

**EVALUACIÓN DE COLORANTES Y SALES DE NITRATO COMO
TRAZADORES QUÍMICOS PARA EL CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE
RECUPERACIÓN DE FLUIDOS DE FRACTURA BASE AGUA GOMA GUAR.**

JOSE LUIS HERNÁNDEZ PARRA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2016

**EVALUACIÓN DE COLORANTES Y SALES DE NITRATO COMO
TRAZADORES QUÍMICOS PARA EL CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE
RECUPERACIÓN DE FLUIDOS DE FRACTURA BASE AGUA GOMA GUAR**

JOSÉ LUIS HERNÁNDEZ PARRA

Ingeniero Químico

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de
Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Directora:

Zarith del Pilar Pachón Contreras, Msc.

Instituto Colombiano del Petróleo ECOPETROL-ICP

Directora:

Zuly Himelda Calderón Carrillo, Ph.D.

Escuela de Ingeniería de Petróleos UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2016

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL-ICP) y la Universidad Industrial de Santander (UIS) bajo el Convenio de Cooperación Tecnológica No. 03 de 2011 suscrito entre ECOPETROL y la UIS.

AGRADECIMIENTOS

El autor de este trabajo expresa sus más sinceros agradecimientos a:

A DIOS por darme la oportunidad de vivir, la inteligencia, la energía y la seguridad para salir adelante todos los días de mi vida a pesar de todas las dificultades. Por ser mí mejor amigo, porque nunca me he sentido solo. Eres mi compañero, mi guía y fortaleza en todo momento.

A Zarith Pachón y Diana Castañeda, Álvaro Villar, por su colaboración, por su orientación, valiosas sugerencias, paciencia y constante apoyo durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

A Profesora Zuly Himelda Calderón carrillo por su aportes y orientación, por darme la oportunidad de desarrollar el presente trabajo de investigación y el apoyo durante el desarrollo del mismo.

A mis compañeros de laboratorio, Bochis, Manuel, Ana, Fabio, Fernando, Alejandro, Juliana, Tulio, Carlos, Lía y Diego por su apoyo.

A mis compañeros de estudio, Mayra, Danissa, Martha, Cindy y Silvia con quienes inicié este camino. Gracias por su amistad y apoyo.

A todos aquellos que de una u otra forma contribuyeron a la realización de este trabajo de investigación.

Gracias a todos por acompañarme en esta difícil pero a la vez gratificante tarea.

DEDICATORIA

A mi esposa Erika Margarita por ser mi apoyo en los momentos difíciles, por ser mi polo a tierra y aguantarme, por compartir los buenos momentos, por estar siempre presente. Gracias por todo.

A Mi hijo José Alejandro por ser mi alegría, por ese amor incondicional, por ser mi motivación.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN	20
2. ESTADO DEL ARTE	23
3. MARCO TEÓRICO	26
3.1 GENERALIDADES SOBRE FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO	26
3.2 FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO.....	26
3.3 ETAPAS DEL FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO	27
3.4 FLUIDO DE FRACTURA	29
3.5 PROBLEMAS FRECUENTES EN LA FRACTURA.....	30
4. TRAZADORES	33
4.1 GENERALIDADES DE LOS TRAZADORES	33
4.2 RESEÑA HISTORICA	35
4.3 PRINCIPIOS DEL TRAZADOR IDEAL:	37
4.4 CLASIFICACIÓN DE LOS TRAZADORES	38
4.5 TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE TRAZADORES.....	48
4.6 ANTECEDENTES DE LA TECNOLOGÍA DE TRAZADORES EN COLOMBIA.....	50
5. METODOLOGÍA.....	52
5.1 DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS.....	55
5.2 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.....	57
5.3 EFECTO DEL TRAZADOR SOBRE LAS PROPIEDADES DEL FLUIDO DE FRACTURA.....	60
5.4 ENSAYOS DE DESPLAZAMIENTO EN MEDIOS POROSOS.....	67
5.5 CARACTERIZACION DE LOS EFLUENTES.....	71
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
6.1 RESULTADOS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN	73
6.2 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN	78
6.3 ENSAYOS DE ADSORCIÓN NITRATO DE POTASIO Y NITRATO DE SODIO.....	84

6.4 EFECTO DEL TRAZADOR SOBRE LAS PROPIEDADES DEL FLUIDO DE FRACTURA	85
6.5 RESULTADOS DESPLAZAMIENTO EN MEDIOS POROSOS Y EVALUCION DE LOS EFLUENTES	102
7. CONCLUSIONES.....	122
8. RECOMENDACIONES	123
BIBLIOGRAFÍA	124

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Antecedentes del uso trazadores químicos en el fracturamiento hidráulico.....	23
Tabla 2: Composición de los fluidos de fractura.....	29
Tabla 3: Clasificación de los trazadores químicos.....	39
Tabla 4: Propiedades de los colorantes fluorescentes más usados	42
Tabla 5 : Características generales de los trazadores.....	45
Tabla 6: Trazadores radioactivos artificiales más empleados.	46
Tabla 7: Características generales de los trazadores.....	53
Tabla 8: Rango de concentraciones iniciales de los trazadores.	56
Tabla 9: Matriz experimental para la evaluación de la adsorción estática de trazadores..	60
Tabla 10: Composición química del fluido delta frac – 140 -25	61
Tabla 11: Pruebas a realizar para la evaluación de la mezcla FF + trazador	65
Tabla 12: Valores de concentración para la curva de calibración de la fluoresceína.	67
Tabla 13: Características del equipo AFS 200 AUTOFLOOD	68
Tabla 14: Modelos Lineales Para Los Trazadores (Base Agua).....	73
Tabla 15: Adsorción estática trazadores sobre una mezcla de minerales.	79
Tabla 16. Análisis fisicoquímico de las fuentes de agua utilizadas para la preparación del fluido de fractura evaluado.....	87
Tabla 17: Pruebas de compatibilidad con diferentes	87
Tabla 18: Resultados Ensayos de compatibilidad fluido de fractura + trazador	93
Tabla 19: Registro fotográfico de los ensayos de compatibilidad del fluido de fractura preparado con trazador.....	94
Tabla 20: Resultados ensayos de tensión interfacial.....	95
Tabla 21: Viscosidad y tiempo de rompimiento de fluidos con trazador.	96
Tabla 22: Ensayo de desplazamientos en medio poroso.	103
Tabla 23: Porcentaje recuperado de los trazadores y polímero del fluido de fractura en los efluentes de la berea 1.	108
Tabla 24: Recuperación de los trazadores - polímero del fluido de fractura Berea 2.....	115
Tabla 25: Resultado de la evaluación en condiciones dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - trazador Fluoresceina Berea # 3.....	118

Tabla 26: Recuperación de los trazadores - polímero del fluido de fractura Berea 3.....	119
Tabla 27: Recuperación de los trazadores y polímero del fluido en las soluciones de Hipoclorito.....	120
Tabla 28: Medida absorbancia de Nitrato en solución acuosa	136
Tabla 29: Medida absorbancia de tiocianato en solución acuosa.....	136
Tabla 30: Resultado prueba de linealidad y reproducibilidad con fluoresceína NIST.	136
Tabla 31: Medida absorbancia de Eosina Y en solución acuosa.....	137
Tabla 32: Ensayo de desplazamientos en medio poroso	146
Tabla 33: Determinación de la porosidad y permeabilidad absoluta de la Berea.....	150
Tabla 34: Fluido de fractura desplazado	151
Tabla 35: Ecuación de balance de masa	154
Tabla 36: Masa de trazador inyectado	154
Tabla 37: Volúmen de fluido de fractura remanentes	154
Tabla 38. Resultado de la evaluación en condiciones dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - trazador fluoresceína Berea # 3.....	155
Tabla 39. Fluido de fractura retenido en el medio poroso	156
Tabla 40. Fluido de fractura retenido en el medio poroso	156
Tabla 41: Calibración método DNS.....	157
Tabla 42. Criterios de selección de los trazadores.....	160
Tabla 43. Ensayos de compatibilidad fluido/trazador realizados	163

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Masa de polímero (<i>filter cake</i>) formada a lo largo de la fractura.....	20
Figura 2. Fluido de fractura residual en el empaque de propante	20
Figura 3 (a) Fracturamiento hidráulico y (b) propagación de la fractura	27
Figura 4: Bombeo del fluido en la etapa del prepad	27
Figura 5: Propagación de la fractura.	28
Figura 6: Inyección del material propante.	28
Figura 7: Recuperación del fluido de fractura.....	29
Figura 8: Estructura química de goma guar	30
Figura 9: Clases de daños en la fractura.....	31
Figura 10: Trazadores en un sistema.....	33
Figura 11: Esquema del Proceso de Trazado en el Fracturamiento Hidráulico	34
Figura 12: Clasificación de los trazadores.....	35
Figura 13: Cambios de la fluoresceína de acuerdo al cambio de pH.....	43
Figura 14: Métodos de evaluación usados en las pruebas trazadores	50
Figura 15: Algoritmo fase de experimentación	54
Figura 16: Apariencia y calificación de la prueba de detergencia.	63
Figura 17: Gráficas de adsorción de trazadores en agua	74
Figura 18: Linealidad de la fluoresceína NIST en el <i>Nanodrop</i> 3300.....	75
Figura 19 Influencia del pH en la absorbancia de soluciones de fluoresceína.....	76
Figura 20: Curva absorbancia de eosina Y en solución acuosas	76
Figura 21: Dependencia del pH del espectro de emisión y adsorción de la fluoresceína .	77
Figura 22: Adsorción estática de la soluciones Tiocianato de potasio sobre una mezcla de minerales con 90% de arena y 10% de caolínita.....	80
Figura 23: Adsorción estática de la soluciones rojo de Metilo sobre una mezcla de minerales con 90% de arena y 10% de caolínita.....	81
Figura 24. Adsorción estática de la soluciones fluoresceína y Eosina Y sobre una mezcla de minerales con 90% de arena y 10% de caolínita.....	83

Figura 25: Adsorción estática de la soluciones de Nitrato sobre una mezcla de minerales con 90% de arena y 10% de caolínita.....	84
Figura 26: Aspecto del fluido de fractura Delta Frac 25 lbs preparado con aguas de refinería antigua (Izquierda) Zona industrial (centro) agua destilada (derecha).....	85
Figura 27: Comportamiento reológico Delta frac 140	86
Figura 28: Registro fotográfico de las pruebas realizadas al fluido Delta Frac 25	88
Figura 29: Aspecto del fluido de fractura Delta Frac 25 lbs preparado con trazador	89
Figura 30. Ensayos para la evaluación de los fluidos de fractura preparados con el trazador.	90
Figura 31: Compatibilidad del fluido de fractura con el agua de formación.....	91
Figura 32: Registro fotográfico ensayos de la pérdida del trazador en fase oleosa.	91
Figura 33: Evaluación de la pérdida del trazador en fase oleosa.	92
Figura 34 Mojabilidad visual al agua del fluido de fractura con fluoresceína. a. Dispersión en fase acuosa. b. Aglomeración en fase aceitosa (varsol).....	92
Figura 35: Comparación perfil reológico de los fluidos de fractura	97
Figura 36: Perfil reológico del fluido de fractura preparado con fluoresceína	98
Figura 37: Perfil reológico del fluido de fractura preparado con Eosina.....	98
Figura 38: Perfil reológico del fluido de fractura preparado con Tiocinato	99
Figura 39: Perfil reológico del fluido de fractura preparado con Rojo de Metilo	99
Figura 40: Curva Absorbancia de Fluoresceína en fluido de fractura	101
Figura 41: Curva Absorbancia de Eosina Y en fluido de fractura	101
Figura 42: Curva absorbancia de tiocianato de potasio en fluido de fractura.	102
Figura 43: Medios porosos utilizados en las evaluaciones de <i>flowback</i> del polímero del fluido de fractura.	103
Figura 44: Preparación de los medios porosos.	104
Figura 45: Fluido de fractura armado (Izquierda) y roto (derecha)	105
Figura 46: fluido de fractura inyectado y retornos de los ensayos en condiciones Dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - Trazador Fluoresceína	106
Figura 47: Evaluación en condiciones Dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - Trazador Fluoresceína + Tiocianato Berea # 1.....	107
Figura 48: Porcentaje de trazador y polímero recuperado en los efluentes berea 1	109
Figura 49: Porcentaje Acumulado de Trazador y polímero recuperado Berea 1.	110
Figura 50: Evaluación en condiciones Dinámicas - Fluido DeltaFrac 25 - Trazador Eosina Y + Tiocianato Berea # 2	112

Figura 51: Porcentaje de trazador y polímero recuperado en los efluentes Berea 2	113
Figura 52 Concentración de Polímero y Trazadores en los Efluentes Berea 2.....	114
Figura 53: Porcentaje Acumulado de Trazador y polímero recuperado Berea 2.	115
Figura 54: Evaluación en condiciones Dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - Trazador Fluoresceína Berea # 3.....	117
Figura 55: Porcentaje Acumulado de Trazador y polímero recuperado Berea 3.	119
Figura 56: Berea después del proceso de desplazamiento.	120
Figura 57: fluoroespectrómetro Thermo Scientific NanoDrop 3300.	133
Figura 58: Diagrama de niveles de energía en una molécula.....	138
Figura 59: Representación del espectro de luz a diferentes longitudes de onda.	140
Figura 60: Esquema básico de un Espectrofotómetro.....	141
Figura 61 : Principio de medición de tensión interfacial por la gota giratoria.....	144
Figura 62 : Angulo de contacto en la mojabilidad.....	145
Figura 63: Esquema Básico de los desplazamientos en medio poroso.....	147
Figura 64: Esquema básico para la determinación de la permeabilidad base	148
Figura 65: Esquema Básico para la Inyección del fluido de Frac.	151
Figura 66: Esquema Básico para la recuperación del fluido de fractura mediante desplazamiento de salmuera de KCl.....	152
Figura 67: Evaluación en condiciones dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - trazador fluoresceína berea # 3	153
Figura 68: Curva de calibración DNS.....	158
Figura 69: Metodología para evaluar los trazadores	159

ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: PROCEDIMIENTO CURVAS DE CALIBRACIÓN TRAZADORES	129
ANEXO B: RESULTADOS CURVAS DE CALIBRACIÓN	136
ANEXO C: GENERALIDADES DE LA ESPECTROSCOPIA ^[50,51 ,52]	138
ANEXO D: PRUEBAS ADICIONALES DE COMPATIBILIDAD DEL FLUIDO DE FRACTURA CON LOS FLUIDOS Y ROCA DEL YACIMIENTO.....	143
ANEXO E: DESPLAZAMIENTO EN MEDIO POROSO Y BALANCE DE MASA.....	146
ANEXO F: MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE POLIMERO.....	157
ANEXO G: METODOLOGÍA.....	159

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE COLORANTES Y SALES DE NITRATO COMO TRAZADORES QUÍMICOS PARA EL CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE RECUPERACIÓN DE FLUIDOS DE FRACTURA BASE AGUA GOMA GUAR.*

AUTOR: HERNANDEZ PARRA, José Luis**

PALABRAS CLAVES: fracturamiento hidráulico, fluido de fractura, *flowback*, polímero, trazadores químicos, colorantes, adsorción, desplazamiento en medio poroso.

El fracturamiento hidráulico es una técnica de estimulación de pozo cuyo objetivo es maximizar el índice de productividad (IP) en los pozos. Sin embargo, uno de los riesgos asociados a esta operación es la reducción de la permeabilidad efectiva y por ende, del índice de productividad causada por el polímero del fluido de fractura no recuperado efectivamente. Estudios realizados han demostrado que después de la operación de fracturamiento hidráulico, los retornos del fluido de fractura a superficie, o también llamados “*flowback*” están relacionados con la limpieza y conductividad final de la fractura.

En este sentido, el uso de trazadores adicionados al fluido de fractura (FF) permite determinar la eficiencia del retorno del fluido. Los trazadores son mezclados con el fluido a una concentración conocida, una vez el pozo inicia su producción, se detecta y cuantifica la salida de cada uno de los trazadores en los fluidos retornados. La eficiencia en la recuperación del fluido puede ser calculada etapa por etapa. Sin embargo, es esencial seleccionar trazadores adecuados, los cuales deben ser estables a condiciones de trabajo; compatibles con los fluidos de fractura y formación; presentar mínima adsorción en la roca y propante y de fácil detección.

En esta investigación se evaluaron siete sustancias químicas seleccionadas de las familias de sales inorgánicas y colorantes usados normalmente en hidrología, como potenciales trazadores para un fracturamiento hidráulico, implementando métodos analíticos económicos para su detección y cuantificación y que se puedan realizar *in situ*. A partir de los ensayos de adsorción, compatibilidad con el gel de fractura y los fluidos de formación, así como ensayos de desplazamiento en medio poroso, se identificaron tres sustancias que respondieron aceptablemente, tras ser sometidas a las condiciones físicas y químicas de un proceso de fractura hidráulica lo que las habilitaría para su uso como trazadores.

* Trabajo de investigación de maestría.

** Facultad de Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PACHÓN CONTRERAS, Zarith del Pilar, Codirector: CALDERON CARRILLO, Zuly Himelda.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF DYES AND INORGANIC SALTS AS CHEMICAL TRACERS IN FRACTURING FLUIDS BASE IN WATER GUAR GUM. *

AUTHOR: HERNANDEZ PARRA, José Luis **

KEYWORDS: hydraulic fracturing, fracturing fluid, *flowback*, polymer, Chemical tracers, dyes, adsorption, Core flooding.

Hydraulic fracturing is a well stimulation technique which aims is to maximize the productivity index wells. However, one of the risks associated with this operation is to reduce the permeability effective and hence productivity index caused by the fracturing fluid polymer not recovered. Studies have shown that after the operation of hydraulic fracturing, the fracture fluid returns to surface or so-called flowback are related to cleaning and final fracture conductivity.

In this sense, the use of tracer added to the fracturing fluid to determine the efficiency of return of fluid. Tracers are mixed with the fluid at a known concentration, once the well begins production; it detects and quantifies the output of each of the tracers in the returned fluid. The recovery efficiency of the fluid can be calculated step by step. For this purpose, it is essential to select suitable tracers, since they must be stable working conditions, compatible with fracturing fluids and formation; have minimal adsorption on the rock and proppant and also to be reliably detected.

In this research, seven substances chemicals selected from the families of salts inorganic and dyes commonly used in hydrology, were evaluated as potential tracers for hydraulic fracturing, implementing economic analytical methods for detection and quantification and that can be performed in situ. From the adsorption tests, compatibility with the gel fracture and formation fluids and tests of core flooding. Three substances that responded acceptably, after being subjected to physical and chemical conditions of a process identified hydraulic fracturing which enable these for use as tracers.

* Master research work.

** Faculty of Physicochemical Engineering, Petroleum Engineering School, Advisor: PACHÓN CONTRERAS, Zarith del Pilar, Co-advisor: CALDERON CARRILLO, Zuly Himelda.

INTRODUCCIÓN

El fracturamiento hidráulico es una técnica utilizada frecuentemente desde su inicio en 1947, y ha sido objeto de continuo estudio e innovación. Es una práctica de estimulación de pozos cuyo objetivo es mejorar el índice de productividad (IP) y la inyektividad en los campos. Esta técnica es útil cuando los parámetros que afectan la producción, tales como, arenamiento, migración de finos, daño a la formación ó *Skin*, entre otras alteraciones, están presentes en el pozo.

La técnica involucra bombeo a alta presión y velocidad suficiente de un fluido o gel de fractura hacia la formación, el cual desarrolla una alta viscosidad debido a la reacción entre un polímero y un agente entrecruzante. Si la operación es exitosa, como resultado se generan nuevos canales o fracturas de alta permeabilidad que son empacadas con un material inerte que sirve de soporte (propante) para evitar su cierre. La productividad de un pozo después de proceso de fractura y la colocación del propante, depende en gran medida de la eficiencia en el retorno del fluido de fractura (*flowback*); si esta es baja, puede ser indicativo de conductividad de fractura reducida o limpieza deficiente y, por tanto, una disminución en la permeabilidad de la zona fracturada.

Los trazadores que son adicionados al fluido de fractura, resultan útiles para determinar la eficiencia del retorno del fluido de fractura etapa por etapa. Los trazadores son mezclados con el fluido a una concentración conocida, una vez el pozo inicia su producción, se detecta y cuantifica la salida de cada uno de los trazadores en los fluidos retornados. Posteriormente, con ayuda de un balance de masa, la eficiencia del *flowback* puede ser calculada; además se obtiene información acerca de la evolución de cada etapa de fractura. Sin embargo, es esencial seleccionar trazadores adecuados, los cuales deben ser estables a condiciones de trabajo; compatibles con los aditivos del fluido de fractura y la formación entre otras.

En este trabajo se comparten los principales hallazgos, conclusiones y recomendaciones derivadas del estudio desarrollado en laboratorio a siete sustancias químicas, seleccionadas de las familias de sales inorgánicas y colorantes, usadas normalmente en hidrología; y que podrían ser empleadas como potenciales trazadores en un fluido de fractura base agua. El trabajo abarca la compatibilidad de los trazadores con los aditivos del gel de fractura y los fluidos de la formación, los ensayos de adsorción, el desarrollo de una metodología para la

detección y medida de los trazadores en el fluido de fractura degradado utilizando técnicas espectroscópicas, entre otras. Finalmente se seleccionaron las mejores sustancias y se realizaron pruebas de desplazamiento a través de medios porosos que simulaban las rocas fracturadas.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

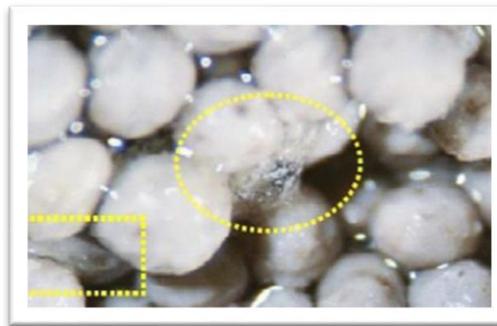
En la actualidad, ECOPETROL emplea fluidos de fractura donde la base es goma guar durante la mayoría de las operación de fracturamiento hidráulico. Este tipo de fluido posee una gran capacidad de transporte y soporte del material propante, pero durante la etapa de *flowback*, los residuos de polímero se acumulan y concentran en los canales de flujo causando daño o taponamiento en la conductividad de la fractura creada [1-2]. Debido que algunas etapas o segmentos del fluido de fractura inyectado no son recuperados efectivamente; quedando atrapado en la formación, ocupando parte del espacio poral en la cara de la fractura, lo cual produce una reducción de la permeabilidad efectiva al hidrocarburo y una reducción en el índice de productividad del pozo fracturado [3].

Entre las principales causas para no alcanzar una fractura óptima está el bajo retorno del fluido de fractura (*flowback*) [4-7]. Si este es bajo, puede ser indicativo de conductividad de fractura reducida o limpieza deficiente; recuperándose menos del 50% del polímero total inyectado durante la operación [8-9]. La concentración de masas poliméricas a lo largo de la cara de la fractura, comúnmente denominadas *filter cake*, (ver Figura 1) o, residuos poliméricos en el empaque de propante (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), contribuyen a una mala limpieza del fluido de fractura [7-8]. Recientes investigaciones han determinado que el daño causado por el *filter cake* puede reducir la permeabilidad alrededor del 90% [¡Error! Marcador no definido.,9], y los residuos poliméricos en el empaque de propante pueden llegar a reducir su permeabilidad hasta un 40% [10]

Figura 1. Masa de polímero (*filter cake*) formada a lo largo de la fractura.



Figura 2. Fluido de fractura residual en el empaque de propante.



Fuente: Wang, John Y., Holditch, Stephen A. and McVay Duane A. Simulation of Gel Damage on Fracture Fluid Cleanup and Long-Term Recovery in Tigh Gas Reservoirs. SPE 117444. 2008.

Según la información registrada en la literatura ^[2,4], en Estados Unidos, donde se realizan de 20 a 30 mil trabajos de fracturamiento por año; se han encontrado, eficiencias de *flowback* por etapas cercanas al 2%, y totales del 14% con respecto al volumen total de fluido inyectado, lo que indica una pobre limpieza de fractura en los trabajos de campo. En México, donde se realizan cinco mil trabajos de fractura anualmente, se ha determinado que el rango de recuperación de fluidos de fractura está en algunos casos entre 5-20% del total de los fluidos inyectados ^[9]. Estos bajos porcentajes de recuperación de los fluidos demuestra la necesidad de estudiar los métodos de evaluación de recuperación del fluido de fractura y de mejorar la formulación de estos fluidos.

Los trazadores químicos con sus características únicas, son utilizados para seguir, marcar o “espíar” los fluidos de fractura desde que son inyectados, hasta su recuperación en superficie ^[9]. Además, pueden ser aplicados en cada etapa individual del fluido de fractura y no se auto-concentran, a diferencia de los polímeros. Estas cualidades ayudan a realizar la caracterización del fluido, lo que favorece la recopilación de información más acertada sobre la eficiencia de *flowback*; lo cual los impulsa como una herramienta de monitoreo del fluido de fractura durante la operación de fracturamiento hidráulico.

La aplicación de esta tecnología para el monitoreo del fracturamiento hidráulico puede mejorar sustancialmente las probabilidades de éxito del proceso. No obstante, los trazadores actuales representa un costo muy alto, y de acuerdo con lo reportado en la literatura, se puede decir que los principales problemas para obtención de la información cuantitativa de estos procesos son. El alto costo de los trazadores usados, inadecuado diseño de la prueba, una baja aplicación y un pobre muestreo, así como, una baja existencia de herramientas implementadas y desarrolladas para la interpretación de estas pruebas, lo cual impide el uso más frecuente de esta tecnología.

Con base en el marco anterior, se planteó evaluar el uso de colorantes y sales de nitrato como trazadores químicos, que sean de fácil manejo y seguimiento, más económicos, compatibles con los fluidos y la roca del yacimiento; para ser usados como medio para obtener información detallada sobre el *flowback*. De este modo, se puede monitorear y conocer la cantidad de residuos fluido en la formación y en la fractura que quedan en cada etapa, igualmente hacer inferencias sobre la eficiencia de colocación de la arena propante; permitiendo con ello, validar mejoras en la limpieza del fluido fracturante.

