.: 2001. 792 p.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACIÓN. Normas técnicas de INCONTEC NTC 1486.Documentación. Presentación de Tesis, trabajos de grados y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Sexta actualización. Bogotá: 2008.

_ _ _ _ _ _ _ . Referencias bibliográficas, contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá: El instituto, 2008.

_ _ _ _ _ _. Referencias documentales para fuentes de informaciones electrónicas. NTC4490. Bogotá: EL instituto, 1998.

KONG, X y OHADI, M. Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry An Overview of the Recent Progress.China University of petroleum and petroleum institute. Society of Petroleum Engeneers. 11 p. SPE 138241.2010.

LEGUÍZAMO, Daniel. Manual de entrenamiento básico para el sistema de control de sólidos. 1 Ed. Bogotá D.C. :2015.

LÓPEZ, I. HERNÁNDEZ, R. PALACIOS, B. JIMÉNEZ, A. YEE, I. y AGUILAR L. Síntesis y caracterización del grafeno, a partir del método de Hummers y reducción térmica con ácido ascórbico. Universidad Autónoma de Puebla.2003. 4 p.

MARCANO, D. KOSYNKIN, D. BERLIN, J. SINITSKII, A. SUN, Z. SLESAREV, A. ALEMANY, L. LU, W. y TOUR, J. Improved Synthesis of Graphene Oxide. Acsnano,2010.9 p.

MARTINEZ, Reinaldo. Síntesis y caracterización de materiales compuestos de Óxido de Grafeno con nano-partículas de plata y con dióxido de titanio. San Luis Potosí. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.División de materiales avnzados.2011. 79 p.

MORENO, Yustin Daniel y NIETO, Duvan Ernesto. Evaluación Técnico - Financiera a La Implementación De La Perforación Con Control Dinámico De Presión (MPD) En El Campo Castilla. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías.2014. 126 p.

OFFEMAN, R y HUMMERS W.Preparation of graphitic oxide. National Lead Company.1958.1 p. 1339.

PAULCHAMY, B. ARTHI, G. y LIGNESH, B. A simple approach to stepwise synthesis of Graphene oxide nanomaterial. India.J Nanomed Nanotechnol.,2015. 4 p. ISSN: 2157-7439 JNMNT.

PDVSA. Manual de fluidos de perforación CIED. Venezuela.2002.31 p.

RATTANA, T. CHAIYAKUN, S. WITIT-ANUN, N. NUNTAWONG, N. CHINDAUDOM, P. OAEW, S. KEDKEAW, C. y LIMSUWAN, P. Preparation and characterization of Graphene oxide nanosheets. Elsevier Ltd,2011. 6 p.

RODRIGUEZ, Alba Enith. Estudios de control de pozos durante las operaciones de mantenimiento y workover en el Campo Apiay y Castilla la Nueva. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías. 2008. 223 p.

SARACHE, W, CASTRILLON, O Y ORTIZ, L. Selección de proveedores: una aproximación al estado de arte. Universidad Nacional de Colombia.2009.24 p.

SCHLUMBERGER, Drilling School Manual de Fluidos de perforación y completación. Houston Texas.21 p.

SCHLUMBERGER. OilField Review Fundamentos de los fluidos de perforación. 2013, Volumen 25, No 1.69 p.

SENSOY, T. CHENEVERT, E. y SHARMA M. Minimizing water invasion in shale using nanoparticles. Universidad de Texas.2009. SPE 124429.

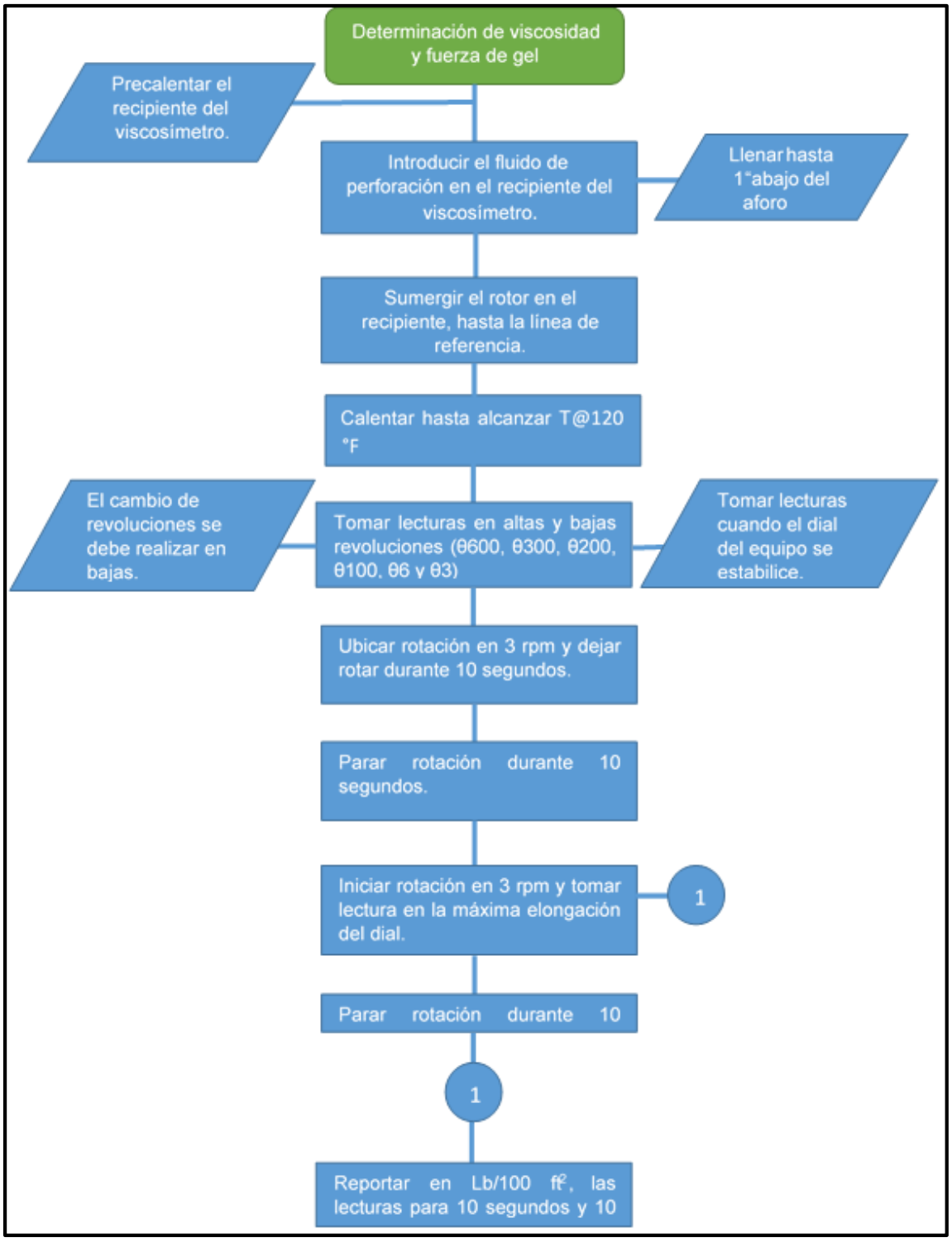
TARAGHIKHAH, S. MOHAMMADI, M. y NOWTARAKi, K. Multifunctional nanoadditive in wáter based drilling fluid for improving shale stability,.2015. 17 p. IPTC 18323- MS.

UNIVERSIDA DE ALICANTE. Análisis elemental. [En línea]. Copyright 2012. [citado el 07 de febrero de 2017]. Disponible en: https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html.