Finalmente, al beneficio económico que representa la aplicación de nuevas sustancias en la tecnología de trazadores químicos para ser aplicado en el proceso de fracturamiento hidráulico, está ligado al aporte en disminución de costos en la aplicación de esta técnica, a la optimización de la operación y al incremento de productividad; con lo cual se podría ampliar su aplicación en el país.

2. ESTADO DEL ARTE

El fracturamiento ha sido objeto de continuo estudio e innovación. Es así como en la última década se ha impulsado la aplicación de los trazadores químicos para comprender resultados no exitosos del fracturamiento hidráulico observado en algunos yacimientos y de este modo, tomar las medidas necesarias para optimizar el resultado de estas operaciones. La aplicación de las pruebas de trazadores se ha incrementado en la industria petrolera recientemente, especialmente para pruebas de trazadores entre pozos y reducir la incertidumbre atribuidas al *flowback* en las pruebas de fracturamiento.

Existen varios trabajos reportados en la literatura, relacionados con la revisión de la tecnología de trazadores y sus aplicaciones en la optimización del proceso de fracturamiento hidráulico. Aunque muy pocos artículos proporcionan detalles sobre la selección y composición química de los trazadores. La Tabla 1 muestra algunos estudios de laboratorio, así como aplicaciones en campo de esta tecnología.

Tabla 1: Antecedentes del uso trazadores químicos en el fracturamiento hidráulico.

AUTOR	TÍTULO	SÍNTESIS
C. E. Cooke 1975	Efecto de los fluidos de fracturamiento en la Conductividad	El residuo del polímero de guar que está presente en la mayoría de los fluidos de fractura puede causar daño de formación o taponamiento en la conductividad de la fractura creada. Los métodos convencionales para cuantificar la limpieza de dicho polímero incluyen mediciones de la carga de agua recuperada y de la concentración de cloruros en dicho fluido. El problema con estos métodos es que están influenciados por el volumen de agua producida por el pozo.
POPE, D., et al 1995	Estudio de campo sobre la eliminación del polímero guar de las fracturas hidráulicas	Para maximizar la producción de los pozos es necesario maximizar la limpieza de la fractura, para ello utilizaron una técnica colorimétrica para cuantificar (<i>flowback</i>) por medio de la medida de la concentración de polímero en muestras de superficie. Pero estos cálculos de polímero en el fluido de fractura no tienen en cuenta el cambio que puede existir en la concentración del polímero debido a la pérdida por filtrado del fluido
ASADI, M., et al 2002	Monitoreo del retorno del fluido fractura con trazadores químicos: estudio de un caso de campo	La concentración del polímero que se genera, forma una especie de retorta " <i>cake</i> " durante el proceso de filtrado en la cara de la formación (<i>leak off</i>), esto da lugar a una reducción en la concentración del polímero en el fluido filtrado, que a su vez hace que el polímero se concentre dentro de la fractura. A través de estudios extensos se ha demostrado que las muestras de <i>flowback</i> no contienen una concentración de polímero uniforme y por consiguiente producirán resultados erróneos en los cálculos.
WOODROOF, Robert, A Jr.,	Monitoreo de los retornos líquidos y Optimización de la	Se aplicaron las dos técnicas y se obtuvieron porcentajes de 30% por trazadores químicos y 40% por cuantificación de polímero. Los autores concluyen que debido a la concentración del

2003	limpieza de la fractura usando trazadores químicos	polímero formando el <i>cake</i> , los cálculos de volumen de <i>flowback</i> por el método de cuantificación de polímero serán siempre superiores al real, lo cual provee información equivocada de la limpieza de la fractura. Durante las pruebas desarrolladas para los trazadores químicos, encontraron que por el contrario, no hay evidencia del mismo comportamiento de formación de <i>cake</i> , en las muestras de fluido recolectadas, lo cual se constituye en una ventaja para esta técnica sobre la de cuantificación de polímero.
Sullivan et al. (2004)	Optimización de la limpieza del fluido de fractura en arena Bossier usando trazadores químicos y el desarrollo de un agresivo rompedor.	Utilizaron la metodología de trazadores químicos para calcular el <i>flowback</i> en cada segmento o etapa inyectada así como la eficiencia total. Previamente, realizaron pruebas de compatibilidad y viscosidad de los geles junto con los trazadores. Luego de su aplicación en pozos del este de Texas y con los resultados de los retornos obtenidos concluyen que esta técnica junto con el monitoreo del comportamiento del pozo post-frac, puede ser usada para ayudar en la optimización de los fluidos de fractura. De esta forma, los autores decidieron que utilizar fuertes rompedores oxidantes en las etapas iniciales (<i>prepad</i>), mejoraría el rompimiento del gel de las etapas posteriores
HURTADO, A.L. Pemex, et al. (2005)	Mejora de la Producción para un campo de Norte de México, así Como resultado de las evaluaciones de los retornos usando de trazadores químicos: Un caso histórico	Cuatro diferentes trazadores químicos fueron inyectados en cuatro segmentos de un fluido de fractura. Los cálculos de la eficiencia de <i>flowback</i> demostraron bajo recobro del fluido inyectado. Basado en los resultados se realizaron recomendaciones y la eficiencia mejoro en un 50%.
Asadi y Woodroof (2006)	Estudio comparativo de Análisis Flowback Usando las concentraciones de polímero y trazadores químicos en el fluido de fractura: Un estudio de campo.	Estudio comparativo entre cuantificación de polímero y uso de trazadores químicos. En un mismo pozo por medio de trazadores se calculó 27% de recuperación del fluido de fractura; por cuantificación de polímero el cálculo fue de tan sólo 48%.
Asadi M., et al.,(2008)	Análisis de los retornos pos-frac tura usando trazadores Químicos.	Con la tecnología de trazadores químicos y empleando el balance de masa evaluaron la eficiencia de la limpieza de fractura total y etapa por etapa. Demuestran que las muestras que retornan a superficie no contienen una concentración uniforme de polímero, produciendo errores en los resultados.
MUNOZ, A.V. Pemex, et al. (2009)	Análisis de rendimiento Post-Frac a largo plazo basado en el Análisis de Retorno de fluido Usando Químicos Frac-trazadores.	Se usaron trazadores químicos en ocho diferentes pozos en un campo en centro América. Con el uso de balance de masa se evaluó la eficiencia del <i>flowback</i> en cada etapa. Confirman que los trazadores químicos pueden ser usados para calcular la eficiencia de la limpieza de la fractura.
R. D. Castillo Núñez, D. M. Poveda Malaver	Impacto de la Aplicación de Trazadores Químicos en la Optimización de la Operación de Fracturamiento Hidráulico en Colombia.	Se presenta el análisis de viabilidad técnico- económico y resultados de la fase inicial del piloto de aplicación de la tecnología de trazadores químicos en el fracturamiento hidráulico, realizado por primera vez en Colombia, como medio para optimizar la operación de fracturamiento hidráulico.

Con respecto a los tipos de trazadores químicos utilizados, los autores no especifican esta información, como tampoco la composición química de éstos.

La compañía *Core Laboratories* quien vende trazadores químicos y ofrece el servicio de inyección, detección, análisis, tiene bajo su propiedad una patente de invención en donde se establece un amplio grupo de los compuestos químicos utilizados como trazadores. Entre los más usados se encuentran los fluorobenzóicos, pero para su cuantificación y detección se requieren técnicas analíticas sofisticadas como cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Igualmente, se mencionan otros que podrían ser utilizados como posibles trazadores, pero aún sin evaluar, dentro de este grupo se incluyen los colorantes (indicadores y fluorescentes) y sales del tipo nitrato, los cuales serán evaluados en el presente trabajo^[11].

3. MARCO TEÓRICO

GENERALIDADES SOBRE FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO

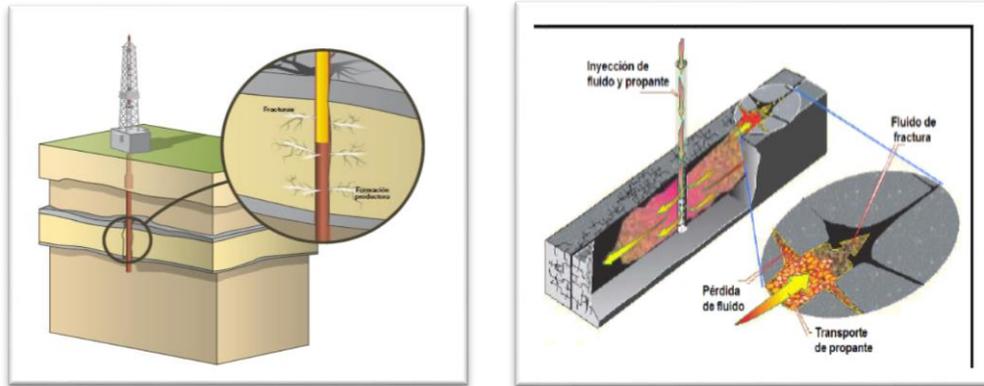
La primera operación de fracturamiento hidráulico se realizó en los campos de gas de Hugoton al oeste de Kansas en 1947. Los primeros fluidos de fractura emplearon como base aceite y su aplicación surgió de la existencia de grandes cantidades de napalm, residuos de la segunda guerra mundial. El napalm es un hidrocarburo (usualmente gasolina o keroseno), gelatinizado con una base de aluminio. Estas peligrosas formulaciones de fractura fueron rápidamente retiradas y sustituidas por aceites viscosos refinados y posteriormente por geles a partir de crudos y emulsiones. Los fluidos de fractura base aceite se consideraban esenciales para prevenir el daño a la formación por sensibilidad al agua; ya que algunas de estas contienen poros con arcillas que se podrían hinchar o llegar a separar y migrar, causando reducciones drásticas en la permeabilidad. A mediados de 1960 fue claro que los fluidos base agua ofrecían una alternativa más barata y segura que los fluidos base aceite. Esto fue posible protegiendo las formaciones sensibles al agua con la incorporación de sales, como cloruro de potasio o sodio, en el fluido de fractura [11-16].

El fracturamiento hidráulico es una de las técnicas de estimulación de yacimientos petrolíferos más utilizada para incrementar la producción. Sin embargo, se ha demostrado que las productividades de los pozos fracturados se ven afectadas por limpiezas deficientes del gel de fractura [5,1-18]. Determinaciones de la cantidad de polímero del gel de fractura en los retornos de los pozos fracturados, han mostrado que menos del 50% del polímero total inyectado durante la operación es retornado a superficie [5,19].

FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO

La técnica involucra bombeo a alta presión y velocidad suficiente de un fluido de fractura hacia la formación [20]. Una parte del fluido abre la fractura y la otra invade las vecindades de la misma. Inicialmente solo se inyecta fluido fracturante, pues la mayor pérdida de fluido está en las vecindades del pozo. Si la operación es exitosa, como resultado se generan nuevas canales o fracturas de alta permeabilidad que son empacadas con un agente propante para evitar su cierre. Finalmente, después de transportar exitosamente el propante a lo largo y ancho de la fractura, el fluido de fractura debe reducir su viscosidad “romper”, para facilitar la limpieza de la fractura [8,21].

Figura 3 (a) Fracturamiento hidráulico y (b) propagación de la fractura



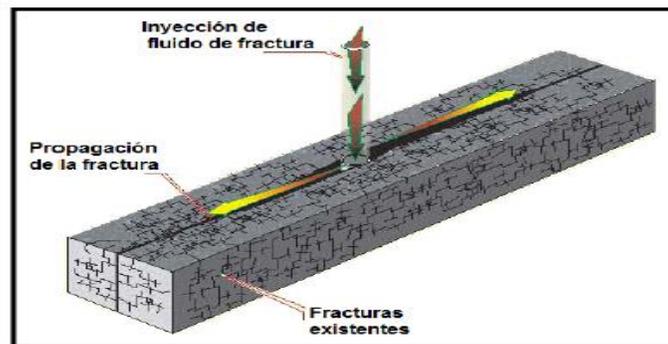
Fuente: <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova3ed/nuevastec.htm>

ETAPAS DEL FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO

La realización de una fractura en una formación consiste en 6 etapas^[1-21] las cuales se describen a continuación.

- ✓ **Limpieza del pozo:** se realiza una limpieza en las perforaciones y cercanías del pozo con el fin de eliminar depósitos orgánicos pesados provenientes del crudo (petróleo sin procesar), como parafinas y asfáltenos. El limpiador puede ser un tratamiento orgánico compuesto de xileno, varsol y surfactantes y solventes mutuales.

Figura 4: Bombeo del fluido en la etapa del prepad.



Fuente: EPA 816- R 04-003. Junio 2004-p ES.

- ✓ **Minifrac:** consiste en bombear un pequeño volumen de fluido de fractura con baja concentración de propante, a la misma tasa que el tratamiento principal. El objetivo es determinar parámetros como eficiencia de fluido, calibración de la

altura, columna del prepad y pad, los cuales permiten rediseñar el tratamiento principal y disminuir la incertidumbre operativa.

- ✓ **Prepad:** se bombea el fluido de fractura sin carga polimérica con el propósito de establecer la velocidad de bombeo e iniciar delgadas fracturas.
- ✓ **Pad:** se bombea el fluido de fractura el cual genera un aumento en la presión que crea y propaga las fracturas desde el pozo en dirección perpendicular a la menor tensión de la roca. (ver figura 3).
- ✓ **Propante:** después que las fracturas han sido creadas por el pad, se adiciona al fluido el agente propante y se bombea hacia la fractura para llenar los espacios vacíos incrementando la concentración del mismo hasta el final del proceso. (ver figura 4).
- ✓ **Recuperación del fluido o *flowback*:** se emplea un fluido para desplazar el fluido de fractura hacia la superficie, dejando en la formación al agente propante con el fin de mantener las grietas o fracturas abiertas. El fluido de fractura debe haber reducido su viscosidad hasta valores menores de 100 cp debido a la temperatura, *shear rate* y rompedores, para garantizar su retorno a la superficie y minimizar el daño a la formación por retención del gel en los poros.

Figura 5: Propagación de la fractura.

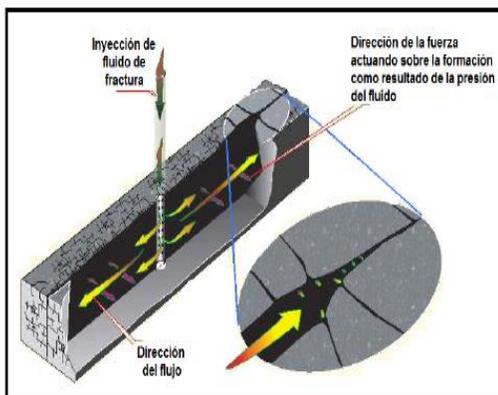
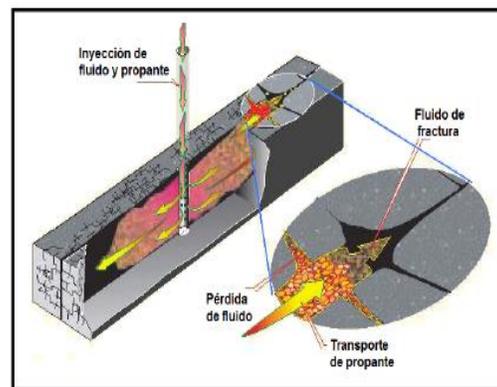
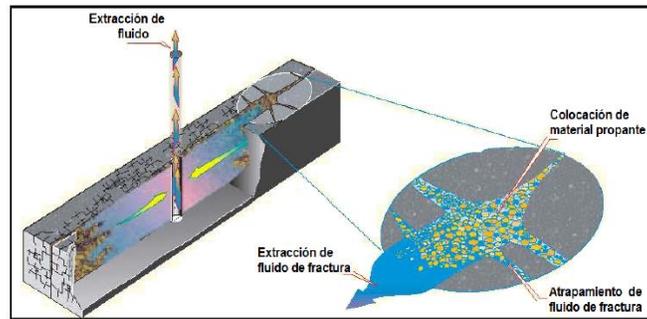


Figura 6: Inyección del material propante.



Fuente: EPA 816- R 04-003. Junio 2004-p ES.

Figura 7: Recuperación del fluido de fractura



Fuente: EPA 816- R 04-003. Junio 2004-p ES.

FLUIDO DE FRACTURA

Gel de fractura es una suspensión de tipo coloidal, que coagula adquiriendo cierta rigidez y elasticidad [1] El fluido base es generalmente agua pero también puede ser aceite, al cual se adiciona polímeros los cuales tienen como efecto el incremento de la viscosidad. Estos gelificantes son polímeros sintéticos o de origen natural, de cadenas largas, lineales o ramificadas, que dificultan el movimiento de las capas de fluido entre sí, debido a su comportamiento viscoelástico. Sus funciones son básicamente abrir y extender la fractura, es decir, crear geometría de fractura (canales), mantener en suspensión y transportar el propanante (arena sintética) a través de la tubería, hasta distribuirlo a lo largo de la fractura creada. Al fluido base se le suman una variedad de aditivos (ver Tabla 2) que ayudan a conseguir las propiedades deseadas. El tipo de aditivo depende de las condiciones de la formación, y de la base del fluido de fractura.

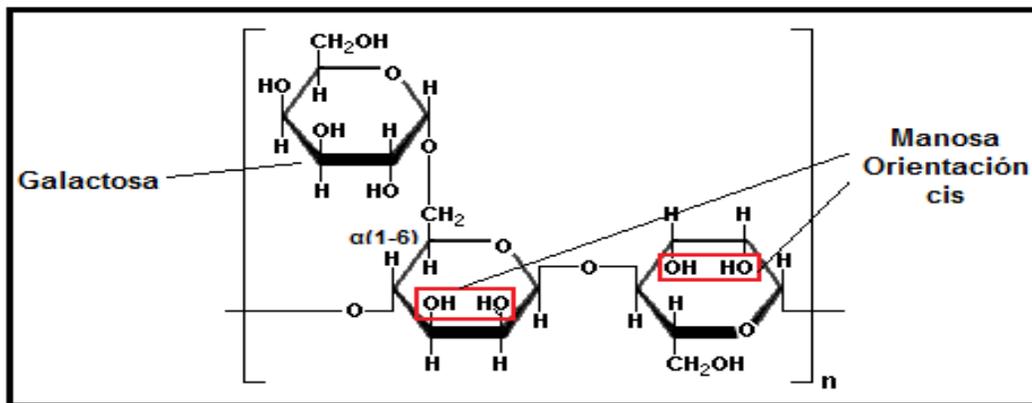
Tabla 2: Composición de los fluidos de fractura

ADITIVO	FUNCIÓN
Microbiocidad	Detienen el crecimiento de bacterias anaerobias que utilizan el polímero del fluido de fractura como fuente de carbono, disminuyendo la viscosidad del mismo.
Controlador de arcillas	Son agentes que se adhieren a la superficie del mineral arcilloso, manteniendo el equilibrio iónico y previniendo el daño a la formación por migración e hinchamiento de arcillas.
Solvente mutual	Usados para remover depósitos pesados orgánicos (parafinas y asfáltenos), controlar la mojabilidad y prevenir emulsiones.
Controlador de pH	Controlan el pH del fluido durante las reacciones de polimerización y reticulación.
Polímero	Agente gelificado otorga viscosidad al fluido para transportar el propanante y propagar la fractura.
Surfactante	Disminuye la tensión interfacial entre el fluido de fractura y los fluidos de formación. Evita la formación de emulsiones entre el crudo, agua de formación y fluido de fractura.
Reticulador	Aumentan la viscosidad del fluido, mejorando el transporte de propanante y estabilidad térmica.
Rompedor	Degrada el fluido de fractura reduciendo su viscosidad, con el fin de facilitarle el retorno a superficie (<i>flowback</i>).

Actualmente, el principal aditivo de los fluidos de fractura base agua es la goma guar, (ver Figura 8) debido a su solubilidad en agua, tolerancia a la composición

iónica del agua y bajo costo [2-22]. Es un polisacárido de origen natural, compuesto por dos unidades de manosa y una de galactosa unido por enlaces α (1-6). La goma guar se hidrata y retícula en un medio de alto pH. [3]. La goma guar contiene entre un 8 y un 12% de residuos como proteínas, fibra cruda y residuos insolubles en ácido, entre otros [4-5]. El problema principal cuando se usa en los fluidos de fractura es el alto porcentaje de residuo (10%) en la formación cuando el fluido es recuperado [26].

Figura 8: Estructura química de goma guar



Fuente: ELY, John W. Selection of Water Non-Water or Acid-Based Fracturing Fluids. En SPE Recent Advances in Hydraulic Fracturing [33]

PROBLEMAS FRECUENTES EN LA FRACTURA.

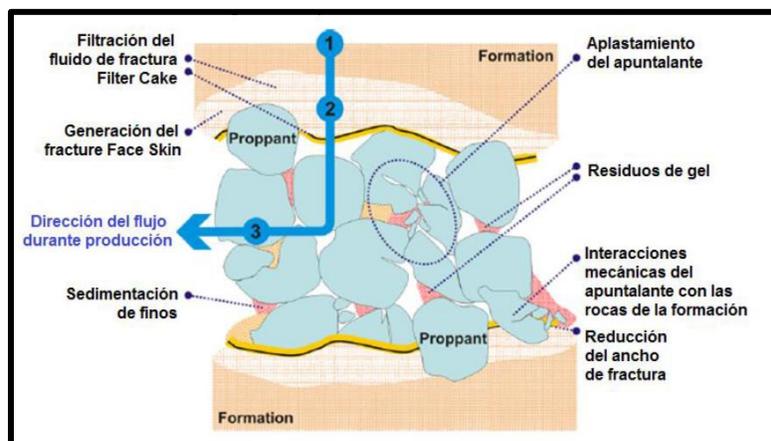
Los problemas más frecuentes que se presentan en un fracturamiento hidráulico son la pérdida de conductividad de la fractura. Este daño puede resultar por un sobre desplazamiento al final del tratamiento o por migración de finos (nativos o del propante) durante la producción y su acumulación cerca de los perforados pero dentro de la fractura. Daño del propante (*crushing*) y el incrustamiento del propante en la cara de la fractura (*embedmin*). Igualmente, la distribución no homogénea del material de soporte causa un taponamiento en la fractura (*Screenouts* en la fractura). [6-7] El *leakoff*, daño causado dentro la formación por exceso de fluido de fractura que se filtra a la formación, hinchamiento de arcillas y efectos capilares; que implica reducciones en la permeabilidad después de la fractura [11]. Este daño tiene un efecto considerable en fracturas cortas de baja conductividad [33-34].

Los dos tipos de daños adicionales y más relevantes, son los que disminuyen la permeabilidad del propante y la formación del *filter cake*. El daño en la

permeabilidad de la zona apuntalada (zona rellena con agente de sostén) resulta de cadenas del polímero de alto peso molecular que rompen total o parcialmente o que, sencillamente, no rompen [11,31,33-36]. Estos fragmentos de polímero ocupan los espacios de poro, no permiten el flujo de fluidos, y no contribuyen con la producción [37].

Un retorno incompleto del fluido causa una fractura deficiente que no drena la formación y no alcanza el objetivo de aumentar la producción. [5, 8,11,8] La limpieza del fluido de fractura se relaciona con el daño por gel, el cual incluye la cantidad de residuo polimérico retenido en la fractura después que esta se cierra y el polímero que queda en la cara de la formación se convierte en un gel de alta concentración, denominado *filter cake* [5, 8, 11,31] (ver Figura 9).

Figura 9: Clases de daños en la fractura



Fuente: Reinicke Andreas, Rybacki Erik, Stanchits Sergei, Huenges Ernst and Dresen Georg. 2010. Hydraulic fracturing stimulation techniques and formation damage mechanism- Implications from laboratory testing of tight sanstone- proppant system. *Chemie der Erde* 70, S3, 107-117.

La reducción de la viscosidad del fluido de fractura se relaciona comúnmente con una adecuada limpieza del fluido de fractura. Cuando se alcanza un valor de 10 cP o menos se espera que el fluido sea degradado y que disminuya el daño en la fractura producido por residuo polimérico. Sin embargo, aunque la reducción en la viscosidad indica la degradación del polímero, es erróneo concluir que esta reducción en la viscosidad conllevará a una limpieza adecuada y a no producir daño en el proppante ni en la formación porque el fluido roto contiene cantidades suficientes de residuos degradados total o parcialmente que, aunque no contribuyen significativamente a la viscosidad del fluido, pueden contribuir al daño en la conductividad del proppante o a la permeabilidad de la formación (por ejemplo, los

fragmentos pueden ser acumulados en los poros y en las gargantas de poro disminuyendo la permeabilidad de la fractura) ^[11,12,23].

Estudios realizados usando simulaciones numéricas han mostrado que los daños por gel podrían ser la razón para una limpieza no efectiva y una longitud corta de fractura. Un fluido de fractura newtoniano con menos de 50 cP se podría limpiar después de un año. Para un fluido de fractura no newtoniano solo el 10% de la longitud de fractura se limpiaría después de un año ^[10]. Laboratorios independientes han evaluado los retornos de permeabilidad y han encontrado, en los mejores de los casos, pérdidas del 30 al 40% del fluido de fractura ^[9].

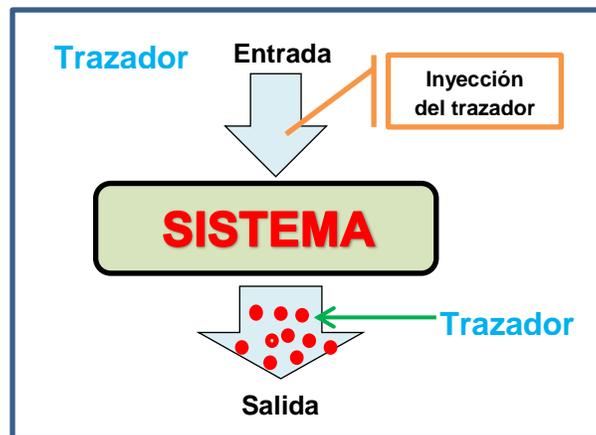
4. TRAZADORES

GENERALIDADES DE LOS TRAZADORES

El trazado, ensayo mediante trazadores, es definido por los mismos autores como un procedimiento experimental tendiente a hacer aparente y observable el desplazamiento real del agua subterránea en un acuífero según una o varias trayectorias definidas entre un punto de inyección y uno o varios puntos de detección, por medio de un trazador artificial que marca el agua.^[10-30] Este tipo de ensayos son de uso frecuente en hidrogeología kárstica, con objeto de verificar la existencia de relación entre una o varias pérdidas (sumideros) y una o varias surgencias (brotes, nacimientos), pudiendo así delimitar cuencas vertientes.