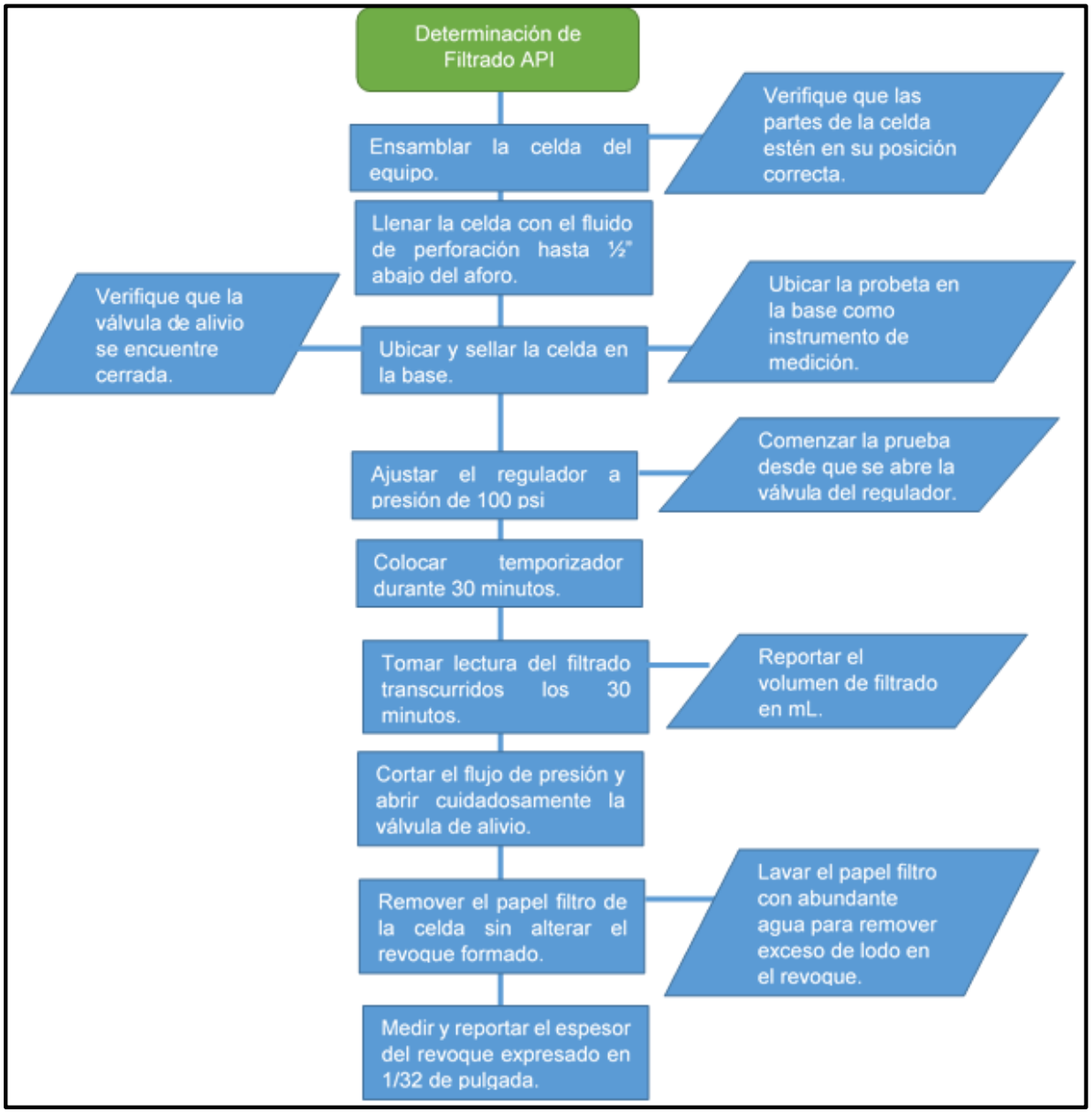
ANEXOS

ANEXO A

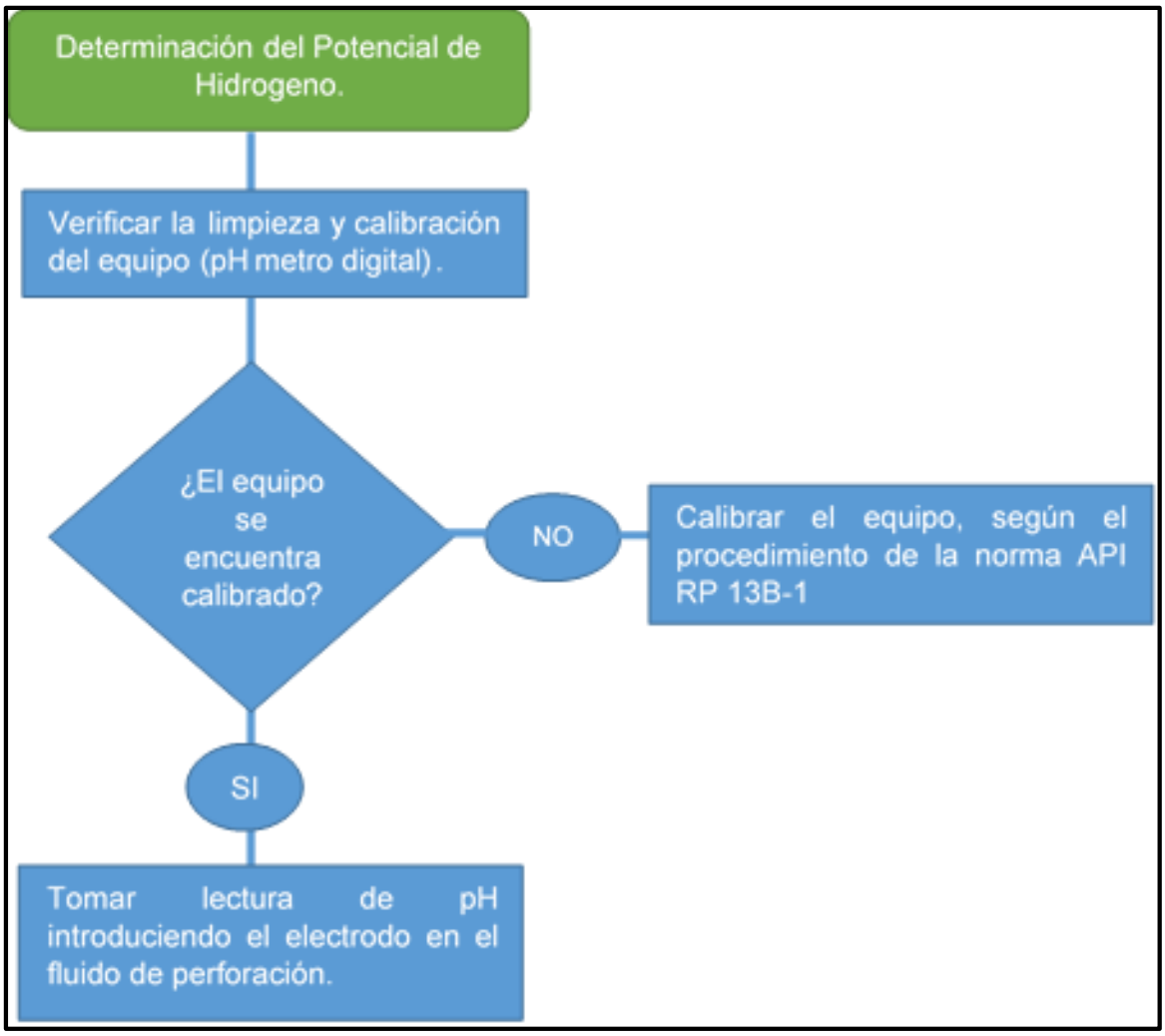
DIAGRAMAS DE FLUJO, PROCEDIMIENTOS RECOMENDADOS POR LA NORMA API RP 13B-1.



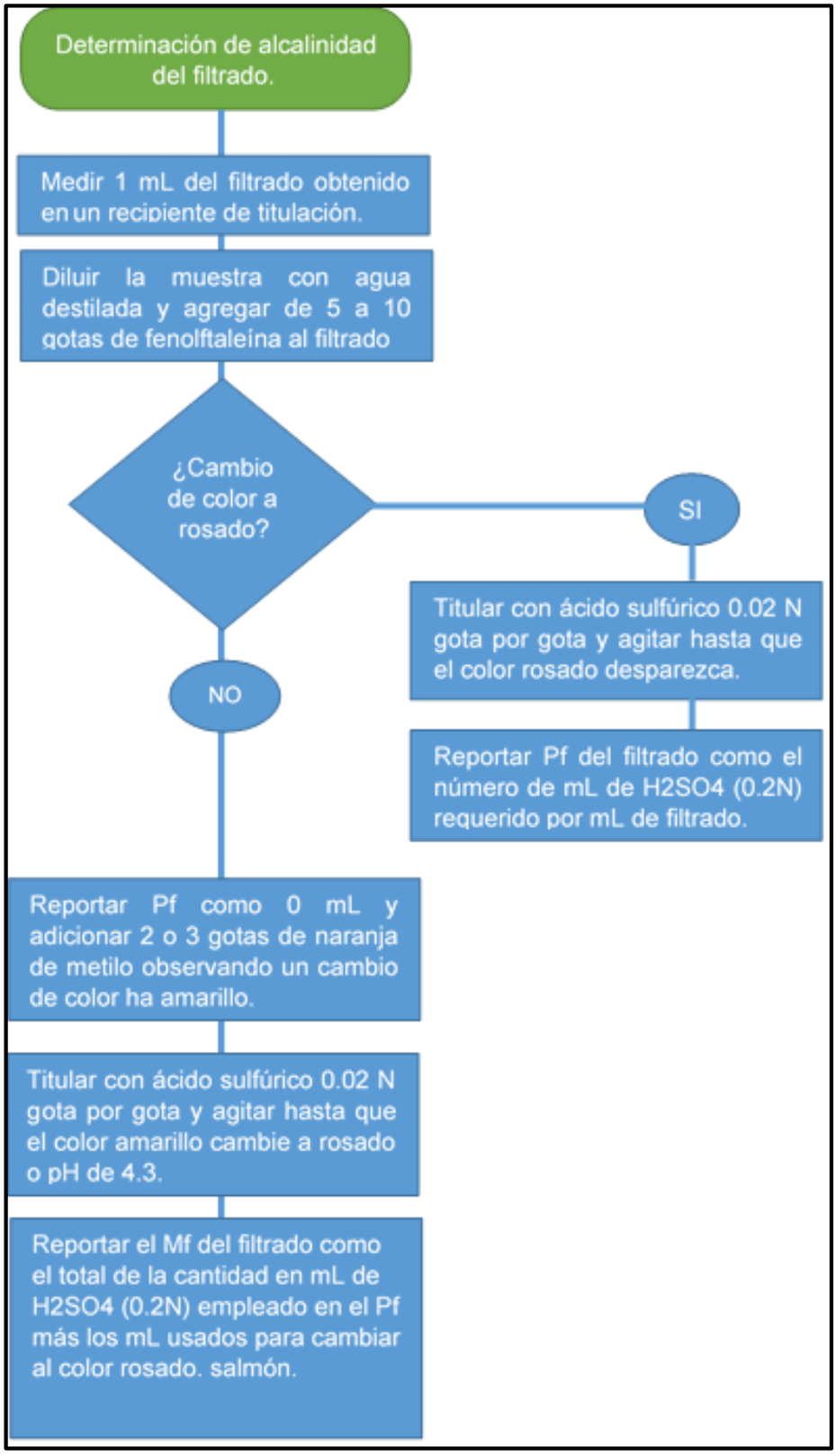
ANEXO A. (Continuación)



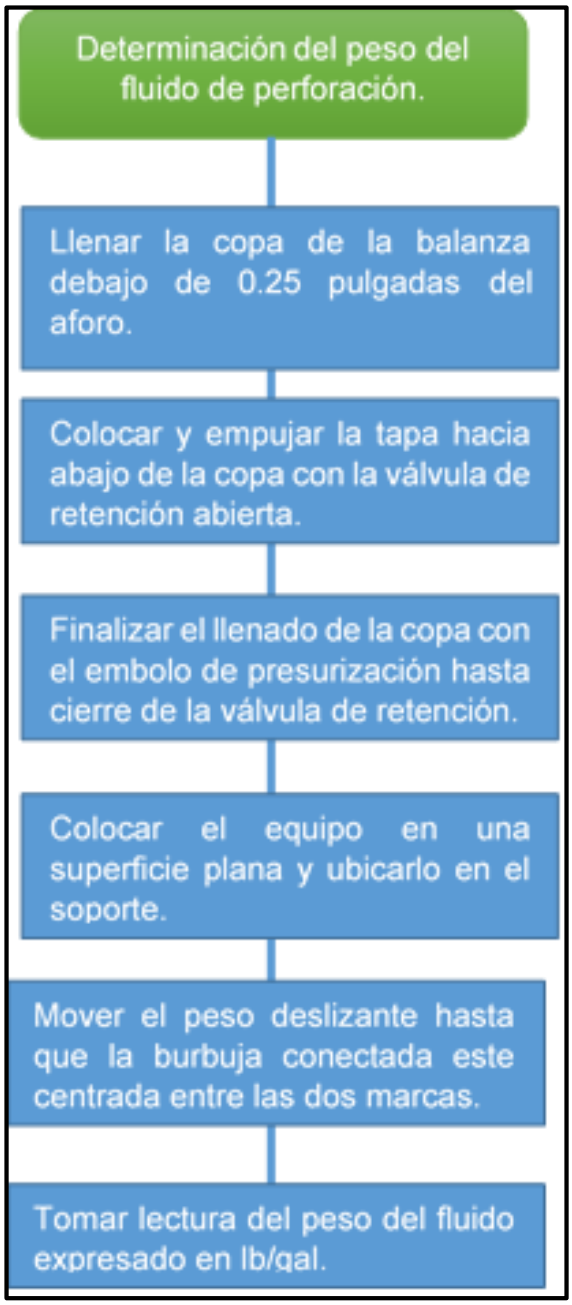
ANEXO A. (Continuación)



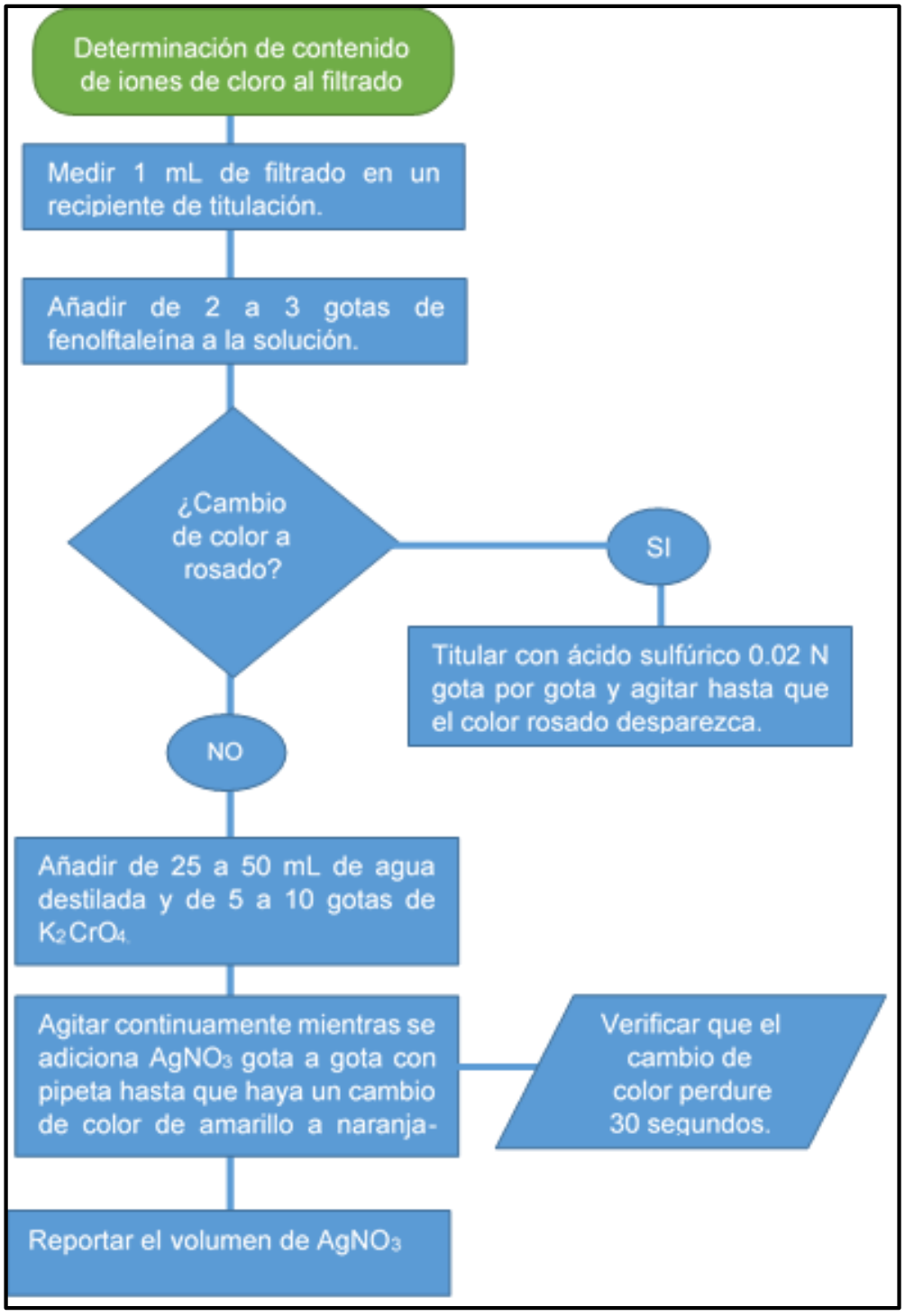
ANEXO A. (Continuación)



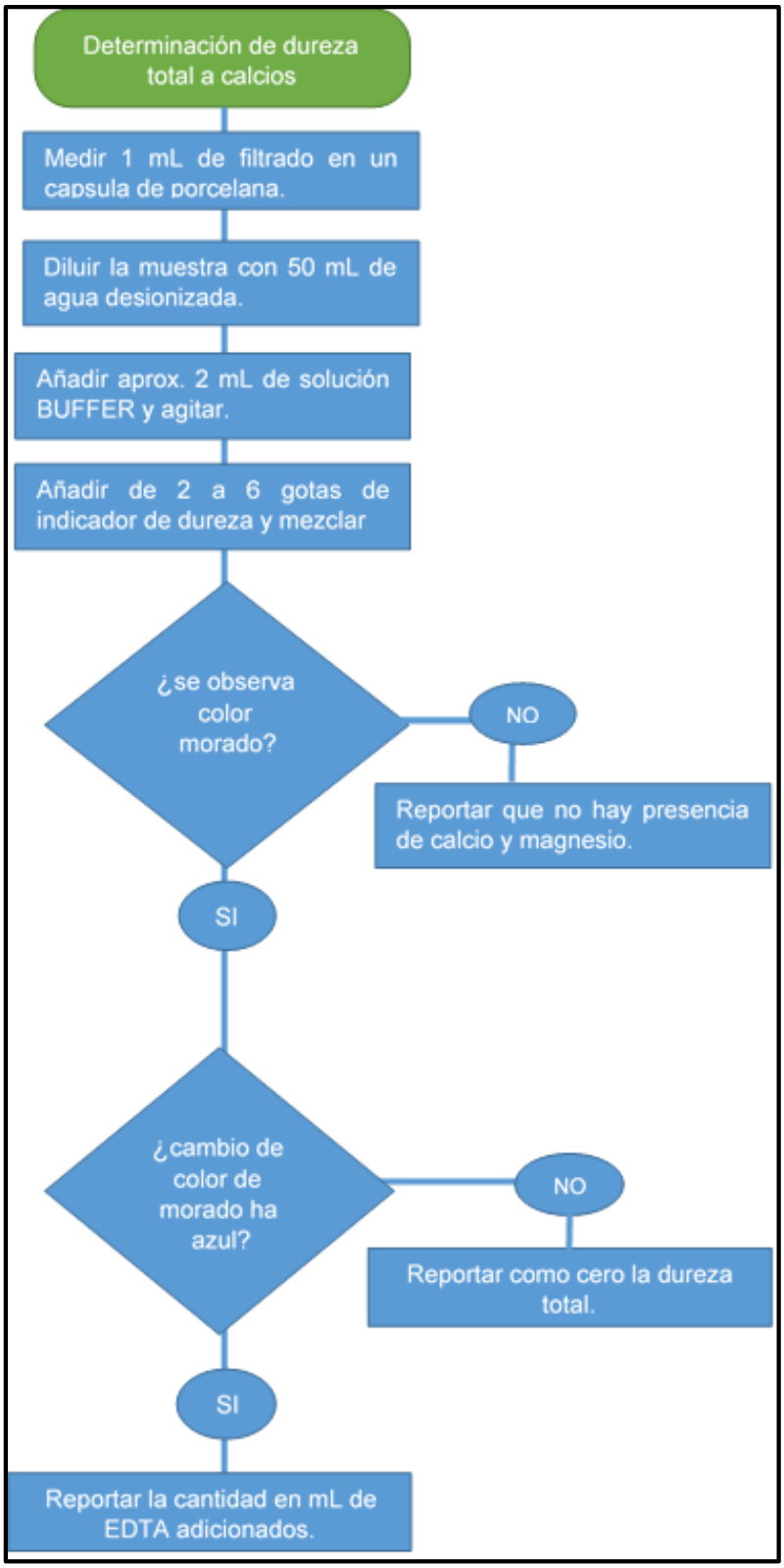
ANEXO A. (Continuación)