La puesta en práctica de este tipo de ensayos es simple, basta con añadir al agua, en las cercanías del sumidero, una masa de trazador suficiente para que su detección en las surgencias sea posible, tanto visualmente (caso de trazadores colorantes) como por medio de determinados reactivos (caso de trazadores químicos). Pero el objetivo de un trazado no es solamente evidenciar (aspecto cualitativo) una relación entre dos o más puntos, sino que puede ofrecer informaciones más valiosas que sirvan para caracterizar (aspecto cuantitativo) hidrodinámicamente el sector de acuífero visitado por el trazador^[11-12].

Figura 10: Trazadores en un sistema



Fuente: Modificado de K,B. Biechoff. R.T Ellington. *Theory of Tracer Flow*

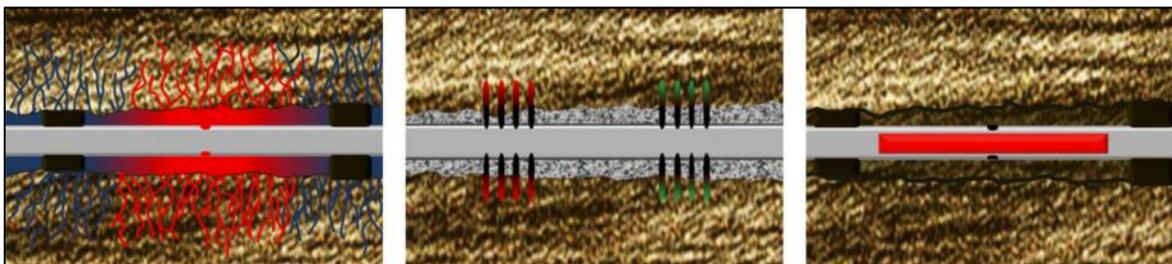
Los trazadores adquieren definiciones cada vez más específicas a medida que se determina el área y el tipo de proceso en el cual van a ser utilizados, por ejemplo en hidrología son definidos como material fácilmente detectable que puede añadirse

en pequeñas cantidades al agua superficial o subterránea (en movimiento), para hacer conocer las trayectorias o ayudar en la medición de características de flujo. [13]

Una definición muy general de trazadores puede ser la de sustancias que se introducen en un sistema con el fin de estudiar la evolución temporal y/o espacial de determinado proceso físico, químico, biológico o industrial; a través de su detección o medición (como se muestra en la Figura 10). De esta forma, estas sustancias se comportan como verdaderas “espías”, que introduciéndose en un sistema de forma desapercibida, brindan información acerca del mismo. [14-35]

En la industria de los hidrocarburos el uso de los trazadores se extiende desde la petroquímica en la evaluación de torres de destilación y de craqueo catalítico; hasta el estudio de la dinámica de oleoductos; estos pueden ser utilizados en los procesos de recuperación secundaria y/o terciaria, o incluso son inyectados en los pozos con el fin de obtener una mejor descripción de las características de los yacimientos. Igualmente, las pruebas de trazadores proporcionan información sobre los patrones de flujo de los fluidos de inyección. Esta información es relevante y definitiva, lo cual ayuda a reducir la incertidumbre acerca de las rutas de flujo, discontinuidades y direcciones de fallas en el medio poroso. Las barreras al flujo pueden ser identificadas por la no recuperación o retardamiento en la irrupción en la producción de los trazadores específicos, por lo que pueden aportar información que contribuya a la caracterización de los yacimientos fracturados.

Figura 11: Esquema del Proceso de Trazado en el Fracturamiento Hidráulico



Fuente: Ahma, S., Basak, K., and Hossein, K., 2014. Analysis of Chemical tracer Flowback in Unconventional Reservoirs. Paper SPE -171656-MS presented at the SPE/SCUR Unconventional Resource. Alberta Canada, 30 September – 2 October

Recientemente, los trazadores son utilizados en un esfuerzo para reforzar el nivel de entendimiento con respecto a la dinámica de la colocación de los fluidos de fractura, lo que favorece la recopilación de información más acertada sobre el

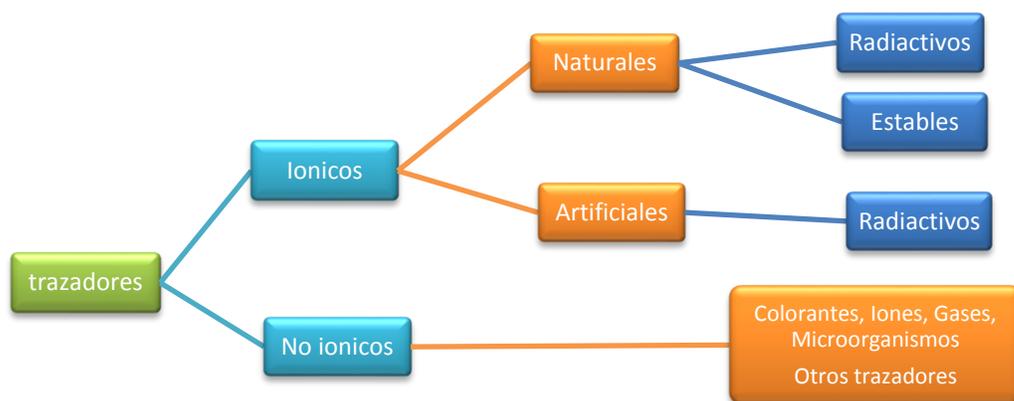
flowback. En este proceso, los trazadores son mezclados con el fluido a una concentración conocida, una vez se inicia el proceso de *flowback*, las muestras son recolectadas para analizar la concentración del trazador [15] posteriormente, mediante balance de masa, se calcula el trazador en cada etapa; la eficiencia del *flowback* y la limpieza de la fractura. [2,4,9,16,17]

RESEÑA HISTORICA

La técnica de trazadores es una poderosa herramienta en muchos campos científicos y para la tecnología en muchos sectores de la industria. El empleo de trazadores químicos para investigar varios aspectos del flujo de fluidos especialmente para identificar el movimiento de las aguas subterráneas data desde el año 1863, y desde un principio existe una gran variedad de trazadores, entre los que se destacaban los cloruros sódicos, dicromato sódico, nitritos alcalinos, fluoresceína e isótopos que existen naturalmente en el agua. En términos generales se clasificaban como se muestra en la Figura 12.

Inicialmente fueron de poco interés para la industria petrolera hasta mediados de la década de los 50. En esta década, las compañías petroleras empezaron a conducir pruebas de trazadores, con moléculas usadas sucesivamente en la hidrología a través de métodos existentes, obedeciendo a la necesidad de obtener mayor descripción de los yacimientos, especialmente en yacimientos que contienen múltiples inyectores y productores [18-38].

Figura 12: Clasificación de los trazadores



Fuente: Modificado de K,B. Biechoff. R.T Ellington. Theory of Tracer Flow

En general, todos los trazadores han sido inicialmente utilizados en la hidrología y posteriormente se implementó su uso en la industria petrolera; el progreso que han

tenido los trazadores utilizados puede ser dividido en cuatro generaciones como sigue [19-39].

a) Primera generación: compuesta por los trazadores químicos, que incluyeron alcoholes inorgánicos usados en los años 50. Las medidas eran realizadas esencialmente por medio del espectrofotómetro y análisis cromatográfico, donde la precisión en la medición solamente podría alcanzar niveles entre 10^{-4} y 10^{-6} partes por millón (ppm). Esta primera generación presentaban algunos inconvenientes como: la dosificación utilizada era excesivamente grande, el proceso de inyección necesitaban grandes bombas; algunos trazadores eran demasiado costosos y no estaban disponibles en el mercado, la compatibilidad con el medio poroso no era lo suficientemente buena; así que esta clase de trazadores fue eliminándose gradualmente.

b) Segunda generación: usados a inicios de los años 70. Constituida por trazadores isotópicos radiactivos que poseen idénticas propiedades químicas. En esta generación se destacaban el alcano tritiado, el agua tritiada y el alcohol tritiado. Entre sus características principales se destacaba, la emisión de radiación no es afectada por la presencia en el sistema de otras sustancias, ni por efecto de la presión, temperatura u otras variables. igualmente, el espectro de energías de la radiación emitida es una característica de cada radioisótopo, lo cual permite su identificación. Estos trazadores han sido aplicado extensamente en yacimientos petrolíferos debido a la pequeña cantidad de dosificación, a la inyección directa en frente de avance dentro del pozo y el costo relativamente barato. Sin embargo, era necesario el uso equipo y personal especializado durante los procesos de inyección y muestreo. Además, las restricciones y regulaciones ambientales hacen difícil la aplicación en campo en algunas áreas [20-21].

c) Tercera generación: su uso se dio a finales de los años 80. Cuya característica dominante era la utilización de algún isótopo estable, existente en algún elemento químico, que debido a un valor más elevado para la energía de enlace, no se desintegran espontáneamente, mientras que los isótopos radiactivos tienen una probabilidad de decaimiento. Los trazadores isotópicos estables, al tener las mismas ventajas que los trazadores isotópicos radiactivos, superaron defectos existentes durante los procesos de inyección, del muestreo y de seguridad. Sin embargo, era indispensable el uso equipo y personal especializado durante los procesos de inyección y muestreo.

Los isótopos estables más comunes en la aplicación de estudios hidrogeológicos son deuterio (isótopo de hidrógeno), ^{18}O , ^{13}C , ^{37}Cl , ^{87}Sr y ^{34}S . El isótopo ^{13}C representa un trazador excelente para la reconstrucción de la evolución de

carbonatos en acuíferos debido a su variación natural considerable en diferentes fuentes de carbono.

d) Cuarta generación: la cuarta generación encontró su máxima aplicación a partir de mediados de los noventa, a los cuales corresponden los trazadores del microelemento. (Se consideran microelementos todos aquellos elementos químicos presentes en concentraciones inferiores a unos cuantos mg/L y, normalmente en concentraciones inferiores a $\mu\text{g/L}$). El principio base es la escogencia de un material que no esté presente ni en el fluido a inyectar ni en la formación del yacimiento. como se trata de un trazador de precisión, la medida alcanzada por medio de este método puede estar por el orden de 10^{-15} (ppq).

PRINCIPIOS DEL TRAZADOR IDEAL:

Un trazador ideal es una sustancia que se comporta en el sistema exactamente como el material trazado y que mantiene una propiedad que lo distingue de él. Esta definición implica que el trazador debe reunir una serie de características, tales como: permanece en fluido inyectado, viaja a la misma velocidad, no ser tóxico, no altera la dirección del flujo, ser químicamente estable durante el tiempo de duración de los ensayos, no estar presente en grandes cantidades dentro del yacimiento, manejo seguro y fácil disposición, solubles en agua, ambientalmente seguros y no es filtrado ni absorbido por el medio poroso y su determinación debe ser mediante análisis sencillo [22-42].

La definición más común establece que un trazador ideal es una sustancia fácilmente detectable que pondrá de manifiesto las variaciones de velocidad del fluido inyectado, sin que de ninguna manera se modifique las características de transmisión del sistema; además, debe tener una propiedad que lo distinga, de forma que pueda ser fácilmente detectado. Nir y Lewis (1975) [23], tratando de encontrar una definición general definen el trazador ideal como: “una sustancia que tiene la misma función de respuesta (distribución del tiempo de transito) que el fluido inyectado”.

Se puede afirmar casi con certeza el trazador ideal no existe, de hecho, es casi imposible encontrar trazadores perfectos para tal prueba, y todos los materiales utilizados son absorbidos o descompuestos en cierta cantidad por los productos químicos presentes en la formación bajo condiciones de alta presión y de alta temperatura de yacimiento. Sin embargo, el concepto de trazador ideal es útil en la

búsqueda y la selección de trazadores ambientales (naturales y artificiales), y principalmente en el desarrollo de modelos matemáticos²⁴.

CLASIFICACIÓN DE LOS TRAZADORES

Los investigadores han propuestos diferentes clasificaciones de los trazadores. Tres clases de trazadores son referenciados por Zemel (1995): ²⁵ naturales, radiactivos y trazadores químicos. Otros autores describen cuatro principales clases de trazadores: radiosotopos, colorantes fluorescentes, alcoholes solubles en agua y sales solubles en agua.²⁶ Las propiedades de estos trazadores se discuten a continuación. ^[27]

- **Trazadores químicos.**

Son aquellos que no contienen isótopos radiactivos y pueden ser identificados y medidos por métodos analíticos comúnmente usados como conductividad, y espectrometría. Se caracterizan porque no interactúan con los otros fluidos del yacimiento y porque permanecen en el fluido de inyección. Tienen como principal ventaja la facilidad de manipulación de sus compuestos, su relativo bajo costo y la gran variedad de tipos de trazadores químicos.

Los trazadores químicos pueden clasificarse como: iónicos (Aniones inorgánicos, aniones orgánicos), compuestos orgánicos colorantes y ácidos. En la Tabla 3: Clasificación de los trazadores químicos

se presentan las principales características de estos trazadores y los métodos de detección usados ^[28]. Los iones mencionados han sido reportados en la literatura como trazadores probados satisfactoriamente, en condiciones variadas de campo y de laboratorio. Este tipo de trazadores son utilizados en su mayoría en proyectos de inyección de agua (trazadores acuosos).

- **Trazadores iónicos**

Esta categoría, incluye aquellos compuestos que se ionizan en el agua dando elementos con carga positiva (cationes) y elementos con carga negativa (aniones). La mayoría están disponibles en forma cristalina o como soluciones que son mucho más fáciles de manejar en el campo. El método de análisis más frecuentes de estos aniones son: cromatografía de ión o cromatografía de líquido a alta presión. Dependiendo de la salinidad del agua y la composición total de la salmuera.

Tabla 3: Clasificación de los trazadores químicos

TRAZADORES					
Tipo	Subgrupo	Trazador	Ejemplos	Métodos analítico de detección	Algunas desventajas
Químicos	Aniones Inorgánicos	Tiocianuro	NH ₄ CNS, KCNS, NaCNS	Métodos químicos estándar, HPLC y formación de complejos coloreados.	Degradación Microbiológica si permanece un gran periodo de tiempo
		Nitratos	NH ₄ NO ₃ , KNO ₃ , NaNO ₃		
		Litio	Li+	Absorción atómica	Adsorción e intercambio iónico
		Mn, Mg, Ni	-	Espectrometría	Adsorción e intercambio iónico
		K	KCl	Absorción atómica, Espectrometría de emisión de llama	Intercambio iónico.
		Cl	NaCl	Método de tiosulfato de mercurio	Requiere de altas dosis para ser detectado, peligrosos para formaciones arcillosas
		SO ₄	-	Turbidímetro	Puede producir H ₂ S y en consecuencia degradación microbiológica
		NH ₄	-	UV - VIS combinado con procedimientos químicos, ácido brucinsulfánico, fenolhipoclorito-nitroprusida	Intercambio Iónico. Su análisis es más difícil que el de los otros aniones
		Bromuro	NaBr	Electrodo de ion específico, espectrometría, activación neutrónica, cromatografía líquida	Densidad elevada, costoso
	EDTA	EDTA	Métodos químicos estándar	No recomendable en yacimientos calcáreos porque pueden reaccionar con los iones Ca ⁺⁺	
	Aniones orgánicos	Benzoato o m-TFMB	Benzoato o m-TFMB	Cromatografía líquida	Costo alto
	Compuestos orgánicos	Alcoholes	Metanol, Etanol, NPA	Cromatografía de gases, equipo con ionización de flama	Solubles en el hidrocarburo
		Cetonas	MEK, Cetonas		
	Colorantes	Indicadores	Fenolftaleína, Anaranjado de metilo	Espectrofotómetro visible	Escogerse el rango apropiado para su viraje
		fluorescentes	Fluoresceína, Piranina, Eosina Uranina, Lisamina FF, Rhodaminas, colorantes Azules	Fluorímetros, espectrofluorímetros	Envejecimiento fotoquímico, requieren del uso de corrección por temperatura. (Fluorescencia inversamente proporcional a la temperatura) se afecta por el pH.
Ácidos	Ácidos fluorobenzoico	2-FBA, 3-FBA, 4-FBA,	CG- MS con extracción en fase sólida, HPLC	Altas concentraciones pueden degradar el polímero. Métodos de detección complejos y costosos.	

Los cationes (iones positivos) reaccionan mucho más frecuentemente con minerales de arcilla. Se produce intercambio de cationes que introduce a otros, como sodio y calcio dentro de la solución [29-30]. Por esta razón, se ha trabajado poco con cationes, que interactúan fácilmente con el medio acuífero. En la mayoría de las situaciones, los aniones (iones negativos) no son afectados por el medio acuífero. Sin embargo, se ha demostrado que la capacidad de los minerales de arcilla, para retener aniones, aumenta al disminuir el pH. En condiciones de bajo pH, los aniones en presencia de arcilla, otros minerales podrían producir intercambio de aniones. Otros efectos posibles, son la exclusión de aniones y el desarrollo reacciones de precipitación y/o disolución.³¹

La selección del trazador iónico idóneo deberá estar basada en los objetivos propuestos en el estudio. Se debe considerar la concentración natural presente en la formación y/o en las aguas de inyección; ya que un gran número de iones (incluyendo Cl^- y NO_3^-), tienen altas concentraciones naturales en la formación. Su empleo en esas situaciones, requeriría la inyección de un trazador de alta concentración, que podría dar lugar a separaciones por densidad y a una segregación por gravedad durante la prueba del trazador. Las diferencias de densidad alteran los modelos de flujo, el grado de intercambio de iones, y la precipitación química secundaria, lo cual podría cambiar la permeabilidad del yacimiento.³²

A continuación se presenta un estudio más específico de los trazadores iónicos.

- **Cloruro (Cl^-):** Altera la fracción arcillosa y modifica la permeabilidad. No es útil en aguas con elevado contenido natural (utilizable si el contenido en cloruros es inferior a 50-100 ppm). El problema que presenta el cloruro es la necesidad de utilizar altas dosis de NaCl , que proporcionan concentraciones detectables, con el peligro de alterar la permeabilidad de las formaciones que presenten arcillas por el intercambio iónico.

- **Bromuro (Br^-):** El bromo se encuentra en bajos niveles en el fondo de las formaciones, lo que permite utilizar bajas concentraciones de inyección. El Br^- es el trazador iónico más utilizado, y presenta mejor comportamiento frente a otros trazadores como el cloruro, yoduro, fluoruro, y vanadio; además, es biológicamente estable y no se pierde por precipitación, absorción o adsorción. Por otra parte, existen numerosas técnicas para su detección. Desde la conductividad eléctrica o electrodo de ion específico, hasta los más complejos análisis de activación neutrónica o cromatografía de líquidos.

- **Litio (Li⁺).** Tiene una baja concentración dentro de las formaciones; sin embargo, puede presentar una elevada pérdida por intercambio de iones.
- **Amonio (NH₄⁺):** Este ion sufre pérdidas relativamente altas en el intercambio de iones. Por otra parte, su análisis es más difícil que el de la mayoría de los iones comunes. Los valores comunes en la mayoría de las aguas potables, está por debajo de 5 mg/L.
- **Aniones de Yodo (I⁻).** Debido a que las formaciones presentan concentraciones muy bajas, (generalmente <0.01 mg/L). los métodos para su análisis son relativamente sencillos (sensibles al I⁻); sin embargo, el yoduro tiende a ser adsorbido en una mayor proporción que el Br⁻ o Cl⁻ y es afectado por la actividad microbiológica del medio.
- **Potasio, (K⁺).** Un ion sencillo de potasio es fácilmente absorbido y las concentraciones pueden variar por intercambio iónico. Los análisis son rápidos y sencillos, mediante absorción atómica o técnicas de emisión. Relativamente inestable en el tiempo y a la luz.

- **Aniones orgánicos**

Generalmente no son absorbidos, no son volátiles y su estabilidad va de alta a moderada. Una desventaja es el alto costo de estos compuestos, incluidos el benzoato y el M-TFMBA. Estos compuestos son muy móviles y tienen una buena sensibilidad de detección, pudiendo obtenerse una alta precisión en medidas de cromatografía líquida.

- **Colorantes³³**

Los colorantes se han venido utilizando para trazar el agua subterránea durante más de un siglo. La fluoresceína verde se descubrió en 1871 y en 1877 se usó por primera vez para trazar el agua, en pozos situados en el cauce de la cabecera del Danubio. Su sal de sodio, bajo el nombre comercial de "uraninina", se introdujo pocos años más tarde. Durante muchos años la detección de fluoresceína y uraninina dependió de su observación visual en las zonas de surgencia. Entre sus características generales se encuentran:^[34-35] fácilmente solubles y detectables; utilizando la fluorescencia como propiedad básica para medir su concentración. Poseen gran estructura molecular, lo que favorece su retención. Suponen un riesgo biológico muy bajo, son estables durante largos períodos de tiempo (años), no reaccionan químicamente con otros materiales, análisis de campo sencillo, baja toxicidad y costo.

Tabla 4: Propiedades de los colorantes fluorescentes más usados

Colorante Fluorescente	Nombre general indice de color	Excitación máxima nm	Emisión máxima nm	Detectabilidad mínima µg.1	Efecto del pH	Pérdida de coloración por adsorción	Grado de degradación fotoquímico
* ABRILLANTADORES OPTICOS							
Photine CU	Abrillantador fluorescente 15	345	447	0.36	Emisión reducida si pH<7	Alta en orgánicos	Muy alto
Photine CSP	Abrillantador fluorescente 145	352	455		Emisión reducida si pH<7		
Fluolite BW	Abrillantador fluorescente 23	355	435		Emisión reducida si pH<7		
Leukophor C	Abrillantador fluorescente 231	349	442		Emisión reducida si pH<7		
Tinopal CBS-X		355	445				
Blankophor REU	Abrillantador fluorescente 119	340	425				
Blankophor DBS	Abrillantador fluorescente 192	375	450				
* COLORANTES AZULES-INTERMEDIO		355	445	0.51	Emisión máxima a pH 6-8.5	Baja	Alto
Acido amino-G							
* COLORANTES VERDES							
Fluorescein LT	Acido amarillo 73	490	520	0.29	Emis.reduc. de pH7 a pH3	Moderada	Alto
Pyramine	Disolvente verde 7	455	515	0.09	Emisión mayor en pH>7 y reducida paree pH<7	Baja	Muy alto
Lissamine FF	Acido amarillo 7	420	515	0.29	Emisión máx. si pH 4-10	Baja	Bajo
Diphenyl brilliant	Amarillo directo 96	392	510				
Flavine 7GFF							
Eosine FA	Acido rojo 87	515	535	0.05-0.1			
* COLORANTES NARANJAS							
Rhodamine B	Violeta básico 10	555	580	0.01	Emisión máx. para pH 5-9	Muy Alta	Bajo
Sulphorhodamine B	Acido rojo 52	565	590	0.06	Emisión máx. para pH 4-10	Alta en orgánicos	Bajo
Rhodamine WT	Acido rojo 388	555	580	0.1	Emisión reduc. para pH<5.5	Moderada	

FUENTES: Auckland University Geography Dpt.; Smart y LaidLaw (1977); Smart (1976); Gospodarit y Habit (1976).

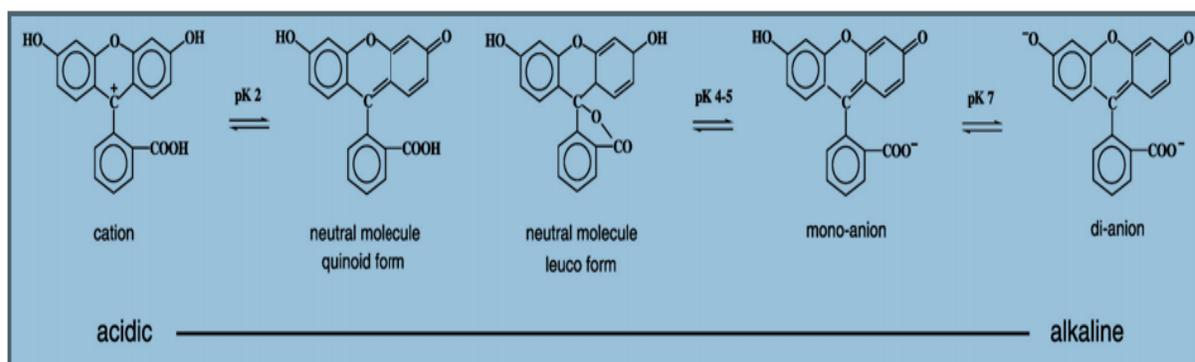
Existen varios factores que dificultan la medida de la concentración del colorante, tales como la carga de sedimentos en suspensión, temperatura, pH, contenido en carbonato cálcico y salinidad, haciendo las medidas más susceptibles al error. Otros fenómenos que afectan a los resultados de un ensayo con estos trazadores son el "quenching" (parte de la luz fluorescente emitida se reabsorbe por otras moléculas), adsorción y envejecimiento fotoquímico y biológico. Algunos colorantes fluorescentes sufren hasta un 50% de degradación fotoquímica en dos días, por lo que es aconsejable realizar los análisis lo más rápido posible tras la toma de muestra. Además la intensidad de la fluorescencia es inversamente proporcional a la temperatura, obligando a utilizar relaciones numéricas que aportan curvas de corrección por temperatura.