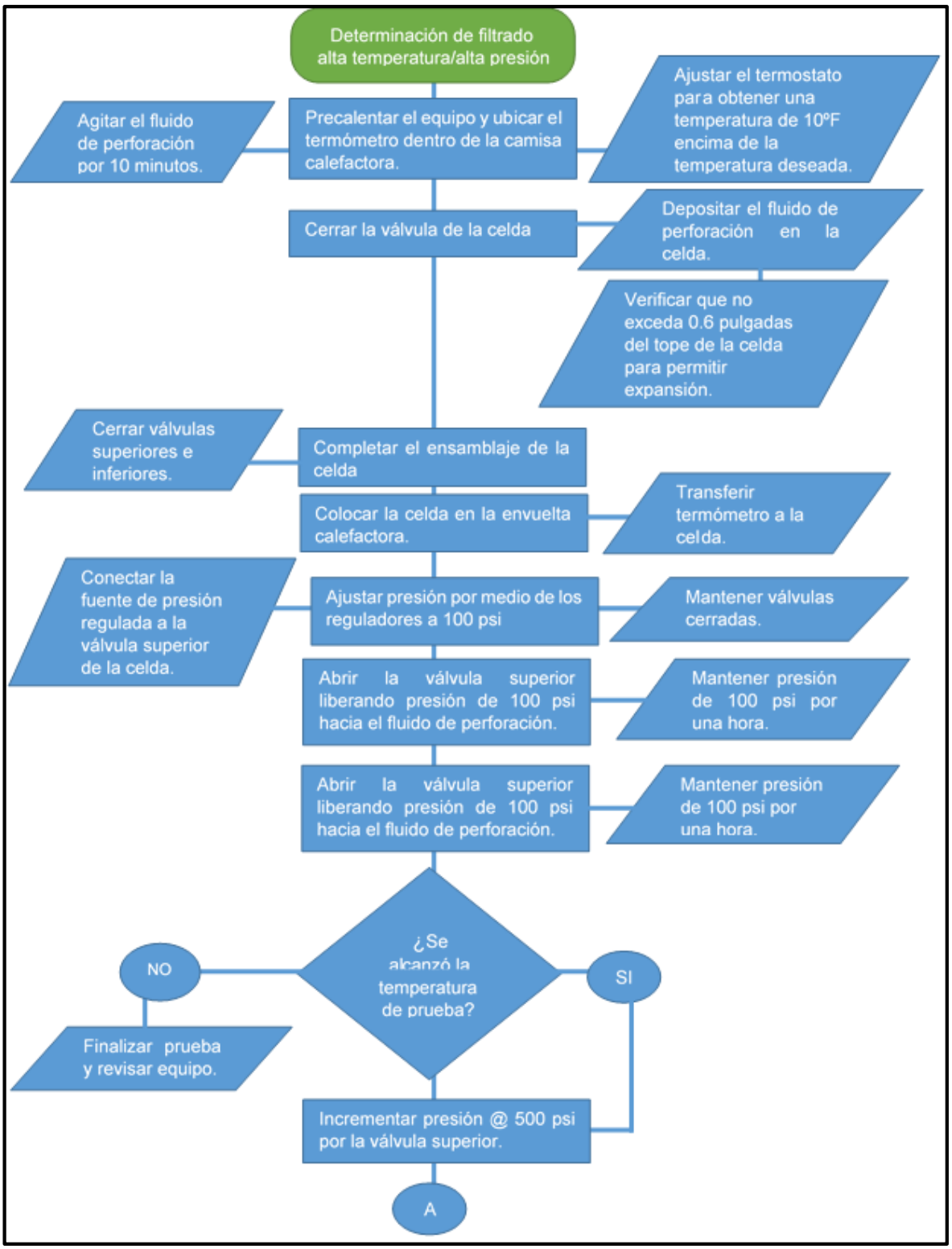
ANEXO A. (Continuación)

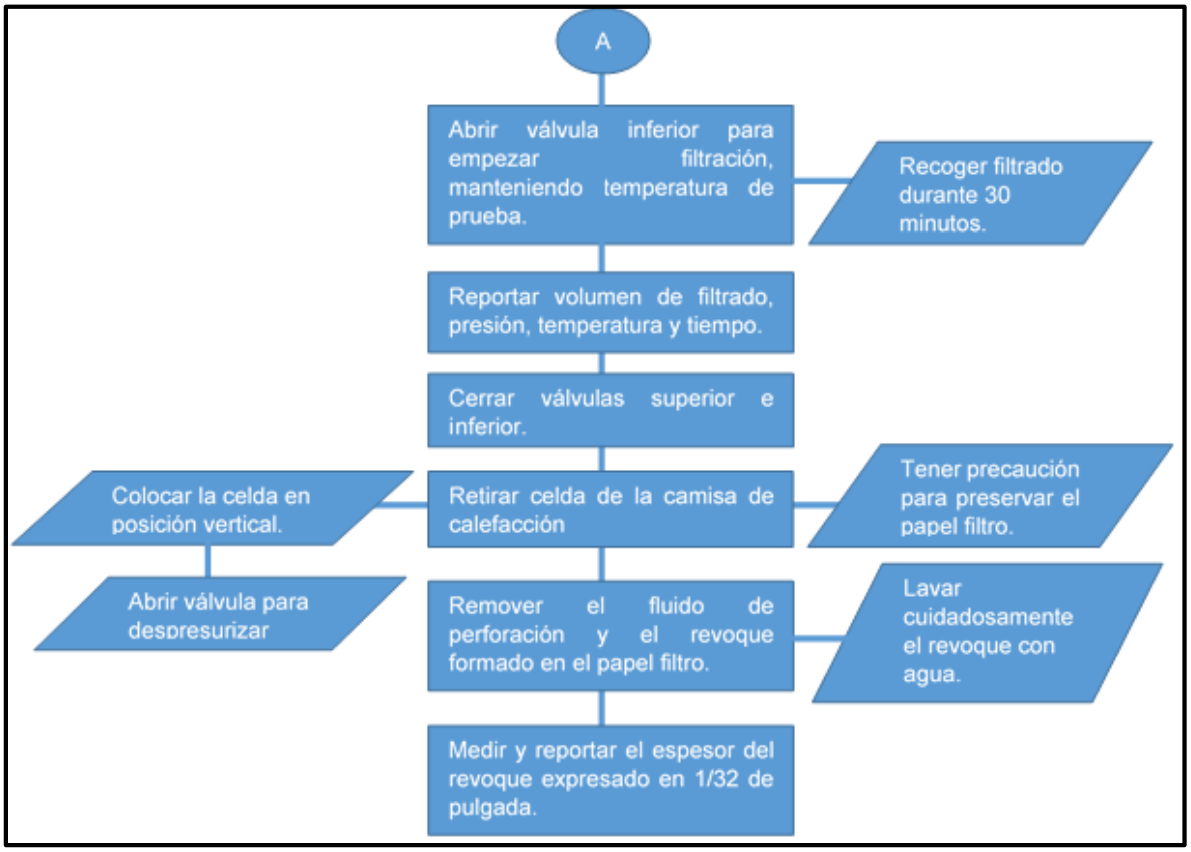


ANEXO A. (Continuación)