Estos trazadores pueden utilizarse combinados cuando no se solapan sus espectros de absorción y emisión. En general los espectros no se solapan cuando se trata de colorantes del mismo color. Existe una gran variedad colorantes usados

como trazadores, en la Tabla 4 se resumen las propiedades de los colorantes fluorescentes más usados, entre los cuales se destacan los que se describen a continuación.

- **Fluoresceína:** es uno de los colorantes más empleados. Presenta gran solubilidad; la fluoresceína presenta poder colorante fuerte, rojo en medio ácido a verde en medio básico. Detectable a bajas concentraciones. Pueden detectarse visualmente concentraciones del orden de 40 ppm, aunque este valor es relativamente alto en la mayoría de las aplicaciones. y 0.2 ppm con fluoroscopia. Es fijado por sustancias orgánicas, carbonosas, arcillas y reacciona con el CO₂. Destruído por la luz, algunas bacterias y óxido férrico. Utilización fácil y costo relativamente bajo. Inofensivo para la salud. Presenta débil retención y buena tasa de restitución en medio kárstico. La fluoresceína sufre también notables reducciones de fluorescencia con la salinidad, agentes oxidantes y sólidos en suspensión. Una ventaja de la fluoresceína (y de los colorantes verdes en general) es su emisión en la banda verde del espectro visible.

Figura 13: Cambios de la fluoresceína de acuerdo al cambio de pH.



FUENTES: Cambios de la fluoresceína de acuerdo a los cambios del pH. Extraído de flury & Wai, 2003.

La variación de la fluorescencia de los trazadores en función del pH está directamente relacionada a la constante de disociación pKa y los cambios estructurales de las moléculas. Por ejemplo, a pH 7.2 la fluoresceína es 91% dianiónica y 9% monoiónica. Así, basados en los pKa, la fluoresceína es fuertemente afectada por el pH pasando de un catión en ambiente ácido, a di-anión, en un medio básico.³⁶ Afectando directamente a la adsorción y la fluorescencia de emisión.

- **Eosina Y sal disódica:** poder colorante fuerte, rojo – naranja rosa, cuya máxima intensidad se detecta a una longitud de onda de 535 nm. Cuando se presenta valores mayores a 0.01ppm, es visible al ojo humano. Entre 0.01 y 50×10^{-6} ppm Puede detectarse con espectrofluorómetro.^[61] Presenta poca retención. Inestable a la luz, tóxico en altas concentraciones. Detectable por espectrofluorimetría hasta 0.1 ppb y por cromatografía hasta 0,25 ppb ^[37].

- **Piranina:** es otro colorante verde con fluorescencia más fuerte que la fluoresceína, pero mucho más caro. Ha sido utilizado en diversos estudios de suelos. Reynolds (1966) describió la piranina como el colorante más estable en suelos ácidos y arenosos. Aunque la piranina es relativamente inestable en suelos con altos contenidos en materia orgánica. La piranina no es tan fácilmente detectable como la fluoresceína, aunque es más resistente a la adsorción y a la decoloración. La piranina tiene un índice de degradación fotoquímica muy alto y es fuertemente afectada por el pH en el rango habitual de la mayoría de las aguas naturales lo que la excluye para uso en problemas cuantitativos.

- **Lisamina FF:** este colorante verde fue utilizado principalmente para el trazado de aerosoles (Yates y Akisson, 1963) y no ha sido muy empleado en ensayos de aguas subterráneas. No se dispone de mucha información sobre el rendimiento de la lisamina FF. Sin embargo, la recomendaron como el mejor colorante verde de los aquí citados. El colorante es extremadamente estable y resistente a las pérdidas por adsorción, pero mucho más caro que la mayoría de los colorantes.

- **Rodamina B** ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$): poder colorante fuerte, rojo-violeta. fue el primer colorante naranja (o rojo) utilizado en el seguimiento de agua. Su alto grado de pérdidas por adsorción lo hace menos adecuado para uso en agua subterránea que la rodamina WT o la sulfo-rodamina B. Sin embargo, ha sido el más frecuentemente utilizado. Su fluorescencia varía con los cambios de salinidad grandes. Según Knuttson (1968) este colorante no es afectado por el pH dentro del rango de la mayoría de las aguas naturales (5-10), sin embargo, es sensible a la temperatura y varía sus propiedades ópticas en función del contenido en sólidos en suspensión. la rodamina B es el considerado más tóxico para el hombre por su facilidad para ser absorbido por los tejidos. Da lugar a nitrosaminas cancerígenas en presencia de nitritos. Su uso debe ser restringido dada su toxicidad.

- **Rodamina WT:** sus buenas características de detectabilidad mínima y grados de degradación fotoquímica y biológica, han hecho de este colorante uno de los trazadores más adecuados para estudios cuantitativos.

- **Trazadores de radiactivos.**

Los trazadores radiactivos son compuestos químicos marcados con isótopos o elementos radiactivos que pueden desintegrarse y emitir radiación beta o gamma. Al comienzo de la década de los cincuenta tuvo gran auge el empleo de radionúclidos naturales y artificiales (inyectados) como trazadores. Hasta la actualidad, el uso de trazadores radiactivos ha ido creciendo y hoy es un método básico en los estudios hidroquímicos y extensamente usados en la industria petrolera. Son utilizados para investigar procesos desde la perforación y el completamiento, hasta la determinación de perfiles de inyección/producción. El empleo de trazadores radiactivos artificiales ha sido restringido en muchos países [54]. La Tabla 5 presenta las características generales de estos trazadores.

Tabla 5 : Características generales de los trazadores

TRAZADORES					
Tipo	Subgrupo	Trazador	Ejemplos	Métodos analítico de detección	Algunas desventajas
DE PARTICIÓN	ÁCIDOS	Ácidos perfluorocarbonados	PMCP, PMCH, PECH	HPLC con ionización química	Su límite de detección es muy bajo, del orden de femtogramos lo que hace sus métodos de cuantificación costosa
RADIOACTIVOS	Naturales	Isótopos	Carbono 14, Isótopos de S, N, O, H.	Métodos radiactivos	Restringidos y de difícil manipulación.
	Artificiales		Tritio, Yodo 131, Kr-85, Xe – 133		
BIOLÓGICOS	Biológicos	Microorganismos	Virus animales, plantas y esporas	Métodos microbiológicos	Riesgo sanitario. Degradan el polímero del fluido de fractura

En general, los trazadores radiactivos ofrecen la ventaja de ser fácilmente detectables en cantidades muy pequeñas que no perturban las características del flujo. En algunos países el período de desintegración es un factor primordial en la selección del trazador debido a restricciones regulatorias. Los trazadores radiactivos inyectados se tienen que manejar con gran cuidado para evitar la exposición a la radiación y la contaminación de la muestra. Los trazadores radiactivos pueden clasificarse en cuatro principales grupos:

- A. Trazadores radiactivos artificiales.
- B. Trazadores activables.
- C. Trazadores radiactivos naturales.
- D. Isotopos estables.

- **Trazadores radioactivos artificiales**

Los trazadores radioactivos artificiales se obtienen al bombardear ciertos núcleos con partículas procedentes de fuentes radioactivas. Si la energía de las partículas es adecuada, entonces puede penetrar en el núcleo generando su inestabilidad y por ende, induciendo su desintegración radioactiva. Este tipo de productos son incorporados a los fluidos de inyección como el agua o el gas y pueden ser identificados por medio de sus radiaciones emitidas. Para su uso se debe considerar las ventajas y las desventajas que se mencionan a continuación:³⁹

Ventajas:

- ✓ Posibilidad de detección en muy bajas concentraciones (alta sensibilidad).
- ✓ Posibilidad de medición *in-situ* con o sin contacto con el medio y sin interferencias de otros componentes, ya sean activos o inactivos.
- ✓ Posibilidad de marcar fácilmente grandes volúmenes.
- ✓ Escasa (prácticamente nula) contaminación (radiológica/química) del medio.

Desventajas:

- ✓ En ocasiones el equipo de detección suele ser caro.
- ✓ Su manejo puede ser complicado requiere de personal capacitado y autorizado.
- ✓ En ocasiones, su disponibilidad es escasa.
- ✓ Es necesario disponer de un permiso para su utilización.

Tabla 6: Trazadores radioactivos artificiales más empleados.

ISÓTOPO	VIDA MEDIA	NOMENCLATURA	EMISOR	ENERGÍA (keV*)
³ H	12.3 años	Agua tritiada	Baja energía	18
¹²⁵ I	60 días	Ioduro de sodio	Baja energía	35
¹⁹² Ir	74 días	Hexacloruro de iridiato	Alta energía	317 - 470
⁵⁷ Co	270 días	Hexacianuro de cobalto	Alta energía	122
⁵⁸ Co	72 días	Hexacianuro de cobalto	Alta energía	810
⁶⁰ Co	5.3 años	Hexacianuro de cobalto	Alta energía	1170 - 1330

Fuente: Skilbrei, O.B., Hallenbeck, L.D., Sylte, J.E., 1990.

- **Trazadores activables:**

En este caso, se emplea un compuesto químico no radiactivo, pero que contiene en su estructura algún elemento radiactivo detectable por análisis por activación (análisis químico que permite la determinación y la cuantificación de un elemento), este deberá tener una forma química adecuada para que no sea absorbido por el medio. Se emplean básicamente para estudiar el movimiento de los sedimentos y residuales sólidos.

Estos trazadores tienen las ventajas siguientes:

- ✓ Precio bajo.
- ✓ Ausencia de riesgo radiológico para los usuarios.
- ✓ Facilidad de transporte.
- ✓ No requiere blindaje.
- ✓ Facilidad de manipulación durante la inyección.

Y presentan las desventajas siguientes:

- ✓ Imposibilidad de realizarse mediciones *in-situ*.
- ✓ Necesidad del empleo de equipo o instrumental altamente complicado y costoso.
- ✓ Elevado costo de irradiación (exposición a fuentes radioactivas que recibe el organismo).

- **Trazadores radioactivos naturales**

Se definen como cualquier elemento presente en un entorno³⁹, como el agua de yacimiento. Ya que todas las aguas existentes (incluidas las de los yacimientos) los contienen disueltos, o bien, forman parte de su estructura molecular, por lo cual se pueden obtener de cuatro orígenes distintos:

1. Miembros de las tres cadenas radioactivas (^{235}U , ^{238}U y ^{232}Th) y los radioisótopos naturales (^{40}K y ^{87}Rb), existentes en la corteza terrestre.
2. Isótopos que se producen en la atmósfera por la acción de la radiación cósmica sobre los gases ahí existentes.
3. Explosiones nucleares que han incorporado gran cantidad de radionúclidos.
4. La contaminación local de las aguas a través de la evacuación de desechos radioactivos.

La principal ventaja de estos trazadores es la presencia en el agua del yacimiento, resultando en un bajo costo en comparación con los trazadores artificiales,

igualmente son más ambientalmente seguros que los radioisótopos y los trazadores químicos⁴⁰

- **Isótopos estables:**

Un núcleo se considera estable si no se transmuta en 10^{21} años, si bien puede transmutarse en otros núcleos bajo ciertas condiciones. Hay 118 elementos químicos conocidos, de los cuales, 92 existen en la naturaleza y el resto ha sido obtenido artificialmente.

Las concentraciones de oxígeno-18 y deuterio en una muestra de agua dependen de su historia desde que salió del océano. Este comportamiento característico convierte a los isótopos del agua en excelentes trazadores naturales de gran valor.

- **Bacterias** ^[59]

Las bacterias son los trazadores microbianos de uso frecuente debido a su rápido crecimiento y facilidad de detección. Hasta el momento, se han utilizado con éxito bacterias tales como la *Escherichia coliform (E. coli)*, *Streptococcus faecalis*, *Bacillus stearothermophilus*, *Serratia marcescens* y *Serratia indica*. Varían en tamaño entre uno y diez micrones, y han sido utilizados en una gran variedad de aplicaciones. En la elección de este tipo de trazador, ha de buscarse un grado de supervivencia razonable, sin que exista muerte o reproducción puesto que podrían inducir a resultados erróneos. Otros factores a considerar son su facilidad de adsorción y su tamaño. Por lo general, las bacterias viajan con tiempos de tránsito más rápidos que los colorantes.

Los trazadores bacterianos son relativamente baratos, pero pueden ser difíciles de conseguir. El procedimiento más sencillo es hacer los cultivos personalmente. Los análisis requieren laboratorio, incubadora y microscopio. Entre los más comunes se encuentran bacterias, esporas, levaduras, virus animales entéricos y bacterianos.

TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE TRAZADORES

Las técnicas de detección de trazadores son muy variadas y dependen generalmente del tipo y cantidad de trazador inyectados. La cantidad ideal de trazador a ser inyectado es aquella que permita una recuperación con concentraciones lo suficientemente altas, por encima de los niveles mínimos detectables. Para la clasificación de las técnicas de estudio de los resultados de las

pruebas, se han propuesto tres categorías de análisis⁴¹: Cualitativo, analítico, y numérico.

Análisis Cualitativo: se constituye en el método de análisis más utilizado en la industria petrolera para el estudio de este tipo de pruebas. Esta, implica una buena exactitud en los tiempos de arribo del trazador. Aunque el método cualitativo es relativamente fácil de desarrollar, en ocasiones puede ser engañoso, especialmente cuando el sistema de recolección de datos no ha sido bien diseñado; o las respuestas de los trazadores no son adecuadamente medidas. Actualmente, la mayoría de los estudios de trazadores en industria petrolera siguen siendo cualitativos en su naturaleza.

El punto importante a destacar en este tipo de análisis, es que todas las propiedades del marcador se deben medir de manera adecuada, mientras que las conclusiones generalmente, se limitan a las condiciones del campo impuestas durante la prueba. Aún y con todos los errores que conlleva realizar el análisis de una prueba de trazadores entre pozos de forma cualitativa alrededor del 61% son reportados haciendo uso de este método de análisis. ^[61]

Método numérico: el uso de modelos numéricos se ha convertido en un método estándar de la interpretación de pruebas de trazadores. Es un procedimiento más preciso pero también requiere más tiempo, ya que involucra la simulación de los resultados de la prueba del trazador, obteniendo diferencias finitas. El desarrollo de este método fue realizado a partir de la base de tomar el trazador como componente para simular el proceso de inyección, flujo y producción de los fluidos, según la experiencia específica de campo y el análisis de la teoría propia del flujo de trazadores en medios porosos.

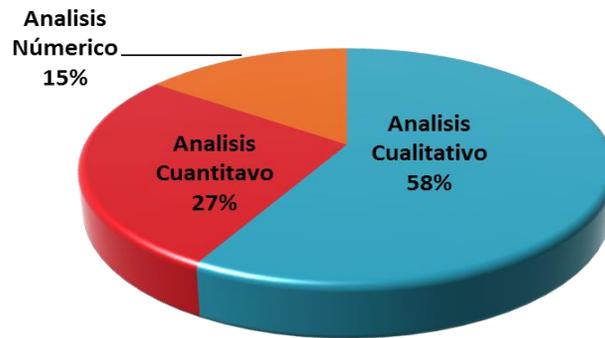
Este es el método estándar para el análisis de los resultados en la pruebas de trazadores en la hidrología. Sin embargo, en la industria petrolera rara vez es usado, ya que tan solo el 14% de los estudios reportados en pruebas de trazadores entre pozos han utilizado el método numérico.

Análisis cuantitativo: este tipo de análisis se basa en modelos analíticos, es decir, en modelos matemáticos, los cuales son expresiones matemáticas que representan y describen de forma teórica el comportamiento de flujo de un trazador en un medio poroso considerando fenómenos físicos que ocurren en el yacimiento, tales como: convección, dispersión, difusión molecular, adsorción y desorción de la roca, decaimiento, reacciones químicas, entre otros. Sin embargo, a medida que el patrón se hace más complejo, es necesario ajustar las fórmulas analíticas a las condiciones

de yacimiento. En este aspecto, siempre va a existir cierto grado de error debido a la diferencia entre el patrón verdadero y el ideal⁴².

Se sabe que cerca del 25% de los reportes de los estudios de trazadores, entre pozos, han usado el método analítico.

Figura 14: Métodos de evaluación usados en las pruebas trazadores



Fuente: Modification de Y, DU, "Interwell tracer test: Lessons Learned from Past Field Studies". SPE 93140.

ANTECEDENTES DE LA TECNOLOGÍA DE TRAZADORES EN COLOMBIA

En Colombia, son pocos los estudios que han incluido la inyección de trazadores, esto se debe principalmente al relativo "alto costo" que representa implementar la tecnología de inyección del trazador, y al hecho de que los resultados obtenidos de las pruebas, en la mayoría de los casos son de carácter confidencial y como resultado no existe una retroalimentación, lo que conduce al lento desarrollo de los métodos de análisis e implementación de las pruebas de trazadores. La mayoría de las aplicaciones están enfocadas a pruebas entre pozos en el cálculo de las heterogeneidades y la distribución de los hidrocarburos dentro del yacimiento y al monitoreo del agua de inyección y producción.

Los trazadores radiactivos empezaron a ser usados en la industria petrolera en Colombia en 1986, cuando se implementaron en un proceso de inyección de agua en el campo Casabe 50⁴³; Las pruebas permitieron la construcción de mapas de distribución de agua inyectada y la distribución de zonas de colapso en el revestimiento de los pozos productores. Lo anterior se logró, a partir del análisis de zonas de inyección preferencial, las cuales inducían canalizaciones. De esta forma, se determinaron los perfiles de inyección de cada pozo.

Se han desarrollado estudios con miras a lograr contribuir a la caracterización de yacimientos a partir de los índices de heterogeneidad o conductividad hidráulica IFCI (*Interwell Flow Conectivity Index*).⁴⁴ Estas pruebas fueron realizados en la formación Caballos en el Campo Toldado y en ciertas Unidades del Campo La Cira, ubicados en el Valle Superior en el Magdalena Medio del respectivamente.

La caracterización de yacimientos mediante el uso de la tecnología de inyección de trazadores de gas se implementó en 1999 en el Campo Cupiagua 50, Con el fin de monitorear el movimiento y distribución de los fluidos inyectados mientras se mantiene la presión del yacimiento. Los resultados obtenidos han permitido evaluar la alta anisotropía del yacimiento, proponer trabajos de reparación, optimizar la producción y mejorar el factor de recobro; por redistribución de volúmenes de inyección y mejoramiento de perfiles inyección-producción.

En los últimos años, se ha usado la aplicación de los trazadores químicos en Colombia, para comprender resultados no exitosos del fracturamiento hidráulico, observado en algunos yacimientos, y de este modo tomar las medidas necesarias para optimizar el resultado de estas operaciones. Fueron seleccionados los pozos productores Barco y Guadalupe en el pozo Cupiagua XD44, del campo Cupiagua operado por Ecopetrol, como candidatos para la primera aplicación de esta tecnología. En el trabajo donde se analizó la viabilidad de aplicar por primera vez en Colombia la tecnología de Trazadores Químicos, como medio para obtener información detallada sobre el *flowback* del fluido de fractura⁴⁵, con el objeto de optimizar el diseño del fracturamiento. Los resultados para la formación Guadalupe, mostraron que los intervalos de las etapas iniciales y final del segmento de fluido de carga propante, exhiben un adecuado y efectivo *flowback*/limpieza respectivamente, durante el período inicial de monitoreo de *flowback*.⁴⁶

5. METODOLOGÍA

Un parámetro importante en los pruebas de trazado, es la selección apropiada de las moléculas usadas como trazadores. El éxito de estas pruebas depende de estos parámetros. Por ende, es primordial considerar la compatibilidad las moléculas o sustancias a ser usadas como trazadores químicos con los fluidos y la roca del yacimiento, debido a que están íntimamente relacionados con la interacción trazador-yacimiento. Esta interacción se puede presentar por mecanismos como intercambio iónico y reacciones químicas. Igualmente, la prueba de trazado se realiza en función de los objetivos que se esperan conseguir; buscando asegurar el éxito técnico y económico de la operación. Para realizar correctamente el trazado y realizar un análisis cuantitativo de datos fidedigno, los principales criterios de selección de los trazadores son los siguientes:

- El proceso de recuperación y análisis de las muestras debe ser fácil, con los equipos y tecnología disponibles para su medición en ICP
- No deben degradarse con la temperatura, pH o tiempo
- Deben ser detectables en pequeñas concentraciones en los fluidos.(del orden de ppb o ppm)
- Las características del trazador deben permitir una buena recuperación para facilitar el balance de materia.
- No deben ser absorbidos por la formación ni por las tuberías.
- No deben alterar las propiedades fisicoquímicas de los fluidos, ni la mineralogía de las formaciones.
- No deben estar presentes en el yacimiento.
- Su aplicación debe ser económicamente viable en los campos petrolíferos, disponibles en el mercado a bajo costo y con un alto grado de pureza.
- Los trazadores deben ser solubles y presentar alta difusión molecular.
- Deben ser químicamente estables, no reaccionar con los iones presentes en la formación, inmunes a las bacterias.
- Fáciles de manipular y satisfacer las regulaciones ambientales.

En este sentido, teniendo como base la revisión bibliográfica, el estado del arte y lo mencionado anteriormente, se decidió evaluar 7 sustancias: dos fluorescentes (fluoresceína y eosina Y), dos indicadores (rojo de fenol y rojo de metilo), sales orgánicas como nitrato de amonio, nitrato de sodio y tiocianato de potasio (ver Tabla 7) a las condiciones físicas y químicas de un proceso de fractura hidráulica y

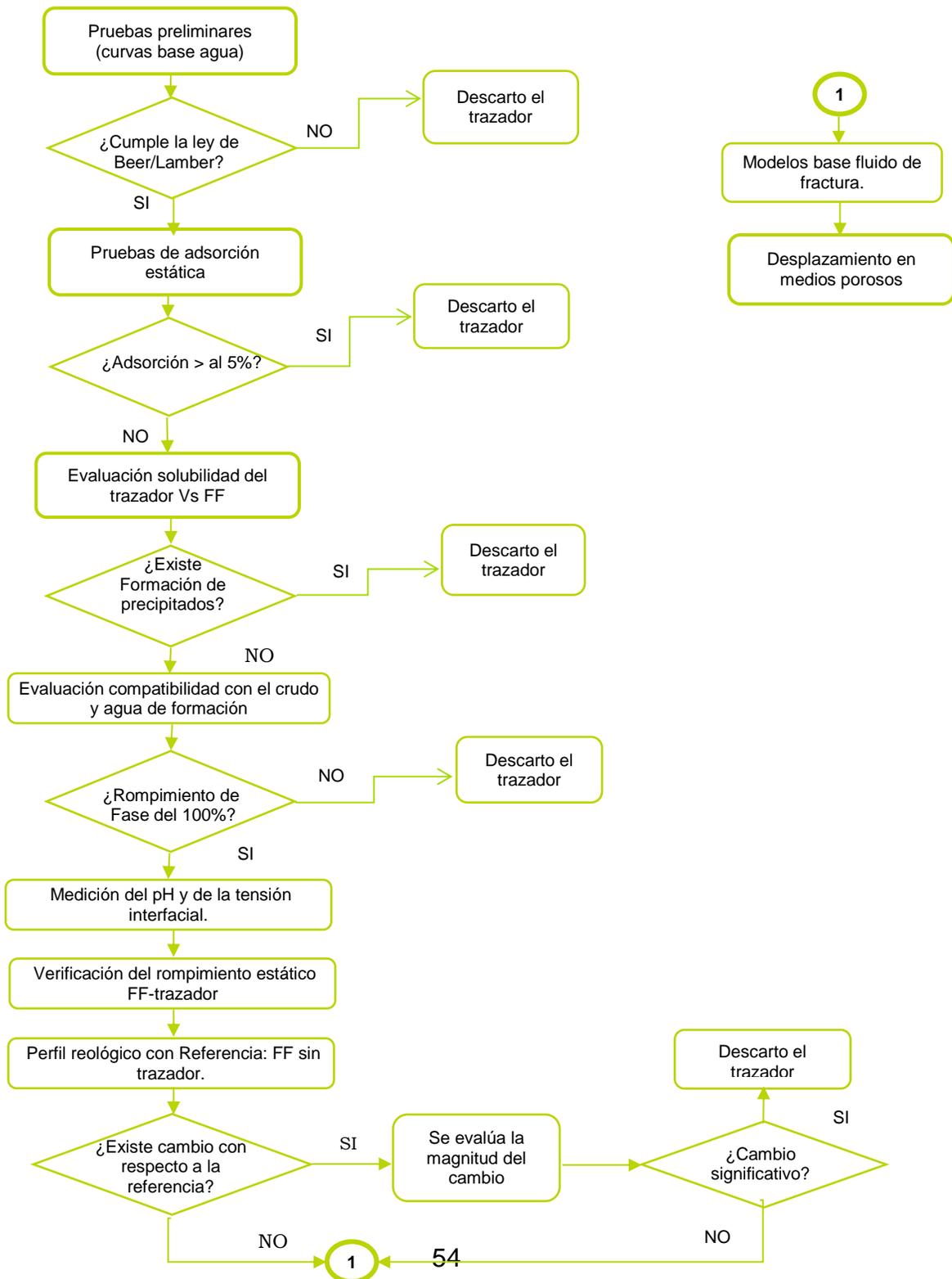
observar si responden satisfactoriamente, lo que las habilitaría para su uso como trazadores en estos fluidos.

Tabla 7: Características generales de los trazadores

Nombre	Peso Molecular (g/mol)	Clasificación	Estructura Molecular
Ácido dimetilamino-4 Fenilazo-2 benzoico (Rojo de Metilo) $C_{15}H_{15}N_3O_2$	269,3	Indicador	
Fenolsulfonftaleína, Sulfental (Rojo de fenol) $C_{19}H_{14}O_5S$	354,38	Indicador	
Resorcinolftaleína, 3,6-Fluorandiól (Fluoresceína) ($C_{20}H_{12}O_5$)	332.306	fluorescente (Colorante orgánico)	
tetrabromofluoresceína (Eosina Y) $C_{20}H_8Br_4O_5$,	691.88	Fluorescente (Colorante ácido)	
Nitrato potásico o nitrato de potasa	101,103	Sales	
Nitrato de Sodio	84,9947	Sales	
sulfocianato, sulfocianuro (Tiocianato de potasio) KSCN	58.0824	Sales	$N \equiv C - S^-$

La figura 15 muestra el algoritmo del esquema general usado en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Figura 15: Algoritmo fase de experimentación



Para cada uno de los trazadores químicos de diferente naturaleza seleccionados, se estableció el procedimiento para su cuantificación, por medio de técnicas espectroscópicas. Se realizó el ajuste de las curvas de calibrado que mejor se ajuste a una serie de n puntos experimentales enmarcados en el rango de concentraciones seleccionado. Se verificó que la respuesta en la cuantificación de la concentración del trazador presente una tendencia lineal que se ajuste a la Ley de Beer. Dado que la linealidad debe ser una condición de los métodos espectroscópicos para que se pueda hacer una relación directa y proporcional de la respuesta espectroscópica con la concentración.

Posteriormente, para verificar que no exista pérdida de trazador al interactuar con el medio poroso o que estas sean despreciables y así mismo reducir la incertidumbre de la medida del trazador, se determinó la adsorción de los trazadores en la mezcla de minerales constituida por 90% arena (arena referencia *Ottawa* malla 80/100) y 10% de caolinita.); así como, la mezcla de minerales constituida por 10% de caolinita y 90% arena natural (*Brady Sand* 16/30 que corresponde al propante a utilizar en los trabajos de la campaña de fracturamiento del campo Tibú). Del mismo modo, se realizaron pruebas de interacción fluido/fluido y roca/fluido entre el fluido de fractura preparado junto con el trazador y los fluidos y minerales de la formación del campo Tibú. Los fluidos de fractura que no fueron compatibles o presentaron un nivel de adsorción alto (>5%) fueron descartados.

Para concluir, se llevaron a cabo ensayos de desplazamiento de los fluidos de fractura dosificados con los trazadores a través de medios porosos (*coreflooding*), en los cuales se estimó la eficiencia en la recuperación de los fluidos de fractura mediante los trazadores a condiciones de temperatura y presión de la formación. Posteriormente, utilizando este tipo de pruebas y tratamientos pos-frac para degradar y facilitar la recuperación del polímero del fluido de fractura retenido en el medio poroso e incrementar el retorno de permeabilidad y confirmar los resultados obtenidos en la evolución de la capacidad de los trazadores para estimar la recuperación del fluido de fractura.

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Para cada uno de los trazadores químicos de diferente naturaleza seleccionados, se estableció el procedimiento para su cuantificación, por medio de técnicas espectroscópicas (ver anexo C). Se realizó el ajuste de las curvas en el rango de concentraciones detectable (ver Tabla 8) y se verificó que la respuesta en la

cuantificación de la concentración del trazador presente una tendencia lineal que se ajuste a la Ley de Beer.

Tabla 8: Rango de concentraciones iniciales de los trazadores.

TRAZADOR	RANGO DE CONCENTRACIÓN	UNIDAD	METODO DE CUANTIFICACIÓN
Sales de Nitrato	0,2 – 10	ppm	Espectroscópicas UV-Vis (Ultravioleta-Visible)
Rojo de Metilo	0,1 – 10	ppm	
Rojo de Fenol	0,001 – 10	ppm	
Fluoresceína	1 – 10.000	ppb	Fluorospectrómetro <i>Thermo Scientific NanoDrop 3300</i>
Eosina y	1 – 10.000	ppb	
Tiocinato de potasio	0,001 – 15	ppm	Espectroscópicas UV-Vis (Ultravioleta-Visible)

El modelo de línea recta es el modelo más usado en calibración analítica, en parte debido a su soporte teórico en algunas aplicaciones analíticas (por ejemplo, la ley de Lambert-Beer), y debido a su simplicidad. El modelo de línea recta consiste en encontrar la recta de calibrado que mejor se ajuste a una serie de n puntos experimentales, donde cada punto se encuentra definido por una variable x (variable independiente, generalmente concentración del analito de interés) y una variable y (variable dependiente, generalmente respuesta instrumental).

Por lo general, para el análisis mediante espectrofotometría UV–visible es posible preparar curvas de calibración permanentes. Esto se refiere a que una curva de calibración puede usarse con varios lotes de análisis, durante varios meses. Se prepara una nueva curva de calibración, cuando patrones demuestran un cambio de la pendiente o cuando se comienza a usar un nuevo lote de reactivos.

La curva estándar inicial debe incluir un blanco reactivo y, por lo menos seis estándares que cubran toda la escala de concentración que se usarán en los análisis rutinarios de laboratorio y que permiten medir el método analítico. El instrumento debe ponerse en cero con agua destilada. A este punto se denomina línea base.

El blanco de reactivos se refiere a la respuesta analítica (por ejemplo, absorbancia) causada por los reactivos cuando se analiza agua pura que no contiene el parámetro. Cuando se traza la curva de calibración, no se resta el blanco reactivo de las otras lecturas, sino que se trata como un punto correspondiente a la concentración cero.

En los métodos que usan espectrofotometría UV–visible, se determina experimental sus límites de detección, por medio de la evaluación de la variabilidad de los análisis del blanco.

- **Procedimiento general de las curvas de calibración**

En general, una vez se ha establecido la curva de calibración, un análisis de un lote típico de muestras conlleva lo siguiente:

- ❖ Se coloca la absorbancia en 0 (100% de transmisión) con agua destilada.
- ❖ Se determina la absorbancia del blanco de reactivos.
- ❖ Se analiza el estándar o patrón de verificación para validar la exactitud de la curva de calibración.
- ❖ Se analizan las muestras (hasta 10)
- ❖ Se repiten los análisis del blanco o testigo de reactivos.

Si se van analizar más de 10 muestras se repiten los pasos anteriores, tantas veces como sea necesario. En el Anexo A se presenta la base teórico y se describe con mayor detalle el procedimiento para cada trazador.

EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Como los métodos de cuantificación de los trazadores químicos empleados están basados en la conservación de masa, la pérdida de trazador se traduce directamente en una menor exactitud de los resultados. Este efecto adverso puede producirse debido a la adsorción o reacciones químicas entre el trazador y el medio; por lo cual es indispensable reducir la incertidumbre de la medida, determinando la adsorción de los trazadores en la roca.

El procedimiento para el caso particular de la adsorción estática de los trazadores químicos (adsorbato) sobre roca arenisca (adsorbente), se inicia preparando disoluciones acuosas de trazadores químicos a diferentes concentraciones (C_0), el pH se ajustó de manera que fuese equivalente al pH del fluido de fractura “roto” (pérdida de la capacidad del transporte del propante por efecto de la disminución de la viscosidad). Se mide la concentración inicial tras alcanzar la estabilidad térmica a la temperatura del yacimiento (62°C) y presión ambiente. Posteriormente, se midió la cantidad de trazador presente en solución (C) después de poner en contacto una solución del trazador con el material adsorbente. (Mezcla de minerales constituida

por 90% arena (arena referencia *Ottawa* malla 80/100) y 10% de caolinita.); La diferencia entre la concentración inicial y final del trazador, permite calcular la adsorción del producto sobre el material.

El procedimiento se repitió bajo las mismas condiciones, usando como material adsorbente la mezcla de minerales constituida por 90% arena natural (*Brady Sand* 16/30 que corresponde al propante a utilizar en los trabajos de la campaña de fracturamiento del campo Tibú.) y 10% de caolinita. La concentración del trazador se determinó empleando las técnicas espectroscópicas seleccionadas. El procedimiento detallado se describe a continuación:

Procedimiento general

- Adicionar una cantidad medida de solución (agua destilada/trazador) a una concentración dada. (ver la

- Tabla 9)
- Ajustar el pH de las soluciones al pH del fluido de fractura roto y medir su absorbancia una vez alcance la estabilidad térmica a la temperatura del yacimiento (62°C). Recalcular la concentración usando la curva de calibración.
- Poner en contacto las soluciones acuosas con una cantidad medida de sólido (mezclas de arena referencia Ottawa malla 80/100 (90%) + caolinita (10%) (90:10).) (2 g de sólido y 48,0 g de solución acuosa) utilizando frascos tapa azul de 50 mL.)
- Llevar al horno a la temperatura del yacimiento 143°F (62 C a una profundidad de 4500 ft.)
- Tomar entre 2 y 5 mL de la solución sobrenadante, medir la concentración de trazador empleando el método colorimétrico.
- La cantidad de trazador adsorbido (en μg) se determinó a través de un balance de materia y corresponde a la diferencia entre las cantidades inicial y final de trazador en solución, antes y después del contacto con la muestra sólida.
- La cantidad final de trazador en solución (en μg) se calcula multiplicando la concentración medida de trazador (en ppb) por el volumen de solución (0.5 L).

La adsorción de trazador (expresada como μg de trazador adsorbido/g de sólido) se calcula dividiendo la cantidad de trazador adsorbido (en μg) entre la cantidad de sólido (2 g).

Tabla 9: Matriz experimental para la evaluación de la adsorción estática de trazadores.

Prueba Trazadores	ADSORCIÓN					
	Mezcla 90% Arena Ottawa, 10% de Caolinita			Mezcla 90% Brady Sand 16/30, 10% de Caolinita		
	Concentración Evaluada (ppb)			Concentración Evaluada (ppb)		
	F1	F2	F2	F1	F2	F2
Nitratos	400	1500	2500	400	1500	2500
Rojo de Metilo	300	1600	2500	300	1600	2500
Fluorescina	60	200	400	60	200	400
Eosina Y	100	300	500	100	300	500
Tiocianato	100	400	750	100	400	750

EFFECTO DEL TRAZADOR SOBRE LAS PROPIEDADES DEL FLUIDO DE FRACTURA.

Al adicionar otro componente al fluido de fractura (trazador Químico) puede o no modificar las propiedades de este fluido; la caracterización tanto del fluido de fractura como de la mezcla fluido de fractura trazador, es un parámetro de calidad y un medio de monitoreo para garantizar que las sustancias químicas adicionadas no cambien las propiedades del fluido de fractura, por procesos de contaminación y/o reacciones debidas al medio que están expuestas.

Para el análisis de un fluido de fractura en el laboratorio se deben tener en cuenta tres tipos de ensayos Fluido-fluido, roca-fluido y reológicas. Todas ellas contribuyen a evaluar el efecto las sustancias químicas adicionadas, y verificar que no cambien las propiedades del fluido de fractura o varíen de manera poco significativa. Para esto se realiza un análisis donde se comparan muestras de fluido de fractura preparado con trazador y otra sin trazador (blanco).

La determinación de la compatibilidad entre una formulación del fluido de fractura y los fluidos de la formación se basa en la observación visual del comportamiento de la mezcla e incluye el monitoreo de la turbidez y la tendencia a formación de precipitados. La aparición de cualquier sólido, suspendido o precipitado, indica la incompatibilidad.

Selección del fluido de fractura.

La preparación del fluido de fractura generalmente depende del diseño del tratamiento de fractura, el cual trae consigo variables como la temperatura, tiempo de operación, concentración de apuntalante, entre otras. Para este trabajo se tomó como referencia el fluido de fractura Delta Frac 140 de 25 lbs que corresponde al convencionalmente utilizado en campo por la empresa Halliburton y el cual se evalúa para aplicar en la próxima campaña de Fracturamiento Hidráulico a realizar en el campo Tibú. La formulación del fluido se observa en Tabla 10.

Tabla 10: Composición química del fluido delta frac – 140 -25

Producto	Descripción	Unidad	Concentración
Agua Acueducto Tibú	Fluido Base	gpt	1000
Be-6	Bactericida	ppt	0,2
Claweb	Inhibidor de Arcillas	gpt	2
WG-35	Agente Gelificante	ppt	25
Losurf-300 M	Surfactante	gpt	2
BC-140	Activador	gpt	2.5
SP Breaker***	Rompedor	ppt	0.2

* GPT: Gallons per thousand gallons (galones por mil galones de gel: 1 gpt = 1ml)
 ** PPT: Pounds per thousand gallons (libras por mil galones de gel: 1ppt = 0.1198 g)
 *** Se prepara una solución del 12%*m/v*

Preparación del fluido de fractura.

Se preparó un volumen de 300 ml de fluido de fractura, dosificado con cada uno de los trazadores que superaron satisfactoriamente los ensayos de adsorción. La preparación se realizó mediante el siguiente procedimiento:

1. Inicialmente se mide un volumen aproximado de 300 ml de agua en un vaso de precipitados. Nunca debe usarse agua de la formación porque puede presentar excesiva dureza, la cual afecta las propiedades del gel final.
2. Se ubicó el vaso con el agua en un agitador mecánico a una velocidad de 2100-2200 rpm. Cada aditivo se agregó mientras se mantenía la agitación.
3. El trazador se adiciono a la formulación, preparando una solución patrón concentrada de trazador, posteriormente se toma el volumen requerido de tal forma que al diluirla en los 300 ml del fluido quede a la concentración deseada.
4. Se pesó y midió la cantidad y volúmenes correspondientes de Bactericida e inhibidor de arcilla, se agregaron al agua en el orden apropiado.
5. Se adicionó la cantidad necesaria de agente gelificante (polímero). Se agregó lentamente para evitar la formación de “fish eyes”, “ojos de pescado” o grumos en la preparación. Es recomendable agregar primero el polímero antes del surfactante para evitar excesiva generación de espuma durante la agitación.
6. Se midió el volumen de surfactante y se agregó a la preparación.

7. Se dejó homogenizar por entre 10- 15 minutos, (hidratación del polímero) desde el momento en que se agregó el polímero GW-35 (tiempo mínimo recomendado por la compañía de servicios para la hidratación) En este momento se obtuvo el fluido de fractura lineal.
8. Se midió la viscosidad del fluido de fractura lineal en un viscosímetro Fann 35, según la norma API RP 13M, a 300 rpm. Un fluido con la formulación indicada en la Tabla 10, que esté bien hidratado debe tener una viscosidad entre 12-15 cP a condiciones del laboratorio.
9. Se midió pH, el cual debía encontrarse entre 8.0 y ,9,0 para que se pudiera llevar a cabo la reacción de reticulación (“armado” del gel)
10. Por aparte, en 50 ml de agua se disolvió 6,0 ml de la enzima *SP Breaker*, para cumplir la proporción de 12% m/v y de allí se midió el volumen indicado en la formulación para ser agregado simultáneamente o “al vuelo” con el volumen del activador BC - 140 a la preparación.

Compatibilidad de los fluidos de fractura con crudo y agua de formación del Campo Tibú.

Los trazadores que presentaron resultados satisfactorios en los experimentos preliminares y de adsorción, fueron seleccionados para continuar la evaluación. Para ello se hicieron ensayos de interacción del fluido de fractura con los fluidos del yacimiento. Se evaluó cualitativamente la separación de fases, la presencia de turbidez y la aparición de precipitados o la formación de emulsiones entre el fluido de fractura preparado con el trazador y los fluidos de las formaciones de interés (crudo y agua del campo Tibú). Se tomó como referencia la norma API RP 42 ^[47].

Se realizaron mezclas entre el crudo y los fluidos de fractura rotos-(degradados) en proporciones 50-50 y 80-20 v/v, en frascos de tapa azul herméticamente sellados. Se agitaron manualmente por un (1) minuto, se sometieron a calentamiento por dos (2) horas a temperatura del yacimiento. Una vez rota la emulsión formada por la agitación o transcurrido el tiempo de prueba se realizó observaciones la formación o ausencia de capas de sólidos o precipitados, se observa la posible formación de nuevas fases y el porcentaje de separación de fases. Se considera que una mezcla es compatible si su separación de fases es mayor al 80%.

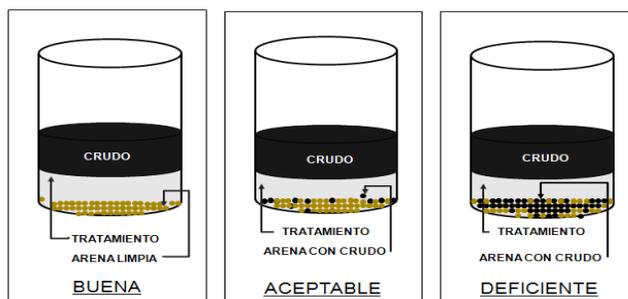
Ensayos de interacción roca/fluido.

Detergencia

La valoración de la detergencia se basa en la observación de la capacidad del surfactante o solvente mutual que se encuentran disueltos en cualquier tratamiento para remover crudo adherido a las arenas de formación favoreciendo la tendencia de mojabilidad hacia el agua. Los ensayos se realizaron con muestras de arena de referencia *Ottawa* malla 20/40 y crudo de Tibú. Con las concentraciones máximas de trazador en el fluido de fractura. Como fluido base se utilizó agua destilada. La evaluación fue realizada con base en la norma API RP 58-1995 [48]. Como lo indica el siguiente procedimiento:

1. Colocar aproximadamente 2 g de arena de referencia Ottawa malla 20/40 de formación en un frasco tapa azul.
2. Adicionar 15 mL del tratamiento a evaluar y dejar en reposo por una (1) hora.
3. Decantar el líquido sobrenadante.
4. Agregar 15 mL de agua o salmuera sintética equivalente al agua de formación.
5. Agregar 15 mL de crudo representativo.
6. Agitar suavemente invirtiendo el frasco 3 o 4 veces para que la arena entre en contacto con los fluidos.
7. Llevar a un horno previamente calentado a la temperatura de yacimiento por un periodo de una (1) hora.
8. Luego de transcurrido este tiempo se observa el grado de limpieza de los granos de arena. Si el surfactante tiene una buena detergencia, la arena debe quedar limpia del crudo. A este parámetro se le da una calificación cualitativa como se detalla en la Figura 16.

Figura 16: Apariencia y calificación de la prueba de detergencia.



Fuente: Laboratorio de Química de producción ICP-Ecopetrol.

Comportamiento reológico

Entre los factores que afectan el comportamiento reológico en un fluido de fractura tenemos: concentración del agente gelificante, solución buffer, agente reticulador y rompedor. Cualquier variación de estos factores se ve reflejado al observar la pérdida de viscosidad en el fluidos. Se busca confirmar que la adición de trazador al fluido no presenta un cambio significativo en la viscosidad.

La evaluación reológica realizada a los diferentes fluidos de fractura, se hizo según las normas API RP 13M y API RP 39. Las mediciones de los fluidos de fractura activados, se realizan con el objetivo de determinar la tendencia de la viscosidad con el tiempo a una determinada temperatura y esfuerzo de corte que varía cíclicamente de 100, 75, 50 y 25 s⁻¹. Para ello se utiliza un reómetro Chandler 5550 HTHP, propiedad del ICP, previamente calibrado, La prueba se realizó a 143°F (61.7°C) y 500 psi de presión, se utiliza un resorte F410, rotor – Bob R1B5 y un volumen de 52 ml. Adicionalmente, se reportaron los datos de: *vortex time* (tiempo de cierre de vórtice), *crown time* (tiempo de corona) y *release time* (tiempo de armado), como parámetros para QAQC en campo.

La tabla 11 presenta otras experimentos adicionales que se realizaron al fluido base y al fluido preparado con el trazador. En el anexo D se presentan de forma más detallada el procedimiento de cada una de los ensayos.

Tabla 11: Pruebas a realizar para la evaluación de la mezcla FF + trazador

A. Pruebas de interacción fluido/fluido		
PRUEBA	DESCRIPCIÓN	OBJETIVO
Solubilidad	Se realiza durante la preparación del fluido de fractura y la adición del trazador al fluido de fractura. Y se realiza el seguimiento durante el rompimiento estático del fluido.	Observar si los aditivos empleados son solubles entre sí o por el contrario tienden a formar precipitados o turbidez.
Compatibilidad	Se toma como referencia la norma API RP 42. Se evalúa la compatibilidad entre el fluido de fractura + trazador y los fluidos de la formación (agua y crudo).	Se evalúa cualitativamente la separación de fases y la formación de emulsiones. Las mezclas se emulsionaron manualmente por 60 s y se llevaron a la temperatura del ensayo 143°F durante 2 horas.
Tensión interfacial	Se realiza por el método de la gota giratoria o <i>Spinning drop</i> , en un equipo marca Grace Instruments La prueba se realiza entre el fluido de fractura más trazador y los fluidos de la formación.	Determinar la tensión interfacial medida a temperatura y presión del yacimiento.
B. Pruebas de interacción Roca/fluido		
Mojabilidad visual	La determinación de la mojabilidad visual, se basa en la observación de la tendencia de arenas de formación a dispersarse o aglomerarse en medio acuoso o en aceite.	Determinar la tendencia que tiene un fluido de fractura preparado con trazador a cambiar la mojabilidad de la roca del yacimiento.
Detergencia	La finalidad de esta prueba es determinar de manera cualitativa la efectividad del surfactante en un fluido, por el grado de impregnación de crudo en las arenas.	Observar la impregnación del fluido preparado con trazador en las rocas del yacimiento.
C. Pruebas reológicas		
Prueba reológicas	Según procedimiento de la norma API -RP 13M.	Se mide el perfil de viscosidad y se busca establecer si el fluido de fractura más trazador tiene la capacidad de conservar su viscosidad en el tiempo.

Cuantificación de los trazadores en el fluido de fractura

Con el propósito de cuantificar los trazadores en el fluido de fractura, se realizaron una serie de ensayos para verificar el ajuste a una serie de n puntos experimentales, que relaciona la absorbancia con la concentración del trazador en el fluido de fractura. Los ensayos se realizaron por medio de un Fluorospectrometro *Thermo Scientific NanoDrop 3300* para la fluoresceína y eosina Y, y por medio de UV-Vis

(Ultravioleta-Visible) para el tiocinato de potasio, que corresponden a los trazadores que han respondido satisfactoriamente a los ensayos anteriormente descritos.

Procedimiento:

1. Preparar la solución patrón de trazador: tomar 25 mL de la solución madre y diluir hasta 250 mL con agua tipo I. Ajustar el pH para que se igual al pH del fluido de fractura roto.
2. Preparar el fluido de fractura como se describe en el numeral 6.3.2. Posteriormente se sometió el fluido de fractura a un rompimiento estático en un horno a la temperatura del yacimiento (62°C) por un tiempo 48 horas.
3. Medir el pH del fluido de fractura roto.
4. Preparar patrones de 50mL de las concentraciones a evaluar para construir la curva de calibración, tomando los volúmenes requeridos de la solución patrón de trazador como se indica en la Tabla 12, posteriormente diluir con el fluido de fractura roto hasta completar los 50 ml. Ajustar nuevamente el pH.
5. Pipetear 2 µl de la solución de fluido de fractura roto (blanco) en la parte inferior del pedestal del fluorospectrometro *Thermo Scientific NanoDrop 3300*, bajar el brazo y haga clic en blanco.
6. Limpiar la solución blanco de los pedestales superior e inferior.
7. Para cargar una muestra, acerque y toque la punta de la pipeta con la superficie del pedestal óptico inferior, mientras realiza la expulsión de la solución para evitar que la solución se adhiera a la parte exterior de la punta de la pipeta. Expulsar el volumen total de la muestra, evitar que escape y la introducción de burbujas en la muestra. Para asegurar que las muestras son homogéneas, agite suavemente las muestras inmediatamente antes de tomar una alícuota para la medición.
8. Retire la muestra de los pedestales superior e inferior. Repita el paso 7 con la siguiente muestra.
9. Chequear la curva la calibración con concentraciones en el rango en el rango más bajo.

El procedimiento se repitió para la Eosina Y, igualmente, un procedimiento similar se llevó acabo para el tiocianato de potasio, por medio de UV-Vis (Ultravioleta-Visible).

Tabla 12: Valores de concentración para la curva de calibración de la fluoresceína.

V. final (diluido) (ml)	Conc. final (ppm)	Conc. Final (ppb)	Conc. final (ppt)	Conc. Inicial (ppm)	V1. a tomar de la sln. Patron (ml)	V1. a tomar de la sln. Patron (μl)
50	0,1	100	100000	10	0,5	500
50	0,3	300	300000	10	1,5	1500
50	0,5	500	500000	10	2,5	2500
50	0,7	700	700000	10	3,5	3500
50	1	1000	1000000	10	5	5000
50	1,3	1300	1300000	10	6,5	6500
50	1,5	1500	1500000	10	7,5	7500
50	1,8	1800	1800000	10	9	9000

ENSAYOS DE DESPLAZAMIENTO EN MEDIOS POROSOS

Con el objetivo de evaluar la reducción de la conductividad de las fracturas causadas por la retención del fluido de fractura, usando los trazadores químicos seleccionados hasta esta etapa, se realizaron ensayos de desplazamiento en medios porosos. Para ello, se preparó muestras de fluido fractura Delta frac 140 dosificado con uno o dos trazadores seleccionados.

Se realizaron ensayos de desplazamiento a través de medios porosos, *coreflooding*, que simulaban una roca fracturada. El procedimiento usado está basado en el trabajo conducido por Carrascal, Pachón & Molina, 2013^[19]. Las pruebas se realizaron en un equipo completamente automatizado, *AFS 200 AUTOFLOOD* y con características específicas (ver Tabla 13).

Los procesos que se llevan a cabo cuentan con un registro continuo de las condiciones de prueba y de las variables involucradas en cada una de las etapas del desplazamiento; además, los datos son almacenados en tiempo real, permitiendo un análisis completo a lo largo de la prueba realizada.

El equipo para el modelamiento de flujo lineal “AFS 200 AUTOFLOOD” consta básicamente de siete sistemas:

- Sistemas de inyección
- Sistema de calentamiento.
- Sistemas coreholder (porta núcleos).
- Sistema de confinamiento.
- Sistemas de producción
- Sistemas de líneas de flujo.

Tabla 13: Características del equipo AFS 200 AUTOFLOOD

CARACTERISTICAS AFS 200 AUTOFLOOD	RANGOS DE VALORES
Presión de sobrecarga	1000 psi
Presión de contraflujo	200 psi
Temperatura	62°C
Diámetro de la muestra	1,5 pulgadas
Longitud de la muestra	4,0 pulgadas
Lectores de diferencial de Presión <ul style="list-style-type: none"> • Rango Bajo • Rango Medio • Rango Alto 	<ul style="list-style-type: none"> • 0 – 50 psig • 0 – 300 psig • 0 – 5000 psig
Caudal	1 mL/min

Sistema de inyección. Proporciona los requerimientos de almacenamiento para el fluido de inyección y permite el control de las tasas de inyección en los experimentos de desplazamiento realizados en el *coreflooding*. A continuación se describe cada uno de los componentes del sistema.