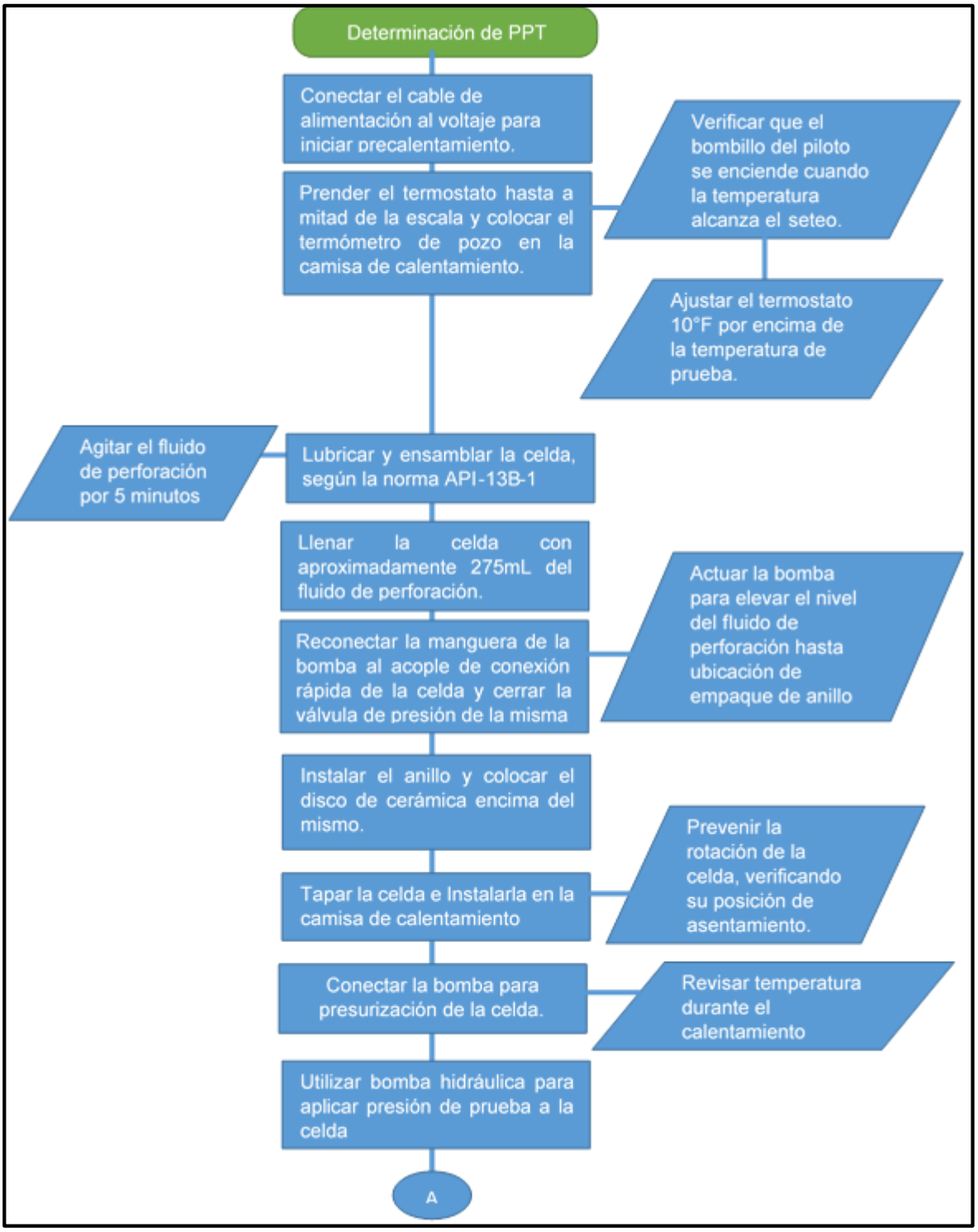


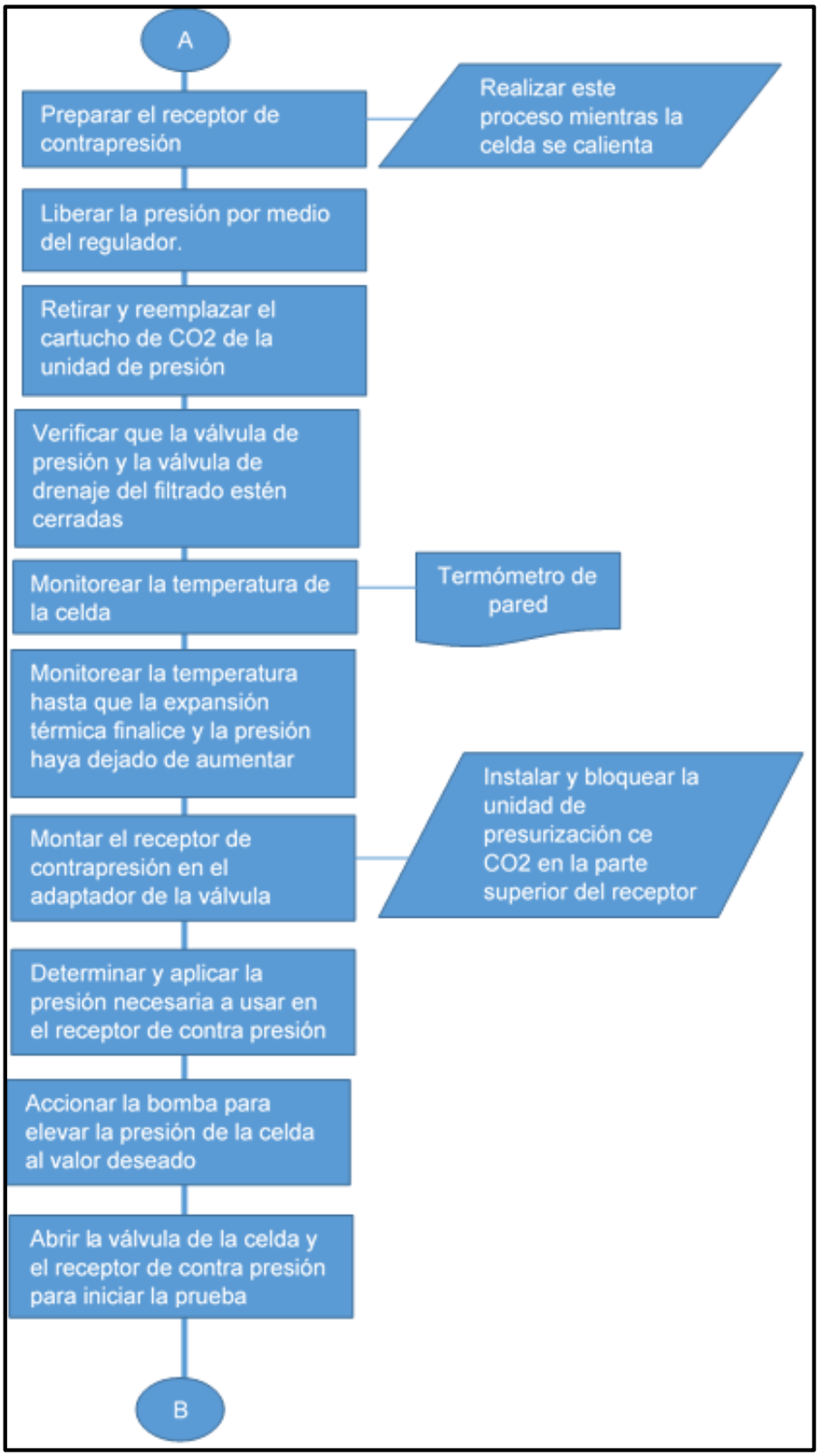
ANEXO A. (Continuación)

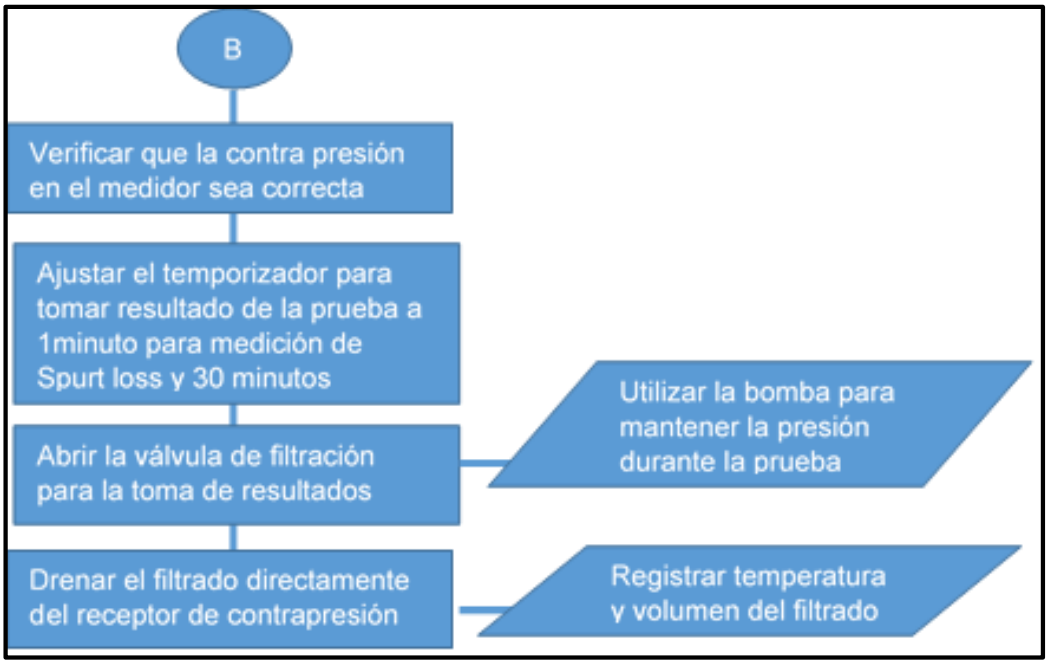



A
Abrir válvula inferior para empezar filtración, manteniendo temperatura de prueba.
Recoger filtrado durante 30 minutos.
Reportar volumen de filtrado, presión, temperatura y tiempo.
Cerrar válvulas superior e inferior.
Retirar celda de la camisa de calefacción
Tener precaución para preservar el papel filtro.
Colocar la celda en posición vertical.
Abrir válvula para despresurizar
Remover el fluido de perforación y el revoque formado en el papel filtro.
Lavar cuidadosamente el revoque con agua.
Medir y reportar el espesor del revoque expresado en 1/32 de pulgada.