Bomba de inyección. El equipo *coreflooding* cuenta con una bomba de inyección JEFRI 1000-2-10 MBC, esta es una bomba de desplazamiento positivo controlada por computador, la cual ha sido diseñada para proporcionar el flujo por medio de baches o señal de pulso, para transformarlo en flujo continuo. Cuenta con unos cabezales que trabajan en un rango de 1000 cm³/h a presiones mayores a 5000 psi y 2000 cm³/h a presiones menores a 5000 psi. Presenta una precisión del 0.01% del volumen total desplazado. La instrumentación de la bomba de desplazamiento incluye dos transductores de presión con alta exactitud y codificadores lineales.

La bomba de desplazamiento es controlada por una CPU, apoyada en el chip Intel 8088, el cual se ocupa de operar el motor paso a paso, que es la herramienta que mueve el émbolo de la bomba. El funcionamiento es mejorado a través del uso de un multi cargador que maneja todas las comunicaciones, pantallazos y funciones de control de la bomba.

Cilindros para muestreo de fluidos. Son usados para almacenar los fluidos a la presión y temperatura a la cual serán desplazados en el arreglo de núcleos. Al

interior están compuestos por dos cámaras separadas por un pistón flotante, para aislar el fluido de trabajo de la bomba del fluido a inyectar en el medio poroso.

Sistema de calentamiento. Proporciona el calentamiento para los fluidos que serán inyectados en el medio poroso. Consta de una cavidad hecha en lámina de acero inoxidable con cuatro soportes para los cilindros de muestreo de fluidos. Está subdividido en dos grupos de calentamiento, cada uno cuenta con un medidor de temperatura consistente en un RTD PT-100 y una resistencia de calentamiento que soporta una corriente de 20 Amperios.

Sistema core holder (porta núcleos). Es una unidad autónoma que está constituida por un porta núcleos, un sistema de control de temperatura, el soporte del porta núcleos y accesorios asociados al sistema. Está diseñado para asegurar que las muestras de corazones estén correctamente sostenidas, esto es logrado mediante una manga de vitón la cual contiene la brea que se introduce dentro del cilindro de confinamiento. El cilindro, a su vez, está aperturado en sus extremos para dar sello al fluido de confinamiento y así mantener el arreglo en posición estable.

Sistema de confinamiento. Simula la presión de sobrecarga que la formación tiene en el yacimiento. Esta presión es la que ejercen los estratos superiores sobre la formación de interés. La presión de sobrecarga en el arreglo de núcleos se controla y mantiene por el uso de los siguientes dispositivos: bomba manual de desplazamiento positivo de alta presión (10000 psi) con controlador de presión constante y con el regulador de contrapresión para controlar la presión de sobrecarga y el alivio de alta presión de una forma segura. Aparte de estos dispositivos, el sistema se encuentra conformado por el cilindro de confinamiento, un manómetro y válvulas de aguja que permiten controlar el sistema.

Sistema de producción. Es el que permite visualizar y medir los fluidos producidos del porta núcleos a condiciones atmosféricas. El sistema de producción está conformado por zanahorias aforadas de 15 ml; un recolector de líquidos; un *back pressure* (regulador de contrapresión), horno y válvulas. Las zanahorias se encuentran dispuestas sobre la base móvil del recolector de líquidos CF-1. También puede ser operado como un colector de fracción simple, donde cada fracción de líquido producido es muestreado a intervalos de tiempo previamente programados. Esta última opción es la que se emplea en las pruebas de desplazamiento realizadas en el *coreflooding* debido a que permiten relacionar

directamente los volúmenes de fluidos producidos con el volumen poroso de fluido inyectado.

Sistema de líneas de flujo. Permite el flujo de los diferentes fluidos a través de los siguientes sistemas: sistema de inyección, sistema *core holder*, sistema de confinamiento y sistema de producción. El sistema está compuesto por diferentes longitudes de tubería de 1/8 de pulgada para trabajo a alta presión en acero inoxidable 316, 15 válvulas de aguja, y cuatro válvulas electroneumáticas; las cuales permiten controlar el flujo.

Sistema de control y adquisición de datos. Registra los datos de producción, presiones de inyección, producción, confinamiento, punto intermedio y contrapresión, condiciones de operación y tiempos empleados durante la realización de la prueba; utiliza un software especializado.

Las pruebas se realizaron en Bereas con una porosidad del 18.3% y una densidad de grano de 2.67g/cc. La fractura se rellenaron con propante denominado *Brady Sand* 16/30; el cual corresponde al propante a utilizar en la campaña de fracturamiento para el Campo Tibú. Los trazadores evaluados correspondieron a aquellos que presentaron los mejores resultados en los ensayos anteriores. La metodología usada se describe a continuación, y se realizó según las normas establecidas por el Laboratorio de Daños a la Formación del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

1. Preparación de los fluidos a utilizar en el desplazamiento: (Salmuera, soluciones de trazadores, fluido de fractura dosificado con trazador, solución de hipoclorito).
2. Se hace vacío en el sistema durante un período de cuatro horas con el fin de garantizar que en las líneas y el arreglo de núcleos no quede aire, para obtener una medición exacta del volumen poroso.
3. Mediante desplazamiento de salmuera estándar de KCl al 2% P/V, (SP, Q: 1mL/min). en sentido de producción (SP), saturar y estimar el volumen poroso (VP) de la muestra de berea fracturada.
4. Drenar las líneas de inyección y producción con el fluido de saturación.
5. Estabilizar la muestra en un porta núcleos de 5 pulgadas a condiciones de prueba (Ty: 62°C, presión de confinamiento: 1000 psi y presión de producción: 200 psi).

6. Inyectar 3 VP de fluido de fractura armado con trazador en sentido de inyección (SI), sin superar el diferencial de presión. Recoger efluentes para calcular el contenido de fluido de fractura que queda en la muestra.
7. Tomar muestra de fluido de fractura en frasco y dejarlo en horno a misma temperatura de prueba para verificar rompimiento.
8. Dar tiempo de cierre de 2 horas después de la inyección del fluido de fractura para garantizar rompimiento parcial del fluido de fractura. (para garantizar crear daño en la Berea fracturada).
9. Desplazar salmuera estándar de KCl al 2% P/V (SP, Q: 1mL/min) hasta estabilidad del diferencial de presión y determinar el retorno de permeabilidad. Recoger todos los efluentes para determinar trazador y concentración de polímero.
10. Inyectar 2VP de solución de hipoclorito de sodio al 5,5% (hipoclorito comercial) en sentido de inyección. Dar tiempo de cierre de 2 horas después de la inyección del hipoclorito para garantizar rompimiento del fluido de fractura y retirar del sistema poroso el polímero remanente. Recoger todos los efluentes para cuantificar polímero removido.
11. Desplazar salmuera estándar de KCl al 2% P/V (SP, Q: 1mL/min), en sentido de producción (SP) hasta alcanzar la estabilidad en el diferencial de presión, tomar muestras cada VP.
12. Tomar muestra de los efluentes cada volumen poroso y, mediante balance de masa y el método del DNS, determinar la recuperación de los trazadores químicos y la cantidad de polímero retenido en el sistema poroso.

CARACTERIZACION DE LOS EFLUENTES

Los efluentes producidos durante los experimentos de desplazamiento en la berea fueron recolectados en fracciones consecutivas en una serie de tubos de ensayo graduados de 15 mL. El volumen recolectado en cada fracción fue de 0.5 VP y en ellas se determinaron los siguientes parámetros:

- pH de los efluentes del fluido de fractura roto: empleando tiras indicadoras del pH (Merck, pH 0-14).
- Concentración de los trazadores: mediante el método colorimétrico descritos anteriormente, empleando un espectrofotómetro UV-VIS *Hach* DR 5000 y mediante el fluorospectómetro *Thermo Scientific NanoDrop*.

- Concentración de polímero fue medida siguiendo el método colorimétrico DNS (Acido 3,5 dinitrosalicílico) El cual se basa en una reacción redox entre el ácido 3,5 dinitrosalicílico y los azúcares reductores presentes en la muestra usando el espectrofotómetro UV-VIS *Hach DR 5000*.

La calibración del método se hizo utilizando soluciones patrones de glucosa y midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 540 nm (ver en el anexo E, Tabla 27. Calibración del método del DNS). Para este fin, se prepararon a partir de una solución *Stock* de 5000 ppm de glucosa ($C_6H_{12}O_6$); soluciones de glucosa de concentraciones entre 50 y 1000 ppm. Alícuotas de 1 mL de cada una de las soluciones se mezclaron con 1 mL del DNS y se incubaron a baño maría durante 15 minutos. Finalizado este tiempo las muestras se enfriaron en agua con hielo para detener la reacción. Se midieron las absorbancias de cada una de las muestras a 540 nm y finalmente se ajustaron los resultados mediante el método de los mínimos cuadrados.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN

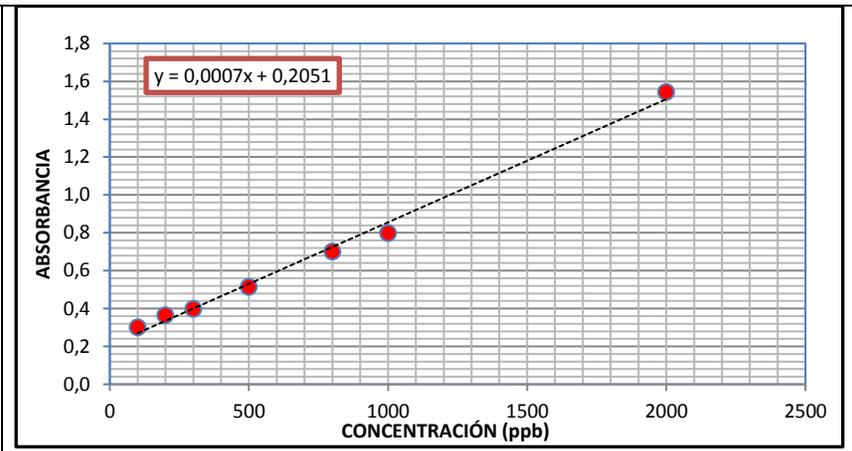
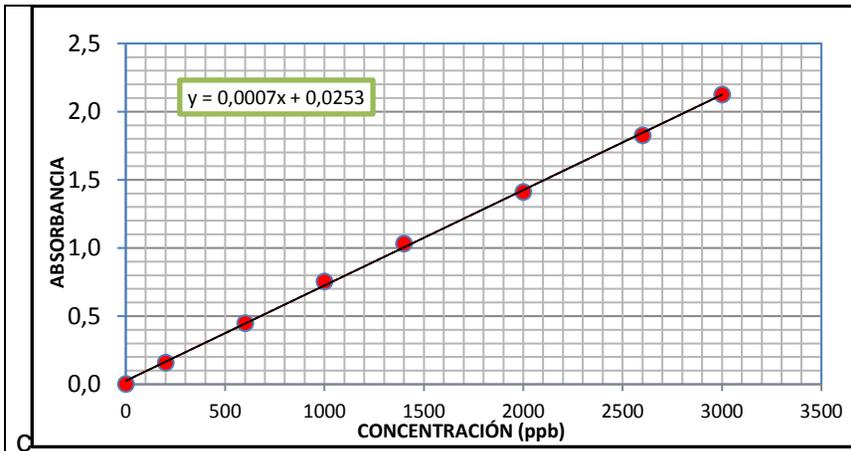
Las curvas de calibración de los trazadores en agua nos permiten cuantificar la concentración de muestras problema con cierto grado de certidumbre. Estas curvas fueron realizadas empleando un espectrofotómetro UV-VIS Hach DR 5000 a una longitud de onda de 420 nm para los nitratos, 480 nm para tiocinato y 515 nm para rojo de metilo y rojo de fenol, mediante los procedimientos descritos en el Anexo A.

La Figura 17 representa los modelos para describir la relación entre absorbancia y concentración de nitratos (figura A) tiocinatos (Figura B), rojo de metilo (Figura C) y rojo de fenol (figura D) respectivamente. Las ecuaciones de los modelos están dadas en la Tabla 14. El coeficiente de correlación que es una herramienta para determinar de forma preliminar, la linealidad de la recta de calibrado y el grado de ajuste de los puntos experimentales a la misma, en todos los casos son mayores a 0,98 indicando una relación fuerte entre las variables; a excepción del rojo de fenol que no se ajusta al modelo lineal. Aunque esta sustancia parece exhibir un comportamiento lineal en el rango de 3000 a 6000 ppb, se realizó ensayos acotando los valores a este rango, pero se obtuvo el mismo comportamiento. Igualmente en la tabla se observa la concentración más baja de los trazadores, que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión, repetibilidad y veracidad (límite de cuantificación).

Tabla 14: Modelos Lineales Para Los Trazadores (Base Agua)

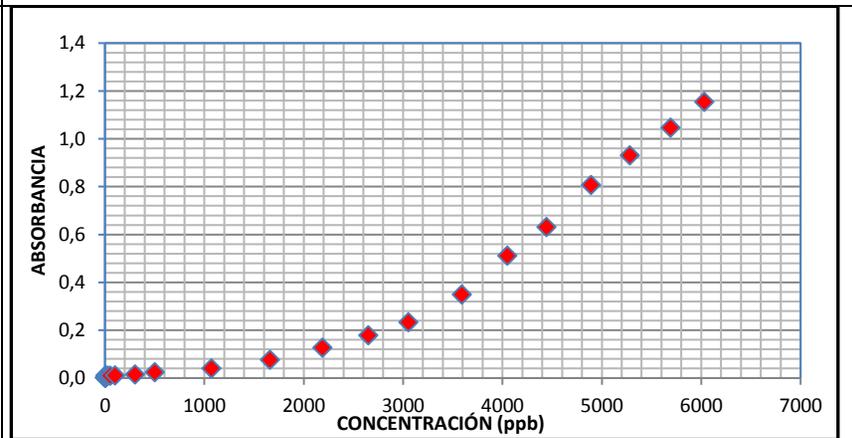
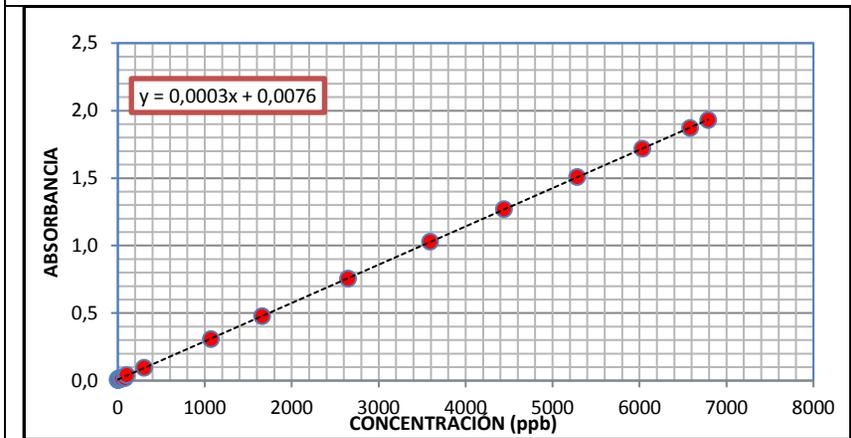
Prueba Trazadores	AJUSTE MODELO LINEAL BASE AGUA					
	Ajusta al modelo lineal	Modelo	Coficiente de Correlación	Límite de Detección (ppb)	Límite de Cuantificación (ppb)	Rango Curva (ppb)
Nitratos	SI	$Y = 0,0007X + 0,00253$	0,9993	148,8	223,3	0 - 3000
Rojo de Metilo	SI	$Y = 0,0003X + 0,0076$	0,9998	46,19	69,28	0 - 7000
Fluorescina	SI	$Y = 525,13X - 2405,6$	0,9998	32,7900	49,19	0 - 500
Eosina Y	SI	$Y = 2,53X + 1,77$	0,9991	105,06	157,59	0-1000
Tiocianato	SI	$y = 0,0007X + 0,2051$	0,9993	46,18	69,28	0 - 2000
Rojo de fenol	NO					

Figura 17: Gráficas de adsorción de trazadores en agua



A) Absorbancia de Nitrato en solución acuosa

B) Absorbancia de Tiocinato en solución acuosa



C) Absorbancia de Rojo de Metilo en solución acuosa

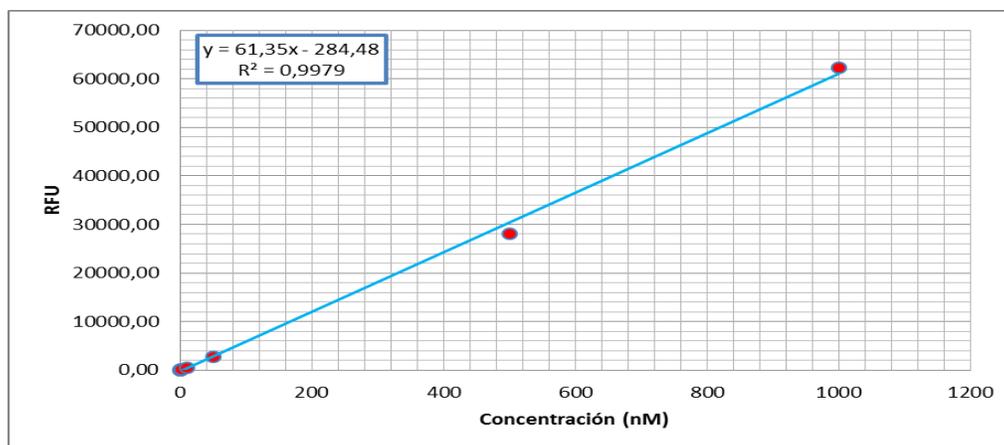
D) Absorbancia de Rojo de fenol en solución acuosa

En lo que respecta a los modelos fluoresceína y Eosina Y se construyeron usando el fluorospectrometro *Thermo Scientific NanoDrop 3300*, portátil con 3 LEDs de excitación (UV, azul y blanco) que cubre el rango espectral de 400 a 750 nm, que tiene un sistema de retención de la muestra que utiliza la tensión superficial para mantener y medir muestras en micro volumen entre dos pedestales ópticas.

El *Thermo Scientific NanoDrop 3300 Fluorospectrometro* se verifico la linealidad y reproducibilidad con Fluoresceína NIST (*traceable estándar solution Cat #F369159* - concentración nominal 50µM). La fluoresceína fue serialmente diluida a partir de una solución de 1000nM, usando como medio de dilución una solución tampón de borato 50 mM pH 8.5 (Pierce cat # 28384) La absorbancia fue medida usando una fuente de excitación con longitud de onda de 470 nm y monitoreada con una longitud de onda de emisión de 515 nm.

La verificación de la reproducibilidad del fluorospectrómetro *Nanodrop 3300* se observa en el anexo B Tabla 30, en los cuales se puede constatar que cumple con las especificaciones dadas por el proveedor, que indican que el porcentaje del coeficiente de variación para cada valor medido por triplicado debe ser menor al 10 %. (%CV < 10%). En la Figura 18 el coeficiente de correlación $R^2 > 98\%$ verifica la linealidad del método.

Figura 18: Linealidad de la fluoresceína NIST en el *Nanodrop 3300*



La

Figura 19 muestra los modelos lineales de las soluciones de fluoresceína obtenidas con el fluorospectrómetro *Thermo Scientific NanoDrop 3300* para representar la

relación entre absorbancia y concentración de estas soluciones a diferentes pH, temperatura del yacimiento (62°C) y presión ambiente, en un rango de concentración de 1 a 500 ppb. Igualmente, la Figura 20 representa la relación entre la concentración y la absorbancia que para eosina Y que está dada por la ecuación $Y = 2,5327X - 1,7705$ con un coeficiente de correlación de 0,9989 en un rango de concentración de 50 a 1000 ppb, por lo cual se considera que un modelo de línea recta es válido.

Figura 19 Influencia del pH en la absorbancia de soluciones de fluoresceína.

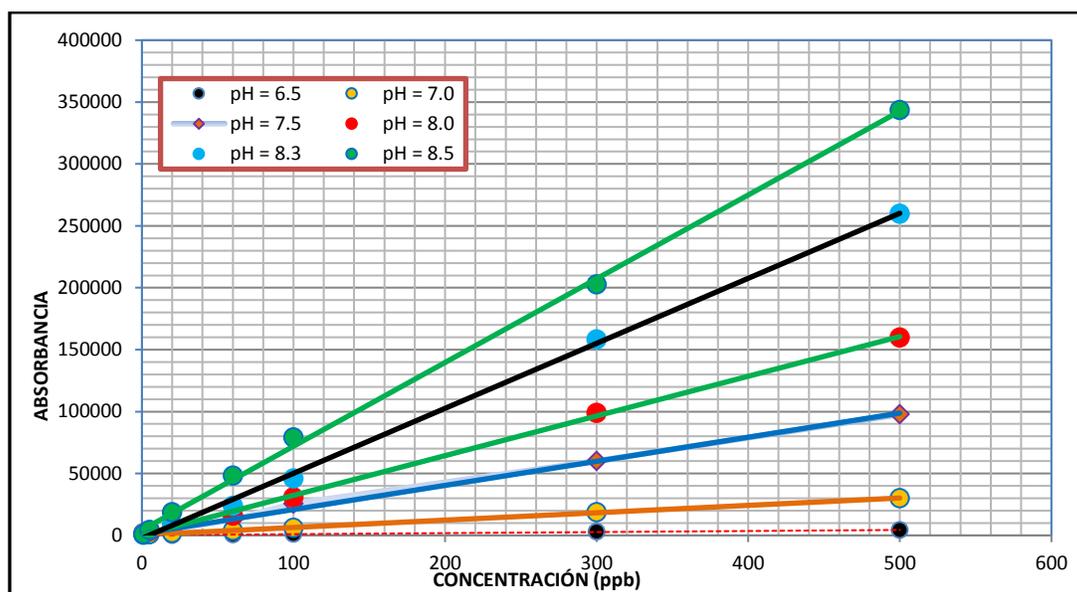
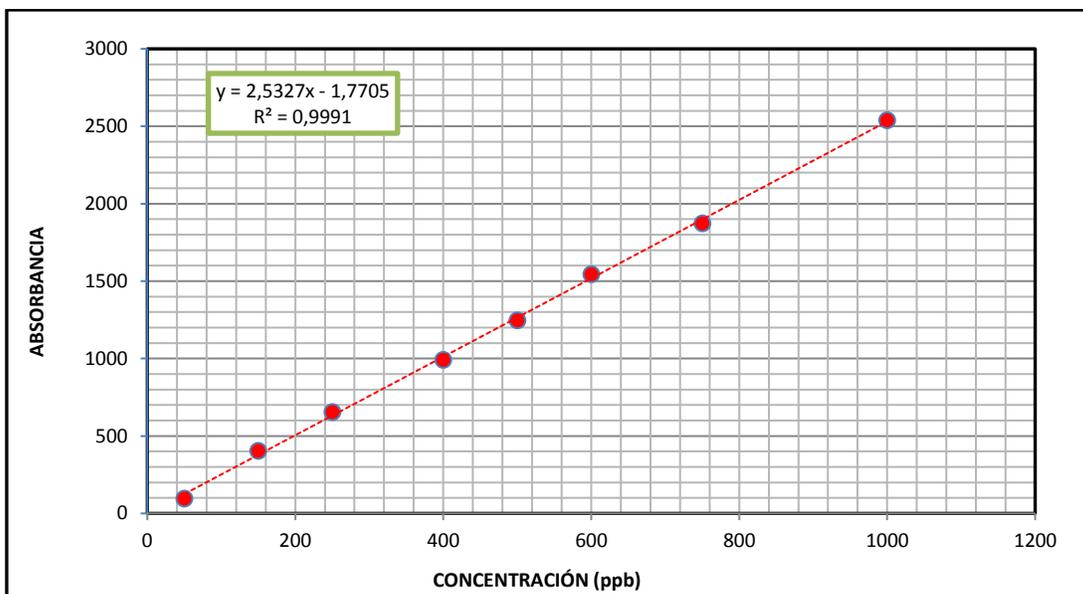
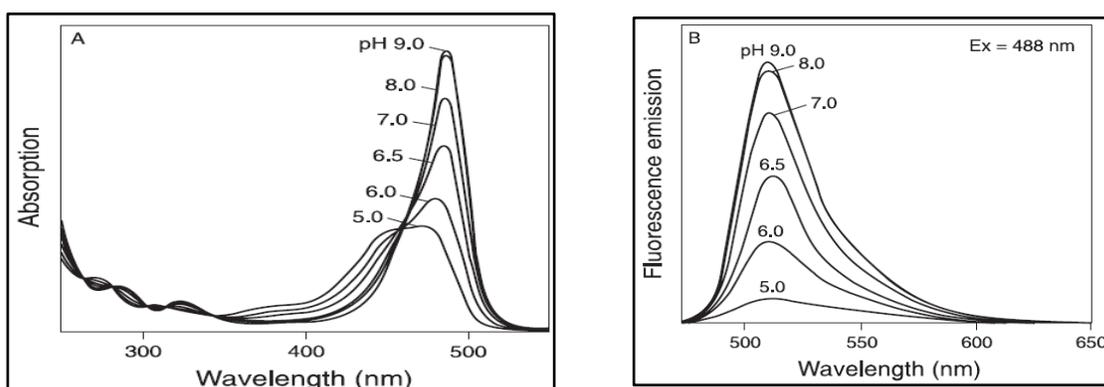


Figura 20: Curva absorbancia de eosina Y en solución acuosa



Para la cuantificación de la fluoresceína es crítico el pH de las soluciones patrón y soluciones problema usando la misma solución tampón y factores de dilución suficientemente altos, debido a que la variación de la fluorescencia de la fluoresceína en función del pH está directamente relacionada a la constante de disociación pKa y los cambios estructurales de las moléculas. Por ejemplo, a pH 7.2 la fluoresceína es 91% di-iónica y 9% mono-iónica. Así, basados en los pa, la fluoresceína es fuertemente afectada por el pH pasando de un catión en ambiente ácido, a di - anión, en un medio básico afectando directamente a la adsorción y la fluorescencia de emisión. (Ver Figura 21).

Figura 21: Dependencia del pH del espectro de emisión y adsorción de la fluoresceína



Fuente: Ellis, D. W., 1966. Luminescence instrumentation and experimental details. En: Hercules, D. (Ed.), Fluorescence and phosphorescence analysis principles and applications. Interscience Publ., USA, pp. 41-79.⁴⁹

En el anexo B se presentan las tablas con las medidas de dispersión, desviación estándar y el coeficiente de variación (CV) para los modelos obtenidos. Estas variables son una calificación que permite evaluar la calidad estadística de las estimaciones. Para la cuantificación se considera que una estimación con un coeficiente de variación hasta del 10%, es precisa; entre el 11 y el 15% significa que existe una precisión aceptable; entre el 16% y 25% precisión regular y por lo tanto se debe utilizar con precaución, y mayor del 25% indica que la estimación es poco precisa y por lo tanto se recomienda utilizarla sólo con fines descriptivos (tendencias no niveles).

Finalmente de las 7 sustancias seleccionadas, seis de ellas se ajustan al modelo lineal, (Ver Tabla 14: Modelos Lineales Para Los Trazadores (Base Agua)) lo cual permite continuar con su evaluación.

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN

Es de interés determinar la adsorción del trazador en el mineral predominante en el yacimiento en estudio, debido a su importancia para definir adecuadamente la concentración de los trazadores que se emplearán en las aplicaciones que se contempla implementar. Según algunos autores, el orden de recuperación debe ser superior al 90%, para la confiabilidad de los datos en la recuperación del trazador en el efluente porque permite predecir mejor el funcionamiento del sistema. Para este trabajo se establece que la cantidad de trazador recuperada debe ser mayor al 95% del trazador inyectado.

Para investigar el tiempo que toma alcanzar el equilibrio de adsorción estática de los trazadores, se llevó a cabo un experimento usando una solución acuosa de trazador a tres diferentes concentraciones para cada trazador sobre la mezcla de minerales constituida por 90% arena (referencia Ottawa malla 80/100) y 10% de caolinita, ajustando el pH de la solución de manera que fuese equivalente al pH del fluido de fractura roto. Las muestras se mantuvieron a la temperatura del yacimiento (62°) durante el tiempo que duro el ensayo. Periódicamente (8,12, 24, 36,48 60 horas desde el inicio del ensayo) se extraía una alícuota del sobrenadante de la solución para ser analizada usando los métodos analíticos implementados con espectrofotómetro UV-VIS *Hach DR 5000* o *fluorespectometro Nanodrop 3300*.

En la tabla 15 se presenta los trazadores con sus respectivas concentraciones evaluadas, tiempo de los ensayos, temperatura, la masa inicial y final, así como el

porcentaje de trazador retenido durante el tiempo transcurrido durante del ensayos realizados.

Aunque en general los resultados descritos introducen cierta incertidumbre en la determinación del grado de adsorción, debido a que la diferencia entre la concentración inicial y final ($C_0 - C$) es muy pequeña, los resultados obtenidos permiten inferir, que toda superficie tiene la misma actividad para adsorción, no hay interacción entre las especies adsorbidas; todas las adsorciones tienen lugar mediante el mismo mecanismo y es grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular completa en la superficie, excepto los resultados obtenidos con los nitratos.

Tabla 15: Adsorción estática trazadores sobre una mezcla de minerales.

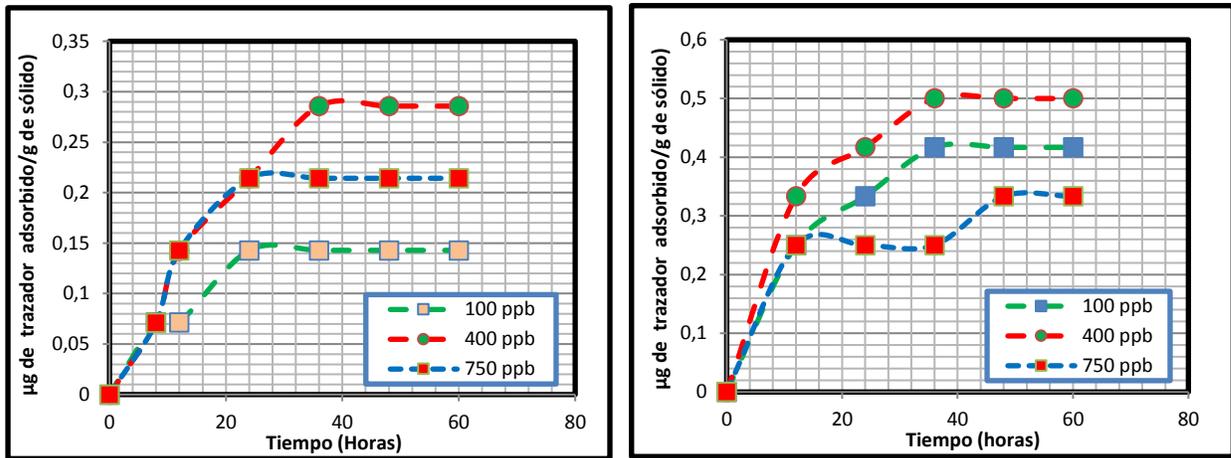
# Prueba	Trazador	Adsorbentes	concentración (ppb)	Tiempo de prueba (h)	temperatura (°F)	Masa inicial (µg)	Masa final (µg)	Masa retenida (µg)	Trazador retenido (%)
1	Nitratos	Mezcla 90% Arena Ottawa, 10% de Caolinita	400	60	143	99,47	96,8	2,66	2,7%
2			1500	60	143	354,47	353,1	1,33	0,4%
3			2500	60	143	588,13	580,8	7,33	1,2%
4	Rojo de Metilo	Mezcla 90% Arena Ottawa, 10% de Caolinita	300	72	143	29,47	12,8	16,67	56,6%
5			1600	72	143	150,47	124,1	26,33	17,5%
6			2500	72	143	249,80	216,1	33,67	13,5%
7	Fluoresceína	Mezcla 90% Arena Ottawa, 10% de Caolinita	60	60	143	5,87	5,6	0,24	4,13%
8			200	60	143	19,93	19,5	0,41	2,04%
9			400	60	143	39,72	39,2	0,55	1,39%
10	Fluoresceína	Mezcla 90% Brady Sand 16/30, 10% de Caolinita	60	60	143	5,91	5,9	0,04	0,6%
11			200	60	143	19,82	19,8	0,03	0,1%
12			400	60	143	40,18	40,1	0,04	0,1%
13	Eosina Y	Mezcla 90% Arena Ottawa, 10% de Caolinita	100	60	143	9,87	9,6	0,30	3,1%
14			300	60	143	29,25	28,9	0,36	1,2%
15			500	60	143	59,74	59,2	0,53	0,9%
16	Eosina Y	Mezcla 90% Brady Sand 16/30, 10% de Caolinita	100	60	143	9,67	9,5	0,21	2,2%
17			300	60	143	29,36	29,1	0,25	0,9%
18			500	60	143	59,11	59,0	0,15	0,3%
19	Tiocianato	Mezcla 90% Arena Ottawa, 10% de Caolinita	100	60	143	9,99	9,7	0,29	2,9%
20			400	60	143	39,41	38,8	0,57	1,4%
21			750	60	143	69,56	69,1	0,43	0,6%
22	Tiocianato	Mezcla 90% Brady Sand 16/30, 10% de Caolinita	100	60	143	9,99	9,8	0,14	1,4%
23			400	60	143	39,41	39,1	0,29	0,7%
24			750	60	143	69,56	69,1	0,43	0,6%

RESULTADOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE TIOCIANATO DE POTASIO

En la Figura 22 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para tiocianato de potasio a pH 8,5 (pH del fluido de fractura roto). En las gráficas se observan comportamientos similares para cada uno de los adsorbatos estudiados, *Ottawa*/Caolinita, *Brady sand*/Caolinita. Se observa que la adsorción es más

intensa en las soluciones diluidas, alcanzando un máximo del 2,9% del trazador absorbido en un tiempo de 36 horas aproximadamente, después de cual no se observan cambios significativos. En el caso de la mezcla arena propante se presentó un porcentaje de adsorción menor, cerca del 1,4% del trazador.

Figura 22: Adsorción estática de las soluciones Tiocianato de potasio sobre una mezcla de minerales con 90% de arena y 10% de caolínita.



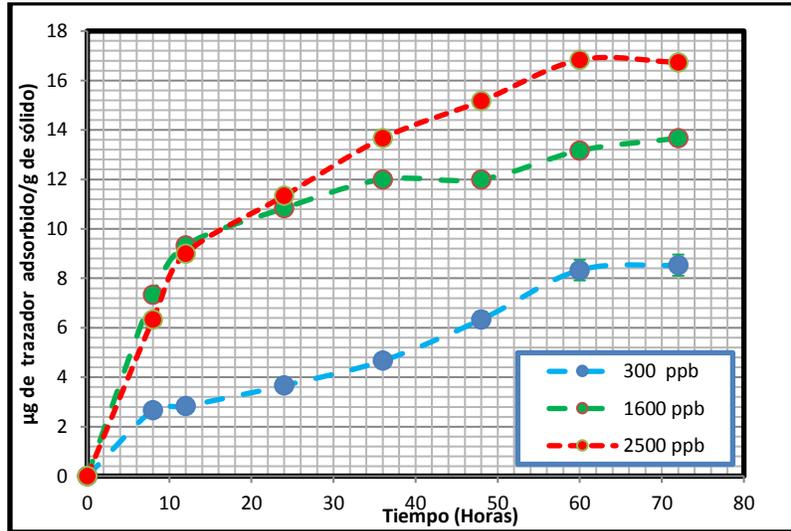
a) Mezcla arena Ottawa/Caolinita

b) Mezcla Brady sand/Caolinita (propante)

RESULTADOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN ROJO DE METILO

Se realizaron ensayos con concentraciones de trazador de 300, 1600 y 2500 ppb. En las condiciones de los ensayos se observó que el sistema tiene un mayor grado de adsorción, alcanzando las condiciones de equilibrio después de 60 horas de iniciar los ensayos como se observa en la Figura 23. En este caso, a concentración (pequeñas menores a 300 ppb) la cantidad de trazador adsorbido alcanza un máximo del 56,6%, El cual representa un valor alto comparado con los otros trazadores estudiados. Esta sustancia no cumple los parámetros establecidos de tener un grado de adsorción máximo por el adsorbato (de 5%), necesario para una buena recuperación y un balance de masa más seguro. Sin embargo existe la eventualidad que el trazador puede ser usado en concentraciones mayores los 1500 ppb con algunas restricciones, Por lo cual no se descarta en esta etapa y si continua con los ensayos de compatibilidad con el fluido de fractura.

Figura 23: Adsorción estática de la soluciones rojo de Metilo sobre una mezcla de minerales con 90% de arena y 10% de caolínita.



RESULTADOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN FLUORESCEÍNA Y EOSINA Y.

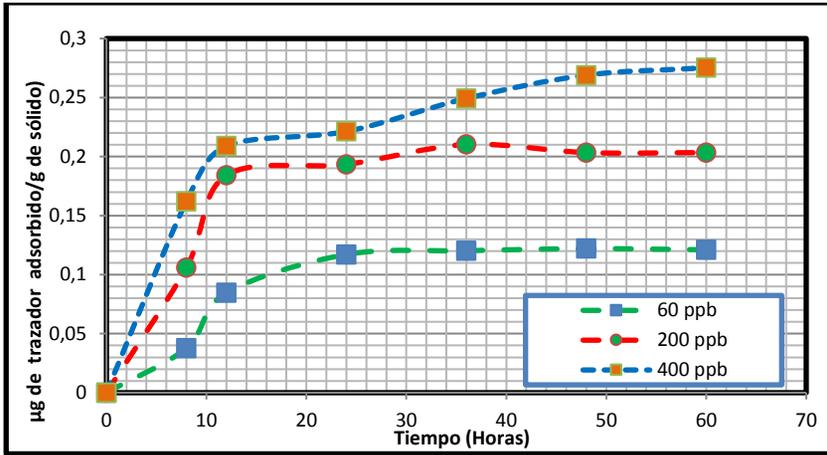
En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa las curvas de adsorción para fluoresceína y Eosina Y. La fluoresceína alcanza una adsorción máxima entre (0,12-0,27 µg trazador/g sólido) para la mezcla arena *Ottawa*/Caolinata y (0,013-0,019 µg trazador/g sólido) para la mezcla *Brady sand*/Caolinata. En la gráfica de la Eosina Y se observa un comportamiento similar para la mezcla de arena *Ottawa*/Caolinata y para la mezcla *Brady sand*/Caolinata, con las cuales se obtiene una adsorción máxima entre (0,15-0,26 µg trazador/g sólido) a las 10 horas aproximadamente. En este rango se alcanza el equilibrio y partir de este punto no se observan cambios en la adsorción de los trazadores sobre los sólidos utilizados.

Se considera alcanzado el equilibrio en cada sistema cuando la diferencia entre la concentración de dos alícuotas consecutivas, es igual o inferior al error de la técnica experimental empleada en la determinación de la concentración. Además, en esta zona el efecto de adsorción ha alcanzado su máxima capacidad que equivale a una adsorción del 4,1% para la fluoresceína y alrededor del 3,1% para la Eosina Y, obtenidas con las concentraciones más bajas. Así mismo, a medida que aumenta la concentración la cantidad de trazador adsorbido disminuye (Ver

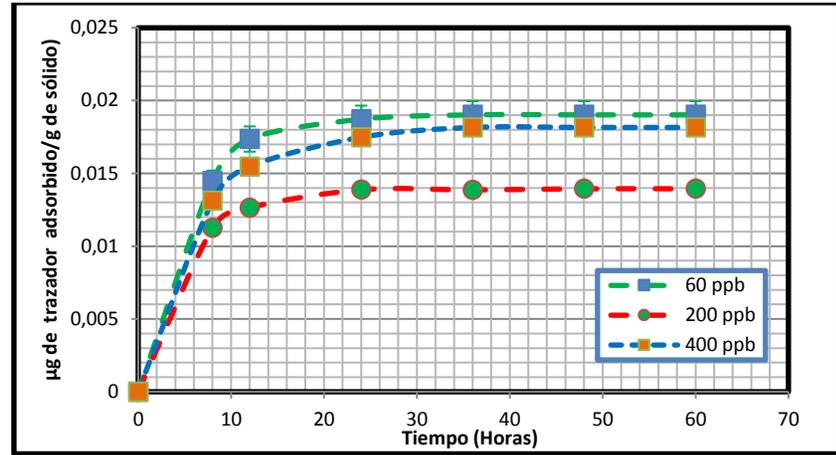
Tabla 15). Los resultados indican una buena recuperación con los trazadores evaluados, y la pérdida del trazador se puede atribuir a la incertidumbre del experimento, a lo que se puede sumar el error humano en la preparación de las soluciones y el error instrumental.

Por otra parte, medidas periódicas de los blancos demuestran que las pérdidas por degradación térmica de las disoluciones, se pueden considerar despreciables durante las primeras 110 horas. Posteriormente se observa una disminución considerable de la concentración, esto puede ocurrir porque la intensidad de la fluorescencia usualmente cae con el transcurso del tiempo y la exposición a temperaturas elevadas ya que existen altas probabilidades de que la molécula excitada sea desactivada, por lo cual se puede concluir que la fluoresceína no puede ser usada en aplicaciones con tiempos de residencia mayores a 5 días.

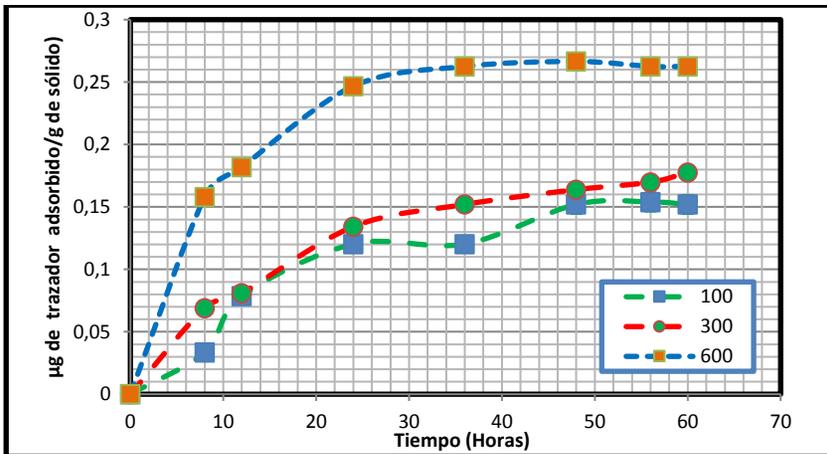
Figura 24. Adsorción estática de la soluciones fluoresceína y Eosina Y sobre una mezcla de minerales con 90% de arena y 10% de caolinita



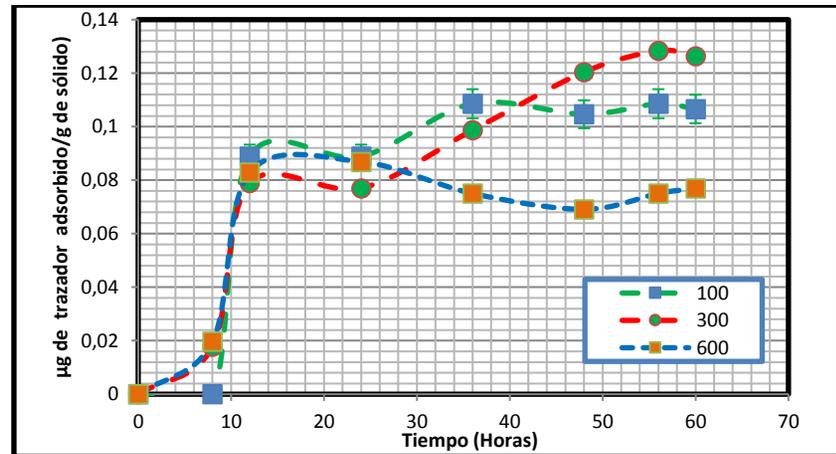
A) Mezcla arena Ottawa/Caolinita/fluoresceina



B) Mezcla Brady sand (propante)/Caolinita/fluoresceina



C) Mezcla arena Ottawa/Caolinita/Eosina Y



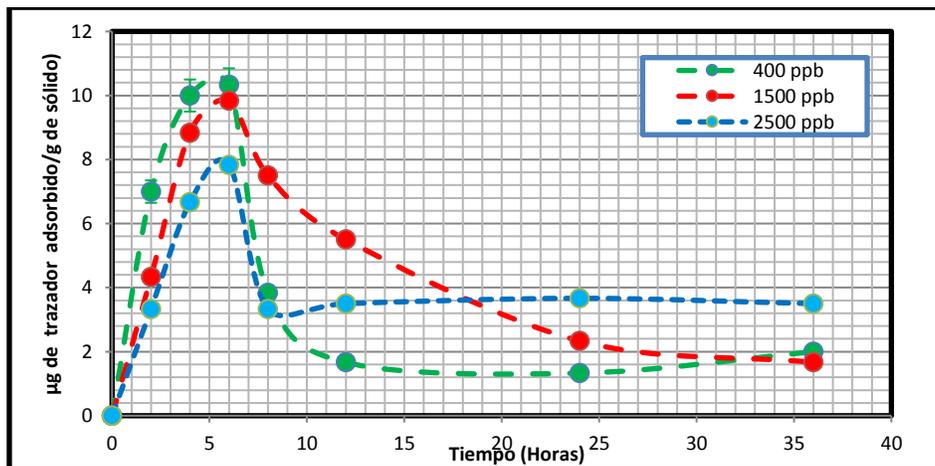
D) Mezcla Brady sand (propante)//Caolinita/Eosina Y

ENSAYOS DE ADSORCIÓN NITRATO DE POTASIO Y NITRATO DE SODIO.

Los resultados obtenidos se observan en la Figura 25, inicialmente los nitratos de sodio y potasio son absorbidos por la mezcla de *Ottawa*/Caolinita hasta alcanzar una equivalencia de transferencia en las primeras 4 horas, esto es lo que se conoce como saturación del medio adsorbente, puesto que los espacios libres que albergan la estructura molecular del adsorbente han sido ocupados por los adsorbato; Posteriormente, se observa que cierta cantidad de trazador es desorbida. Inclusive se obtuvieron valores negativos. Entre los factores que pueden influenciar en los resultados, es la eventual incompatibilidad del trazador con alguno de las sustancias usadas durante el proceso de detección. Ver Anexo A. igualmente, otro factor que puede generar este comportamiento puede ser la presencia de turbidez presentada al adicionar la mezcla de minerales en la solución de trazador, esto puede influenciar en la determinación de la adsorción, distorsionando la medida. Este tipo de interferencia termina influyendo sobre la lectura final, evitando observar una tendencia clara en el ensayo, razón por la cual se descarta el uso como posible trazador

Por otra parte, El pH, la concentración de la solución, la temperatura y el tiempo de contacto entre la mezcla de minerales y la solución, son factores que influyen en la adsorción, ya que la caolinita es activa en los bordes y superficies cristalinas, que son activadas con estos factores. Estas variables pueden ser estudiadas para observar el comportamiento según las condiciones del medio al que están sometidas.

Figura 25: Adsorción estática de la soluciones de Nitrato sobre una mezcla de minerales con 90% de arena y 10% de caolínita.

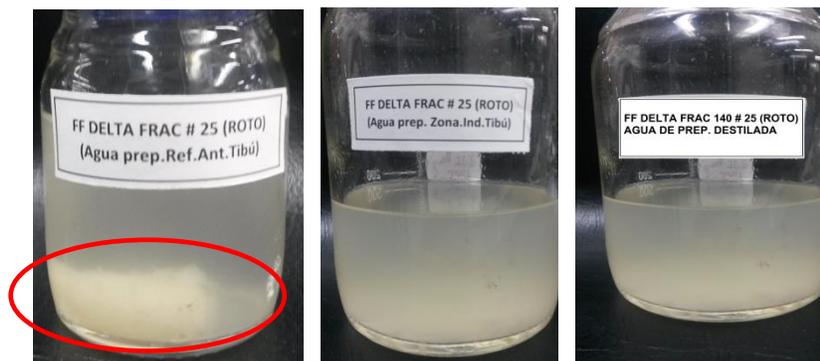


EFFECTO DEL TRAZADOR SOBRE LAS PROPIEDADES DEL FLUIDO DE FRACTURA

Para este trabajo se tomó como referencia el fluido de fractura Delta Frac 140 de 25 lbs que corresponde al convencionalmente utilizado en campo por la empresa Halliburton y el cual se evalúa para aplicar en la próxima campaña de fracturamiento hidráulico a realizar en el Campo Tibú. La composición del fluido fue descrita en la Tabla 10: Composición química del fluido delta frac – 140 -25). El fluido fue preparado usando tres tipos de agua, agua de zona industrial, agua de refinería antigua y agua destilada; para evaluar efecto del agua en la preparación del fluido.

En Figura 26 se observa el aspecto de los tres fluidos de fractura diseñados para 143°F, preparados con las diferentes fuentes de agua, luego de someterlos a degradación térmica-estática en un horno. En este momento es necesario que el gel este roto, Además el fluido debe dejar el empaque de propante libre de todo residuo de polímero o de gel no roto. En las imágenes se puede observar la presencia de residuo de polímero precipitado en el fondo del frasco del fluido Delta Frac 25 lbs (izquierda) preparadas con el agua de refinería antigua. Estos residuos podrían obstruir los poros del propante en la fractura y en la cara de la formación, y por lo tanto la conductividad de la fractura será muy baja. La presencia de estos precipitados indica incompatibilidad de los aditivos del fluido con el agua usada para la preparación, por cual se descarta este tipo de agua.

Figura 26: Aspecto del fluido de fractura Delta Frac 25 lbs preparado con aguas de refinería antigua (Izquierda) Zona industrial (centro) agua destilada (derecha).

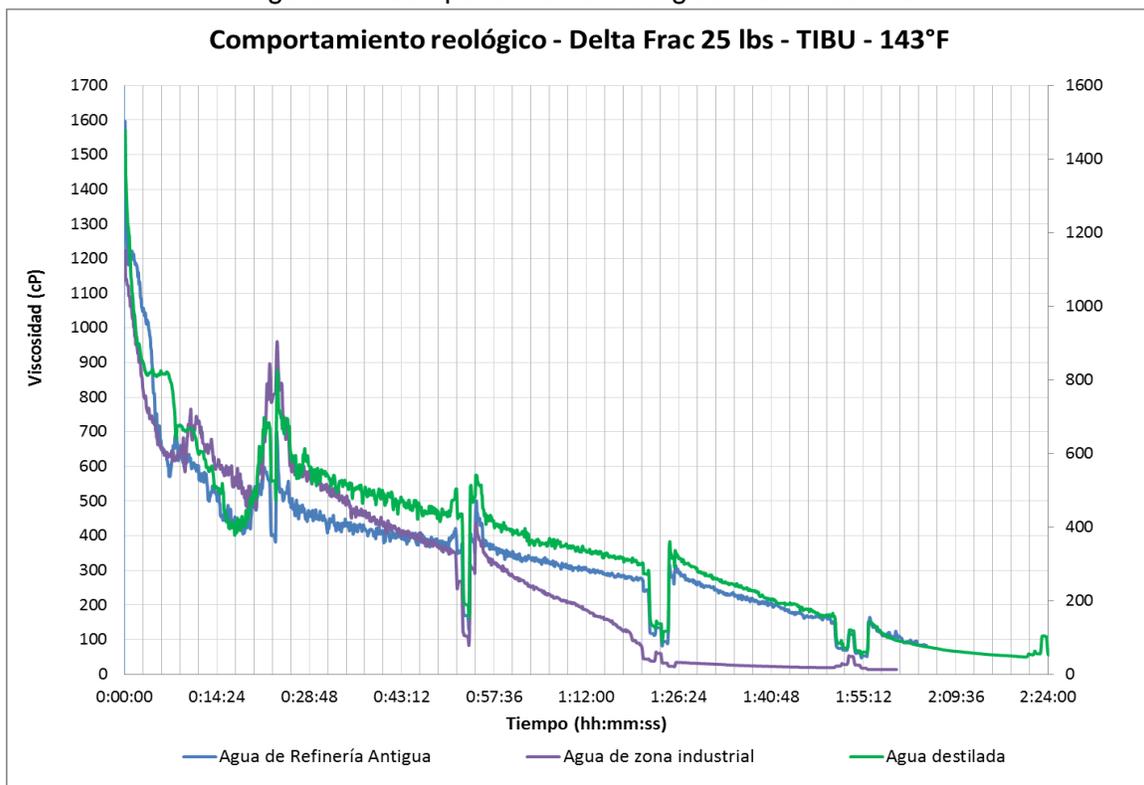


Los perfiles reológicos del fluido de fractura con cada fuente de agua utilizada se observan en la Figura 27. Estos perfiles son similares. Sin embargo, el fluido de fractura preparado con agua de la zona industrial tiene un tiempo de rompimiento

menor a 2 horas, el cual no corresponde con el tiempo de rompimiento esperado en esta evaluación que es de 2 horas. Aunque este comportamiento no es el esperado, no presenta transcendencia mientras este tiempo pueda ser modificado mediante el cambio en la concentración de los rompedores. Si no existe la posibilidad de cambiar la formulación se debe descartar esta fuente de agua.