ANEXO A. (Continuación)




A
Preparar el receptor de contrapresión
Realizar este proceso mientras la celda se calienta
Liberar la presión por medio del regulador.
Retirar y reemplazar el cartucho de CO2 de la unidad de presión
Verificar que la válvula de presión y la válvula de drenaje del filtrado estén cerradas
Monitorear la temperatura de la celda
Termómetro de pared
Monitorear la temperatura hasta que la expansión térmica finalice y la presión haya dejado de aumentar
Montar el receptor de contrapresión en el adaptador de la válvula
Instalar y bloquear la unidad de presurización ce CO2 en la parte superior del receptor
Determinar y aplicar la presión necesaria a usar en el receptor de contra presión
Accionar la bomba para elevar la presión de la celda al valor deseado
Abrir la válvula de la celda y el receptor de contra presión para iniciar la prueba
B


B
Verificar que la contra presión en el medidor sea correcta
Ajustar el temporizador para tomar resultado de la prueba a 1minuto para medición de Spurt loss y 30 minutos
Abrir la válvula de filtración para la toma de resultados
Utilizar la bomba para mantener la presión durante la prueba
Drenar el filtrado directamente del receptor de contrapresión
Registrar temperatura y volumen del filtrado

ANEXO B

PROCEDIMIENTOS PARA LA SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO

<table>
<tr><th colspan="3">HUMMERS[53]</th></tr>
<tr><td colspan="3">Proceso llevado a cabo para la producción de 3g de Óxido de Grafeno a partir de 3g de Grafito en una presentación mixta es decir en flecos y en polvo, mezclándolo con 1.5g $NaNO_3$ agregando dicha mezcla en 69mL de H_2SO_4, enfriando la mezcla a 0°C por medio de un baño de hielo. Posteriormente se agregaron lentamente 9g $KMnO_4$ manteniendo una agitación fuerte y constante con el fin de que la temperatura no exceda los 20°C. Posterior a eso, se retiró del baño de hielo la mezcla, evidenciando un incremento en la temperatura de 35°C y manteniéndola mediante agitación constante durante 30 min, al cumplir con el tiempo mediante agitación lenta se le agregaron 138 mL de agua manteniendo lo cual provocó una reacción exotérmica incrementando su temperatura a 98°C (la temperatura de 98°C se mantuvo por 15minutos), seguido a esto se realizó una dilución en 420mL de agua y 3mL de H_2O_2 (peróxido de hidrogeno) a una concentración de 30% con el fin de reducir el residuo de permanganato y dióxido de manganeso, se hace un enfriamiento de la mezcla mediante aire frio, por último se hace un proceso de separación y purificación(filtración centrifugado y un secado al vacío)</td></tr>
<tr><th>METODO MEJORADO 1</th><th>METODO MEJORADO 2</th><th>METODO MEJORADO 3</th></tr>
<tr><td>Una publicación realizada por investigadores de la Universidad Tsinghua de Beijing buscaba producir Óxido de Grafeno amigable con el medio ambiente al no hacer uso de $NaNO_3$ con el fin de eliminar gases tóxicos tales como dióxido de nitrógeno y el tetroxido de dinitrógeno. El proceso descrito por la investigación parte de 3g de Grafito en polvo adicionados a 70mL de H_2SO_4 concentrado bajo contaste agitación en un baño de hielo, posteriormente se adiciona 9g KMnO4 lentamente manteniendo agitación con el fin de mantener la</td><td>El procedimiento llevado a cabo en esta investigación se realizó a partir de 1g de Grafito en polvo y 0.5 g de $NaNO_3$ mezclados con 23 mL de H_2SO_4 sobre un baño de hielo. La mezcla obtenida fue agitada durante 2 horas, agregando 3 g de $KMnO_4$ manteniendo la agitación. Posteriormente la mezcla se pasa a un baño de agua caliente de 35°C y se agita durante 30 minutos más, después se le fue agregando lentamente 46mL de agua desionizada lo cual incremento la temperatura a 98°C, esta temperatura fue mantenida durante 30 minutos. Para</td><td>Esta investigación fue llevada a cabo realizando una modificación a los reactivos cambiando $NaNO_3$ por H_3PO_4 (Ácido fosfórico) con una relación 9:1con respecto al H_2SO_4 es decir, se agregó 360mL de H_2SO_4 y 40mL de H_3PO_4 a una mezcla de Grafito en flecos(3g) y $KMnO_4$ (18g), produciendo una leve reacción exotérmica elevando su temperatura en un rango de (35°C a 40°C), la reacción fue calentada a 50°C y agitada durante 12 horas. Posteriormente la reacción se enfrió a temperatura ambiente y más tarde fue, dispuesta en un baño de hielo,</td></tr>
</table>

[53] HUMsMERS,W. y OFFEMAN,R. Preparación de Óxido de Grafito. Houston Texas, Baroid Division y National Lead Company, 1958.1339.

suspensión a una temperatura menor a 20°C.Luego el sistema de reacción fue transferido a un baño de aceite a una temperatura de 40°C bajo agitación por 30 minutos. Posterior a eso, 150mL de agua fueron agregados a la solución manteniendo agitación por 15 minutos a 95°C adicionalmente se le agregaron 500mL de agua seguido por la adición de H_2O_2 al 30% luego la mezcla fue filtrada y lavada con una solución acuosa Ácido clorhídrico con el fin de remover los iones metálicos presentes en la reacción, el sólido resultante fue secado con aire y diluido con 600mL obteniendo una dispersión acuosa de Óxido de Grafito. Finalmente, este fue purificado mediante una membrana de diálisis durante una semana con el fin de remover los metales remanentes en la mezcla. El resultante de la dispersión acuosa del Óxido de grafito fue diluido en 1.2 L de agua, haciendo agitación durante una noche, seguido de una sonicación durante 30 min para exfoliar el Óxido de Grafeno. La dispersión obtenida fue centrifugada a 3000 rpm por 40 minutos. [54]	finalizar a la reacción se le agrego 140mL de agua desionizado junto con 10mL de H_2O_2 al 30%. El producto final se enjuago y se filtró con HCl al 5% y agua destilada realizando este proceso de manera cíclica. El Óxido de Grafito se obtuvo después de secar al vacío a 60°C por 12 horas, el polvo obtenido fue dispersado en agua destilada obteniendo una concentración de 0.5mg/mL para luego realizar una exfoliación por ultrasonicación y centrifugación (4000rpm) durante 30 minutos generando así para así remover las capas no exfoliadas del Óxido de Grafito, obteniendo de esta manera Óxido de Grafeno.[55]	agregando 3mL de H_2O_2 al 30% a la reacción. Luego la mezcla fue tamizada con tamiz de 300µm y posteriormente filtrado a través de una fibra de poliéster. El filtrado fue centrifugado a 4000rpm durante 4 horas. El material obtenido fue sometido a múltiples procesos de lavado con 200mL de agua,200mL de HCl al 30% y 200ml de etanol por cada lavado la mezcla fue tamizada y centrifugada con los mismos parámetros mencionados anteriormente. El material obtenido fue sometido a múltiples lavados y a un proceso de coagulación con 200mL de éter, la suspensión resultante fue filtrada a través de una membrana con un tamaño poral de 0.45µm. Por último, el sólido obtenido fue secado al vacío durante toda la noche a una temperatura ambiente.[56]

[54] CHEN, J. YAO, B.LI, C. y SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of Graphene oxide. Beijing China, Elsevier Ltd, 2013.225229.

[55] RATTANA, T. CHAIYAKUN, S. WITIT-ANUN, N. NUNTAWONG, N. CHINDAUDOM, P. OAEW, S. KEDKEAW, C. y LIMSUWAN, P. Preparation and characterization of Graphene oxide nanosheets. Tailandia, Elsevier Ltd,2011. 759764

[56] MARCANO, D. KOSYNKIN, D. BERLIN, J. SINITSKII, A. SUN, Z. SLESAREV, A. ALEMANY, L. LU, W. y TOUR, J. Improved Synthesis of Graphene Oxide. Houston Texas, Acsnano,2010.

ANEXO C

FICHA TÉCNICA DEL ÓXIDO DE GRAFENO.

UGOX™
UNITED GRAPHENE OXIDE
Technical Data Sheet

PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION	Generic Description: Graphene Oxide
UNITED NANOTECH INNOVATIONS PVT. LTD. Plot No 12A, KIADB Industrial Area, Survey No 85, Chokkahalli Village, Kasaba Hobli, Hoskote Taluk Bangalore (R) Dist - 562 114 India Phone : +91 80 2204 8003/2204 8006 Fax : +91 80 2204 8063 Email Id : info@unitednanotech.com	Graphite Generated Nano Materials [Graphene Oxide] Physical Form: Fluffy, Very Light Powder Colour: Grey – Black Odour: Characteristic CAS NO.: 7782-42-5 (Graphite) Chemical Formula: C

Graphene oxide is electrically insulating due to disruptive sp^2 bonding network but it can be converted conductive by restoring π-network.

UGOX™ is manufactured by mmodified HUMMER'S method using proprietary processing unitby increasing the distance between adjacent sheets from 3.35A° in graphite powder to 6.8A° for GO powder using customized equipment.

Advantages of UGOX™:

- High aspect ratio & porosity
- Very high electro-sorption capacity
- Very thin exfoliated sheet
- Ultimately High Purity

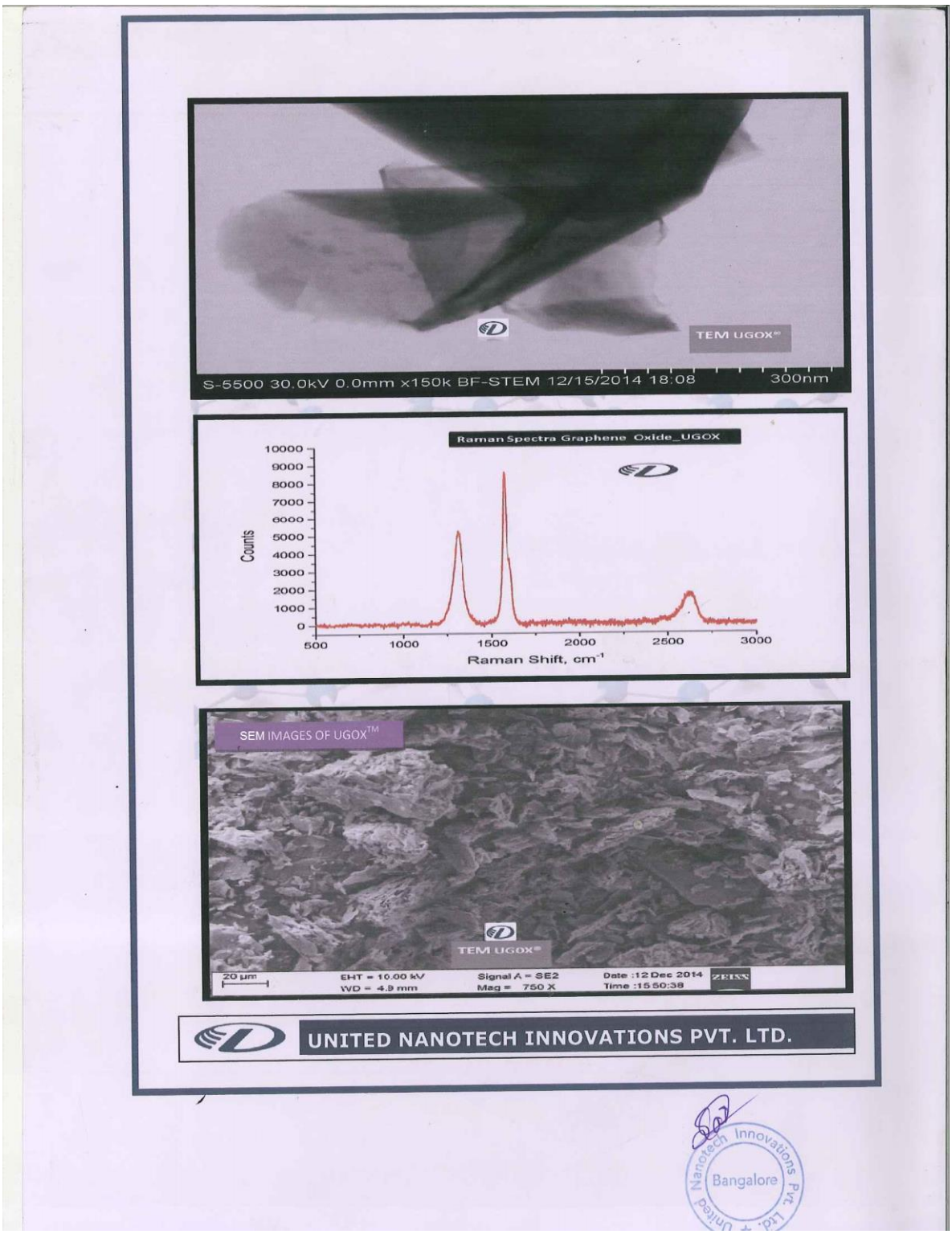
TECHNICAL PARAMETERS

Product Name	Element Analysis				
	C (%)	O (%)	S (%)	H (%)	N (%)
UGOX™ – UNITED GRAPHENE OXIDE	77.5	16	0.4	1.2	4.9

PARAMETERS	APPROXIMATE VALUES
Thickness	0.8~2 nm
Carbon Purity	~99%
Number of Layers	Average number of layers 3-6
Surface Area (BET)	>350 m2/g
Bulk Density	0.121g/cc
Electrical Conductivity	Insulator [Tuneable to conductor]
Lateral dimension	5-10 µm

UNITED NANOTECH INNOVATIONS PVT. LTD.

ANEXO C. (Continuación)



ANEXO D
FICHA TÉCNICA DEL ÓXIDO DE GRAFENO (MÉXICO)

ID-nano Investigación y Desarrollo de Nanomateriales, S. A. de C.V.

Hoja Técnica

I. Información General

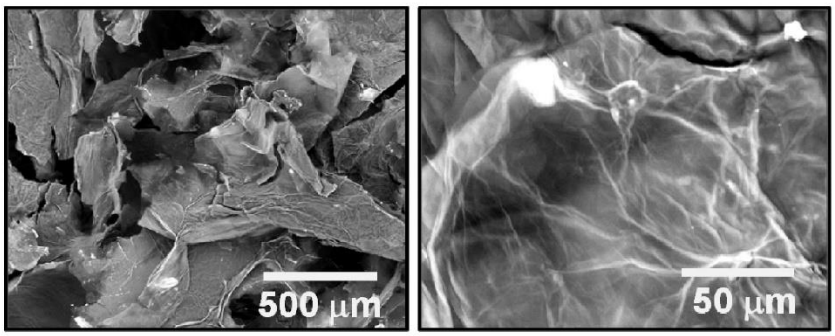
Nombre del producto	**(GOx-01) Óxido de Grafeno.** **CAS 7782-42-5**
Descripción	Hojuelas de grafeno nanoestructurado con alto contenido de oxigeno (1:4) y bajo porcentaje de azufre y otros contaminantes.
Método de producción	Exfoliación química.
Apariencia física	En estado húmedo: hojuelas color ámbar. En estado seco: polvo café oscuro compacto.
Densidad aparente	0.005 g/cm^3
Solubilidad	Alta solubilidad en agua y soluciones polares. Alta solubilidad en alcoholes.

ANEXO D. (Continuación)

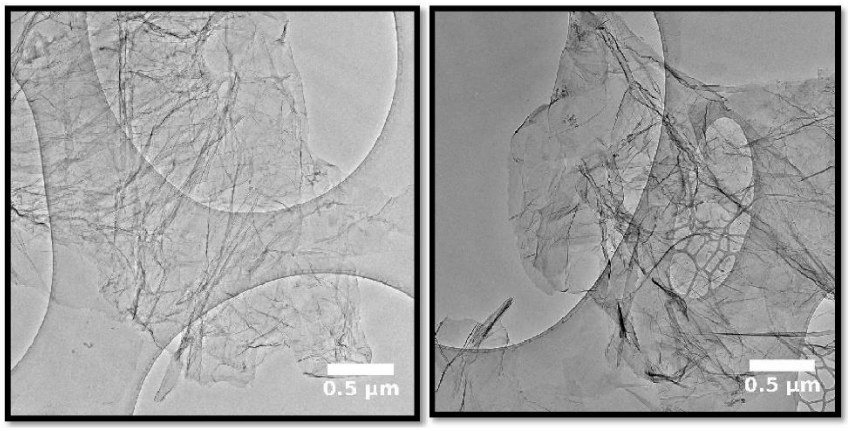
ID-nano Investigación y Desarrollo de Nanomateriales, S. A. de C.V.

II. Caracterización del Material

II.1. Morfología de la muestra por microscopía electrónica de barrido (SEM)



II.2. Morfología de la muestra por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

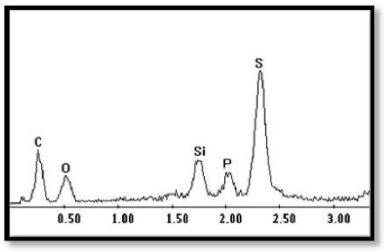


Investigación y Desarrollo de Nanomateriales, S.A. de C.V.
Satélite Sur 946 Col. Hacienda del Mezquital San Luis Potosí, S.L.P. CP 78130, México.
RFC: IDD130411EN9, info@id-nano.com.mx, www.id-nano.com.mx, 01 (444) 841 4714

ID-nano Investigación y Desarrollo de Nanomateriales, S. A. de C.V.

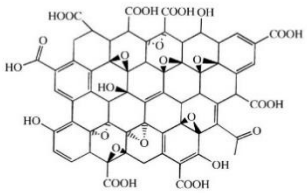
II.3. Análisis elemental (composición química) por energía de dispersión de rayos X (EDX)

Elemento químico	% en peso	% atómico
C	*65*	*76*
O	*20*	*17*
Si	3	2
P	2	1
S	10	4



ANEXO E

FICHA TÉCNICA DEL ÓXIDO DE GRAFENO (UNIVERSIDAD DE WAFER USA)



Product Datasheet

Graphene Oxide (GO)

Properties

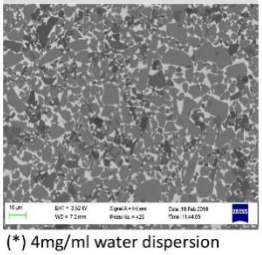
Form	Powder
Particle size (laser diffraction)	D90 32.9 µm
	D50 16.6 µm
	D10 6.63 µm
Color	Brown
Odor	Odorless
Dispersibility	Polar solvents
Humidity	13-16%
pH (4mg/mL dispersion)	2,2-2,5
Monolayer content (measured in 0.5mg/mL)	>95%

Elemental Analysis*

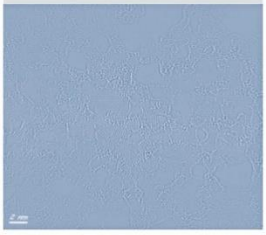
Carbon	49-56%
Hydrogen	0-1%
Nitrogen	0-1%
Sulfur	2-4%
Oxygen	41-50%

(*) Sample preparation: 2g of 4wt% GO in water were dried under vacuum at 60°C overnight.

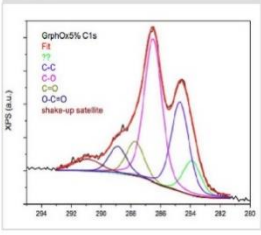
SEM image*



TEM image



XPS



(*) 4mg/ml water dispersion

ANEXO F

COTIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS NANOTECH INDIA.

Quotation

Shipper: **21st, Feb 2017**

UNITED NANOTECH INNOVATIONS PVT. LTD
Plot No 12A, KIADB Industrial Area, Survey No 85,
Chokkahalli Village, Kasaba Hobli, Hoskote Taluk,
Bangalore (R) Dist - 562 114 India
Land Phone : +91 80 2204 8006

Consignee
Mr. FABIAN IVAN MANJARRER CALDERON
PETROLEUM ENGINEER STUDENT
FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA
BOGOTA. D.C. COLOMBIA, ZIP-110831
PHONE NUMBER:- +573184723374

SL#	DESCRIPTION	QUANTITY	UNIT VALUE (INR)	TOTAL VALUE (USD)
1	Graphene Oxide	50 kg		21500 USD
			TOTAL	21500 USD
HS CODE: 25049090 AD NO. : 6560002				

Signature:

United Nanotech Innovations Pvt. Ltd. Bangalore

ANEXO G
COTIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS ID-NANO MEXICO

ID-nano
Investigación y Desarrollo de Nanomateriales, S. A. de C.V.

Satélite Sur No. 946
Haciendas del Mezquital
San Luis Potosí, S.L.P.
MEXICO, 78130
RFC:IDD130411EN9

Teléfono: 52 444 273 5913
info@id-nano.com.mx
www.id-nano.com.mx

Cotización: IDN17-008

Número de Cotización: IDN17-008
Fecha: Febrero 27, 2017

Cliente (Datos Fiscales):

Fabian Ivan Manjarres Calderon
Estudiante Ingeniería de Petróleos
Universidad de América
Bogotá, Colombia

Dirección de envío:

Atn. Universidad de América
Bogotá, Colombia
CP 110911

Producto	Cantidad	Descripción	Precio Unitario USD	Subtotal Precios USD
GOx-ID01	20 kg	Óxido de grafeno nanoestructurado con alto contenido de oxígeno, bajo porcentaje de azufre y otros elementos. Método de secado: Espreo. Presentación: Polvo seco, color oscuro sin aroma característico. Bote: **20 kg**	70,000.00	70,000.00

Notas:

Tiempo de entrega: 8 a 12 semanas confirmado el pago,
Condiciones de pago: 100% anticipado.
Envío a Bogotá Colombia: DHL
Seguro: $1000 USD Por parte DHL
La liberación de aduana en Colombia (trámite de importación, pago impuestos y derechos) corre por parte del Cliente.
Validez de la cotización: 30 días

Datos Bancarios
Beneficiary: Investigación y Desarrollo de Nanomateriales, S.A. de C.V.
Account number: 0864693765
CLABE: 072700008646937650
Beneficiary Bank: Banco Mercantil del Norte (BANORTE) Swift: MENOMXMTXXX
Intermediary Banks:
• Bank of America Concord, CA Swift BOFAUS6SXXX ABA 026009593
• JP Morgan Chase Bank New York, NY Swift CHASUS33XXX ABA 021000021
• Standard Chartered Bank New York, NY Swift SCBLUS33XXX ABA 026002561
• Wells Fargo Bank New York, NY Swift PNBPUS33XXX ABA 026005092

ANEXO H

COTIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS UNIVERSIDAD DE WAFER ESTADOS UNIDOS

University WAFER

Quotation

University Wafer
850 Summer St
Suite 207
Boston, MA 02127
USA

PH 800-713-9375
FX 781-394-0787
Email: Chris@universitywafers.com

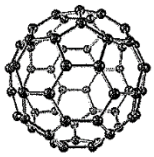
04/04/2017
Quote #ONLQ13216

Prepared for: Universidad de America
Fabian Manjarres
Colombia
bogota, Cundinamarca, CO, 110911.
3184723374
fabian-mip@hotmail.com

Please note quotes are only valid for 30 days from the email send date. We are not responsible for price mistakes and reserve the right to cancel orders.

ID	Category	Diam	Type	Dopant	Orientation	Res (Ohm-cm)	Thick (um)	Polish	Grade	Qty	LeadTime	Unit Price	Total
G2051	Graphene									4 mg/mL Water Dispersion 250 mL	3 WEEKS	$119.00	$119.00
													$119.00

ANEXO I
COTIZACIÓN DEL LABORATORIO UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



Laboratorio Nuevos materiales nano y supramoleculares.
Universidad Nacional de Colombia
Av. Cra. 30, No. 45-03
Departamento de Química
Laboratorio 308
Bogotá Colombia

Bogotá/Colombia 27 de abril del 2017

Señores
Fundación Universidad de América
Ana Melisa García calvo
Fabian Ivan Manjarres Calderon

Dirección: Av circunvalar # 20-53
Bogotá, Colombia

Asunto: Cotización alquiler de laboratorio.

Estimados estudiantes, en respuesta a su solicitud respecto al alquiler de nuestro laboratorio NUEVOS MATERIALES NANO Y SUPRAMOLECULARES me permito informarles que el costo de alquiler incluye: el uso de los equipos e insumos que se encuentran en nuestra instalación para su servicio. (los reactivos y materias primas deben ser asumidos por el arrendatario) y disposición de residuos.

Cantidad	Descripción	Total
1 mes	Alquiler de laboratorio para síntesis de nanomateriales.	7´000.000

- El valor total *incluye IVA*

Quedo atento a sus requerimientos.

Cordialmente,

Alvaro Duarte Ruiz
Profesor Asociado
Químico, Dr. rer. nat.
Departamento de Quimica, oficina 413
tel + 571-3 16 5000. extension 14444,14432, 14480
fax +571- 3 16 5220
Universidad Nacional de Colombia
Kr 30 No 45-03
Ciudad Universitaria
Bogota, Colombia
http://ciencias.bogota.unal.edu.co/gruposdeinvestigacion/nuevos-materiales-nano-y-supramoleculares/

AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL LUMIERES

Nosotros **Ana Melisa García Calvo y Fabian Ivan Manjarres Calderon** en calidad de titulares de la obra **Evaluación técnica de un fluido de perforación base agua utilizando como aditivo nanopartículas de óxido de grafeno a escala de laboratorio para la inhibición de lutitas en los Campos Castilla y Chichimene de Ecopetrol S.A**, elaborada en el año **2016** , autorizamos al **Sistema de Bibliotecas de la Fundación Universidad América** para que incluya una copia, indexe y divulgue en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres, la obra mencionada con el fin de facilitar los procesos de visibilidad e impacto de la misma, conforme a los derechos patrimoniales que me(nos) corresponde(n) y que incluyen: la reproducción, comunicación pública, distribución al público, transformación, en conformidad con la normatividad vigente sobre derechos de autor y derechos conexos (Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, entre otras).

Al respecto como Autores manifestamos conocer que:

- La autorización es de carácter no exclusiva y limitada, esto implica que la licencia tiene una vigencia, que no es perpetua y que el autor puede publicar o difundir su obra en cualquier otro medio, así como llevar a cabo cualquier tipo de acción sobre el documento.

- La autorización tendrá una vigencia de cinco años a partir del momento de la inclusión de la obra en el repositorio, prorrogable indefinidamente por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales del autor y podrá darse por terminada una vez el autor lo manifieste por escrito a la institución, con la salvedad de que la obra es difundida globalmente y cosechada por diferentes buscadores y/o repositorios en Internet, lo que no garantiza que la obra pueda ser retirada de manera inmediata de otros sistemas de información en los que se haya indexado, diferentes al Repositorio Digital Institucional – Lumieres de la Fundación Universidad América.

- La autorización de publicación comprende el formato original de la obra y todos los demás que se requiera, para su publicación en el repositorio. Igualmente, la autorización permite a la institución el cambio de soporte de la obra con fines de preservación (impreso, electrónico, digital, Internet, intranet, o cualquier otro formato conocido o por conocer).

- La autorización es gratuita y se renuncia a recibir cualquier remuneración por los usos de la obra, de acuerdo con la licencia establecida en esta autorización.

- Al firmar esta autorización, se manifiesta que la obra es original y no existe en ella ninguna violación a los derechos de autor de terceros. En caso de que el trabajo haya sido financiado por terceros, el o los autores asumen la responsabilidad del cumplimiento de los acuerdos establecidos sobre los derechos patrimoniales de la obra.

- Frente a cualquier reclamación por terceros, el o los autores serán los responsables. En ningún caso la responsabilidad será asumida por la Fundación Universidad de América.

- Con la autorización, la Universidad puede difundir la obra en índices, buscadores y otros sistemas de información que favorezcan su visibilidad.

Conforme a las condiciones anteriormente expuestas, como autores establecemos las siguientes condiciones de uso de nuestra obra de acuerdo con la ***licencia Creative Commons*** que se señala a continuación:

	Atribución- no comercial- sin derivar: permite distribuir, sin fines comerciales, sin obras derivadas, con reconocimiento del autor.	■
	Atribución – no comercial: permite distribuir, crear obras derivadas, sin fines comerciales con reconocimiento del autor.	☐
	Atribución – no comercial – compartir igual: permite distribuir, modificar, crear obras derivadas, sin fines económicos, siempre y cuando las obras derivadas estén licenciadas de la misma forma.	☐

Licencias completas: http://co.creativecommons.org/?page_id=13

Siempre y cuando se haga alusión de alguna parte o nota del trabajo, se debe tener en cuenta la correspondiente citación bibliográfica para darle crédito al trabajo y a su(s) autor(es).

De igual forma como autor (es) autorizo (amos) la consulta de los medios físicos del presente trabajo de grado así:

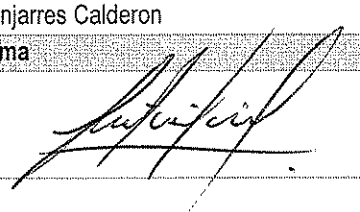
AUTORIZO (AUTORIZAMOS)	SI	NO
La consulta física (sólo en las instalaciones de la Biblioteca) del CD-ROM y/o Impreso	X	
La reproducción por cualquier formato conocido o por conocer para efectos de preservación	X	

	SI	NO
Información Confidencial: este Trabajo de Grado contiene información privilegiada, estratégica o secreta o se ha pedido su confidencialidad por parte del tercero, sobre quien se desarrolló la investigación. En caso afirmativo expresamente indicaré (indicaremos), en carta adjunta, tal situación con el fin de que se respete la restricción de acceso.		X

Para constancia se firma el presente documento en (la ciudad), a los 1 días del mes de Agosto del año 2017.

LOS AUTORES:

Autor 1

Nombres	Apellidos
Ana Melisa	García Calvo
Documento de identificación No	**Firma**
1022396095	

Nombres	Apellidos
Fabian Ivan	Manjarres Calderon
Documento de identificación No	**Firma**
1022385588