Igualmente en todos los ensayos se presentó valores altos de viscosidad inicial 1596,26; 1223,19 y 1478,24 cP para el agua de refinería antigua, para el agua de zona industrial y agua destilada respectivamente. Esta viscosidad disminuyó rápidamente a valores cerca de 700 cP en los primeros 5 minutos y posteriormente presentó una disminución más gradual hasta llegar a la viscosidad de rompimiento (100 cp). Comportamiento que se encuentra dentro de lo esperado, dado que en la muestra durante los primeros minutos aún está presente el efecto de armado del gel. Este comportamiento reológico sirve como base y debe reproducirse con los fluidos dosificados con los trazadores.

Figura 27: Comportamiento reológico Delta frac 140



En la Tabla 17 se observan los resultados de los ensayos de compatibilidad realizados a los fluidos preparados con las diferentes fuentes de agua. Las principales diferencias presentadas en estos ensayos se manifiestan en la tensión

interfacial y el tiempo de rompimiento. Estos cambios pueden ser causados por la diferencia en la composición fisicoquímica del agua usada en la preparación del fluido de fractura (Ver Tabla 16). Los demás ensayos realizadas no presentan cambios significativos en las apreciaciones y resultados obtenidos con las diferentes fuentes de agua.

Tabla 16. Análisis fisicoquímico de las fuentes de agua utilizadas para la preparación del fluido de fractura evaluado.

N°	SAMPLE ID	FECHA MUESTREO	PARAMETRO MUESTRA	pH	T (°C)	RESISTIV. Ωm @ 25°C	H ₂ S mg/L	O ₂ DIS. ppb	CO ₂ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	CO ₃ ⁻ mg/L	Fe ⁺⁺ mg/L	CONDUCTIV. mS/cm @ 25°C
2		30/06/2014	Agua refinaria antiguas	6.64	20.3	85.47	N.D	N.A	< 10	61	0	N.D	0.12
			Agua zona industrial	6.36	20.6	108.70	N.D	N.A	< 10	46	0	N.D	0.09

ND: No Detectado.

NR: No realizado

STD : Sólidos Disueltos Totales

Tabla 17: Pruebas de compatibilidad con diferentes fuentes de agua

FLUIDO DE FRACTURA DELTA FRAC 25 Lbs			
PRUEBAS REALIZADAS	Agua de Zona Industrial	Agua de refinaria antigua	Agua Destilada
SOLUBILIDAD	Todos los aditivos son solubles entre sí, formando una sola fase	Todos los aditivos son solubles entre sí, formando una sola fase	Todos los aditivos son solubles entre sí, formando una sola fase
COMPATIBILIDAD (Fluido de Fractura Roto) T=61.7°C	Observaciones	Observaciones	Observaciones
	Compatible	Compatible	Compatible
	Compatible	Compatible	Compatible
DETERGENCIA (Fluido de Fractura Roto) T=61.7°C	Observaciones	Observaciones	Observaciones
	Buena	Buena	Buena
MOJABILIDAD (Fluido de Fractura Roto)	Observaciones	Observaciones	Observaciones
	Al agua	Al agua	Al agua
TENSIÓN INTERFACIAL T=24°C (Fluido de Fractura Roto)	Observaciones	Observaciones	Observaciones
	4,72	6,78	5,26
VISCOSIDAD (Gel lineal)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (cP)
	12	12	15
ACTIVACIÓN	Tiempo	Tiempo	Tiempo
	16 segundos	16 segundos	18 segundos
	30 segundos	30 segundos	39 segundos
	42 segundos	42 segundos	4 segundos
COMPORTAMIENTO REOLÓGICO	Tiempo de rompimiento	Tiempo de rompimiento	Tiempo de rompimiento
	1:19:11	2:01:16	2:23:51

La Figura 28 presenta el registro fotográfico de las pruebas de compatibilidad y detergencia los resultados fueron completamente satisfactorios.

Figura 28: Registro fotográfico de las pruebas realizadas al fluido Delta Frac 25

REGISTRO FOTOGRÁFICO	
DELTA FRAC 25 lbs AGUA REF.ANTI	DELTA FRAC 25 lbs ZON.IND
COMPATIBILIDAD	
Crudo TIBÚ 294	
Compatible	Compatible
	
DETERGENCIA	
Crudo TIBÚ 294	
Buena	Buena
	

En conclusión, el agua de refinería antigua presenta incompatibilidad con los aditivos del fluido, formando precipitados de polímero que podrían obstruir los poros del propano en la fractura y en la cara de la formación, por lo cual es descartada esta fuente de agua. El agua industrial afecta las propiedades reológicas del fluido de fractura, factor que puede causar confusiones en la interpretación de los resultados. Dado que no existe posibilidad de identificar si los cambios causados en el fluido de fractura, corresponden a la fuente de agua usada en la preparación o pueden ser atribuidos al trazador. Mientras el agua destilada presenta resultados satisfactorios y acordes a los reportados por la compañía de servicios. Por tal motivo se decidió usar el fluido de fractura preparado con agua destilada como blanco para determinar los cambios causados por la adición del trazador.

Compatibilidad de los fluidos de fractura con crudo y agua de formación del Campo Tibú.

El fluido de fractura deberá tener ciertas propiedades deseables para que cumpla con sus funciones de manera adecuada. Dentro de las más importantes están: ser compatible con la formación y sus fluidos, presentar tendencia a mojar las arenas de la formación por agua, ser estable a la temperatura a la que se va utilizar, tener suficiente viscosidad para transportar el apuntalante hasta la profundidad deseada, ser de preparación simple y presentar baja tensión interfacial con los fluidos de la formación para facilitar su remoción después de su utilización durante el proceso de “*flowback*” (retorno de fluidos a superficie). Todos estos parámetros son igualmente importantes, sin embargo empíricamente se ha considerado que la tensión interfacial y el comportamiento reológico (viscosidad a condiciones dinámicas) definen finalmente el fluido técnicamente óptimo, sin dejar de lado que no deben

presentar precipitados, tendencia a formar emulsiones estables con los fluidos de la formación y/o excesivo residuo de polímero al romperse, es decir al perder su viscosidad original.

De acuerdo con lo antes expuesto y los resultados obtenidos al preparar el fluido de fractura con las diferentes fuentes de agua; se decidió preparar el fluido de fractura con agua destilada, como blanco para determinar los cambios causados por la adición de cada uno de los trazadores. Los fluidos fueron preparados de acuerdo al procedimiento descrito en el numeral 6.3.2. El trazador se adicionó a la formulación preparando una solución patrón concentrada, posteriormente se toma el volumen requerido de tal forma que al diluirlo en los 300 ml del fluido quede a la concentración requerida: 10 ppm para la fluoresceína, 10 ppm para la Eosina Y, 5 ppm para el tiocianato y 5 ppm para el rojo de metilo.

En la Figura 29 se observan las imágenes de los fluidos preparados con los diferentes trazadores. Igualmente la

Figura 30 se presenta la metodología de evaluación aplicada a los fluidos de fractura preparados con los trazadores propuestos. Los ensayos experimentales tienen como referencia las normas API RP 39 y API RP 42.

Figura 29: Aspecto del fluido de fractura Delta Frac 25 lbs preparado con trazador

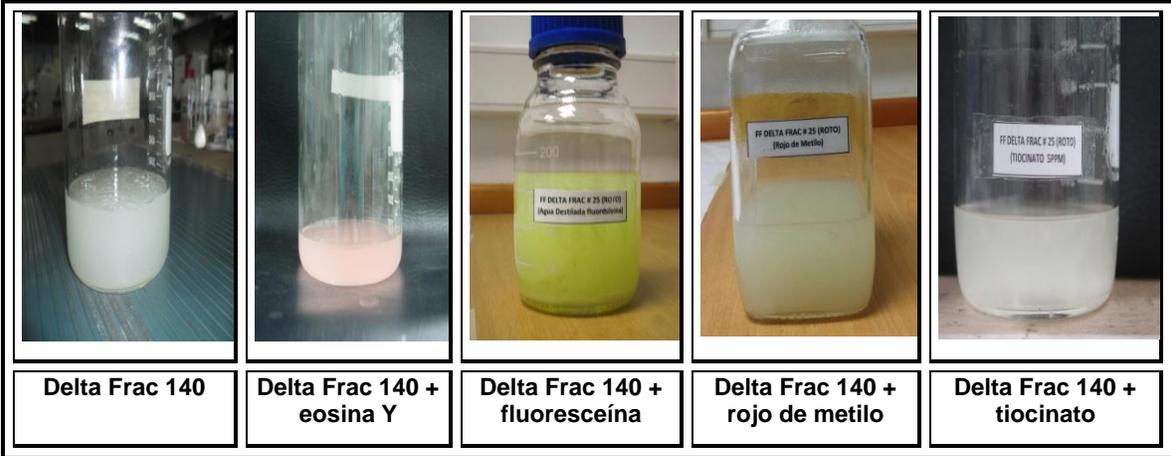
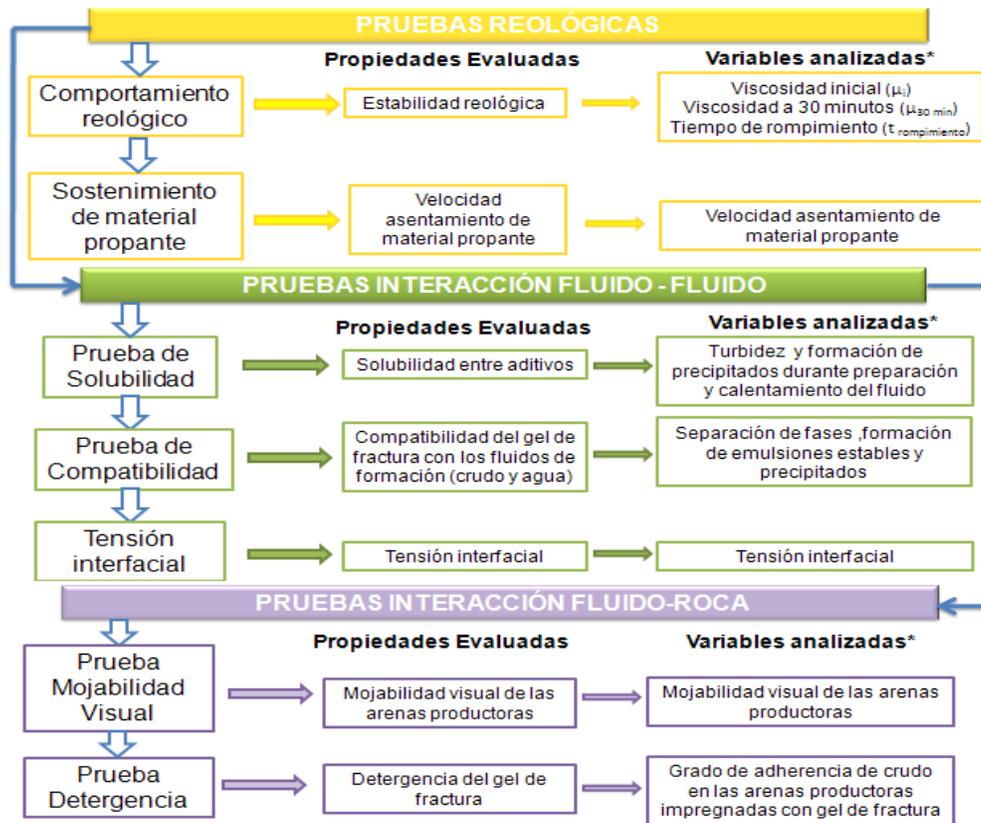


Figura 30. Ensayos para la evaluación de los fluidos de fractura preparados con el trazador.



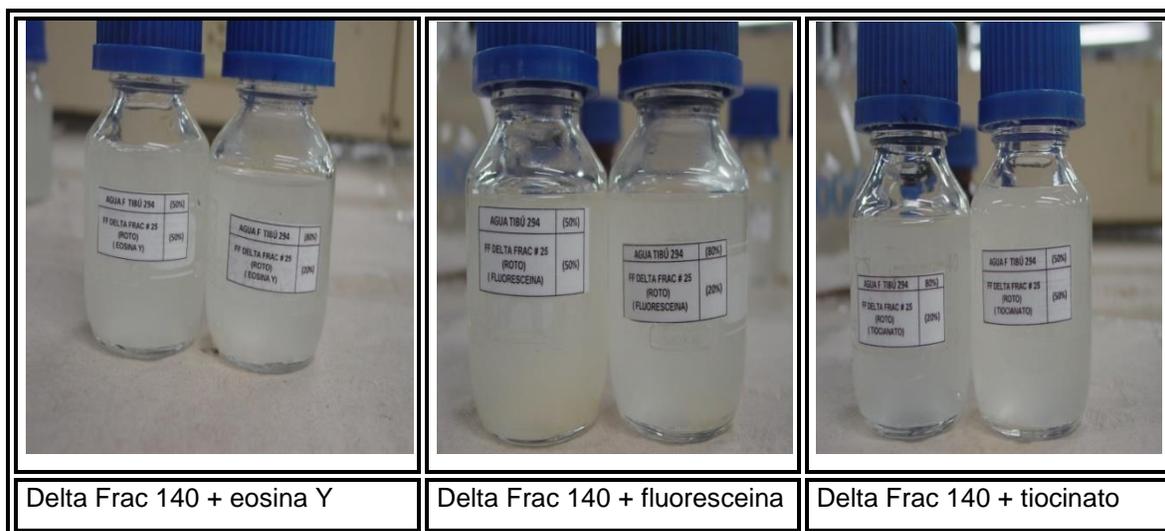
*Las variables analizadas pueden ser cualitativas ó cuantitativas según el tipo de prueba

Fuente: Laboratorio de Química de producción ICP-Ecopetrol.

Los ensayos de compatibilidad entre el fluido de fractura con el crudo del campo Tibú, en las proporciones 50-50 y 80-20 presentó 100% separación de fases, con la interface definida, sin tendencia a formar emulsiones ni precipitados. Mientras los ensayos de compatibilidad con el agua de formación en las proporciones 50-50 y 80-20 no se observaron tendencia a formar emulsiones ni precipitados. En la Figura 31 se observa los resultados de la prueba de compatibilidad del fluido de fractura con el agua de formación del Campo Tibú. Así mismo, Tabla 18 y **Tabla 19** presentan en forma detalla las condiciones y registro fotográfico de los ensayos de compatibilidad realizadas.

En los ensayos de solubilidad, se observa un cambio en el aspecto de la tonalidad del fluido, que se atribuye al color que le da del trazador adicionado. De igual modo, al agregar el trazador junto con los aditivos que hacen parte de la formulación al agua, formaron una sola fase entre sí, sin presencia de turbidez, precipitados, gradientes de densidad visible, nata o sólidos suspendidos.

Figura 31: Compatibilidad del fluido de fractura con el agua de formación.



La Figura 32 y Figura 33 muestra los resultados de los ensayos de la adsorción del trazador en la fase oleosa. Los Experimentos se realizaron entre el fluido de fractura con el crudo del Campo Tibú y el fluido de fractura roto dosificado con los trazadores, en las proporciones 50-50 y 80-20. Los resultados de los ensayos se observa una disminución de la concentración entre el 2% y 4% para los diferentes trazadores. Sin embargo, esta reducción puede atribuirse a la de degradación fotocatalítica de los trazadores o incluso a la incertidumbre de los ensayos; por ende se puede concluir que los trazadores evaluados no son adsorbidos en la fase oleosa.

Figura 32: Registro fotográfico ensayos de la pérdida del trazador en fase oleosa.

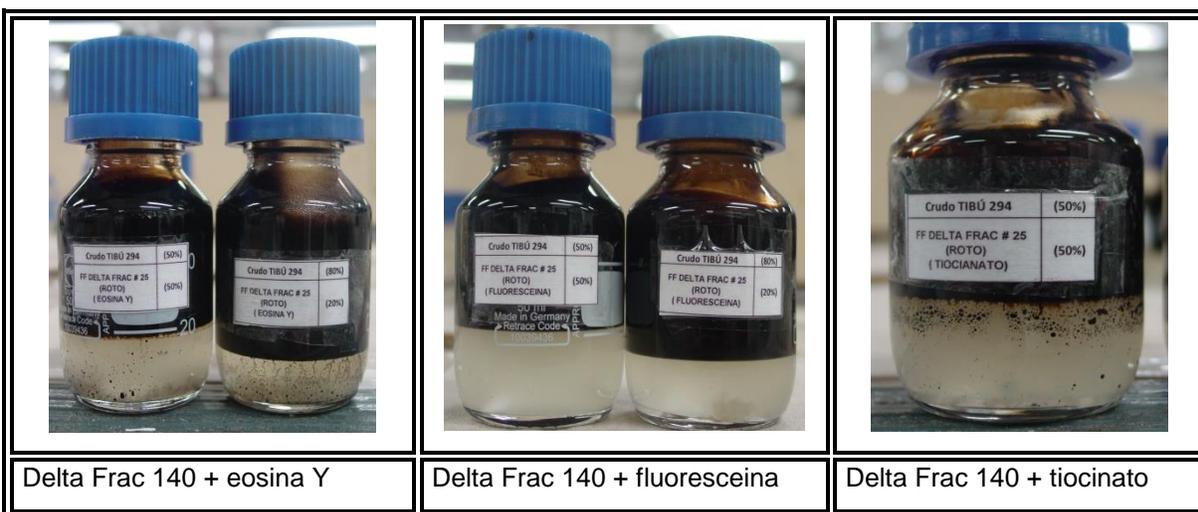
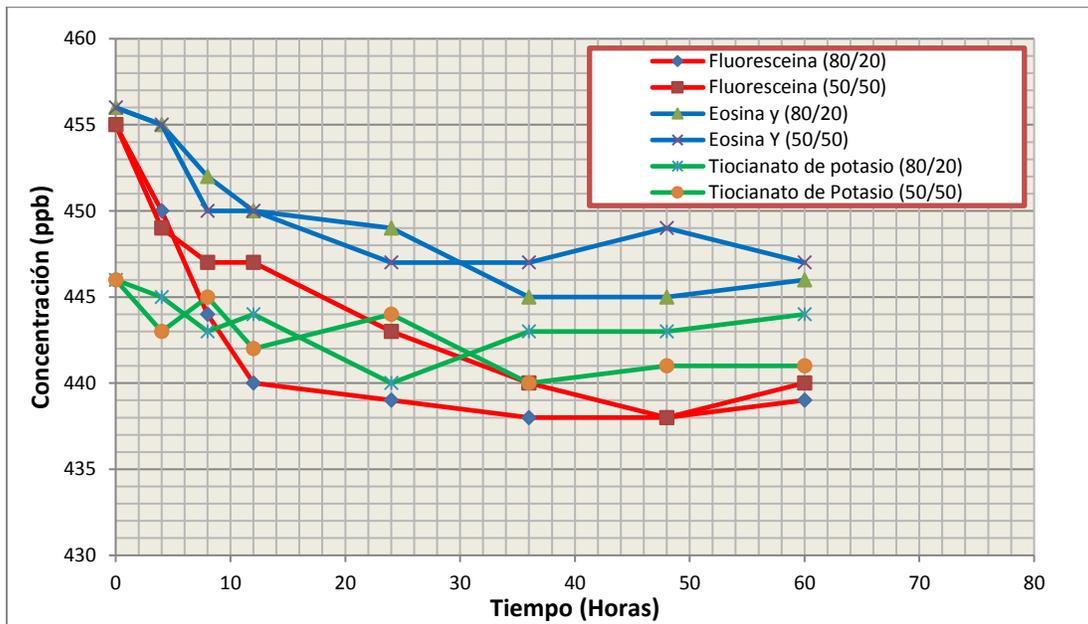


Figura 33: Evaluación de la pérdida del trazador en fase oleosa.



La mojabilidad visual en todos los ensayos realizados del fluido de fractura fue al agua y la detergencia buena como se observa en la Tabla 19

Figura 34 Mojabilidad visual al agua del fluido de fractura con fluoresceina. a. Dispersión en fase acuosa. b. Aglomeración en fase aceitosa (varsol).

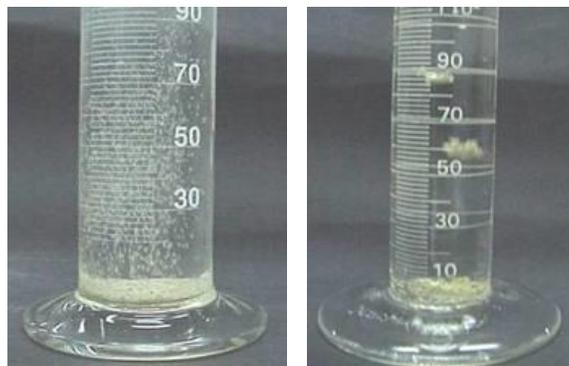
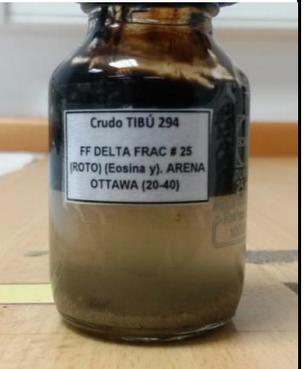


Tabla 18: Resultados Ensayos de compatibilidad fluido de fractura + trazador

Producto	Descripción	Unidad	Delta Frac- 140	Delta Frac 140 + Fluoresceína	Delta Frac 140 + Eosina y	Delta Frac 140 + Tiocinato	Delta Frac 140 + Rojo de Metilo
			Concentración	Concentración	Concentración	Concentración	Concentración
PRUEBAS REALIZADAS							
COMPORTAMIENTO REOLÓGICO	Condiciones de Prueba		Tiempo de rompimiento	Tiempo de rompimiento	Tiempo de rompimiento	Tiempo de rompimiento	Tiempo de rompimiento
	Temperatura= 143 °F Presión= 500 psi		1:59.26	2:06:31	1:46:55	1:53:50	> 3:00
COMPATIBILIDAD (Fluido de Fractura Roto) T=61.7°C	Fluido	Relación (%)	observaciones	Observaciones	Observaciones	observaciones	observaciones
	Crudo Tibú 294	50-50	Compatible	Compatible	Compatible	Compatible	Compatible
		80-20	Compatible	Compatible	Compatible	Compatible	Compatible
DETERGENCIA (Fluido de Fractura Roto) T=61.7°C	Fluido	ARENA	observaciones	Observaciones	Observaciones	observaciones	observaciones
	Crudo Tibú 294	Ottawa (20- 40)	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
MOJABILIDAD (Fluido de Fractura Roto) T=61.7°C	ARENA		observaciones	observaciones	observaciones	observaciones	observaciones
	Ottawa	(20- 40)	Al agua	Al agua	Al agua	Al agua	Al agua
TENSIÓN INTERFACIAL (Fluido de Fractura Roto) T=24°C	Fluido		observaciones	observaciones	observaciones	observaciones	observaciones
	Crudo Tibú 294		5,260	5,115	4,612	5,315	5,232
VISCOSIDAD (gel lineal)	Condiciones de Prueba		Viscosidad (cP)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (cP)	Viscosidad (cP)
	300 RPM / T=ambiente		15	15	15	15	15
VISCOSIDAD (gel lineal)	Acción		Tiempo	Tiempo	Tiempo	Tiempo	Tiempo
	Cierre de Vortice		18 Segundos	16 Segundos	14 Segundos	16 Segundos	16 Segundos
	Formación de Corona		39 Segundos	19 Segundos	21 Segundos	18 Segundos	19 Segundos
	Formación de Lengua		3:59 Minutos	4: 40 Minutos	4: 04 Minutos	4: 10 Minutos	4: 30 Minutos

Tabla 19: Registro fotográfico de los ensayos de compatibilidad del fluido de fractura preparado con trazador

REGISTRO FOTOGRÁFICO				
<i>DELTA FRAC 25 lbs</i>	<i>DELTA FRAC 25 lbs + FLUORESCENA</i>	<i>DELTA FRAC 25 lbs + EOSINA Y</i>	<i>DELTA FRAC 25 lbs + TIOGINATO</i>	<i>DELTA FRAC 25 lbs + ROJO DE METILO</i>
<i>COMPATIBILIDAD</i>	<i>COMPATIBILIDAD</i>	<i>COMPATIBILIDAD</i>	<i>COMPATIBILIDAD</i>	<i>COMPATIBILIDAD</i>
<i>Crudo TIBÚ 294</i>	<i>Crudo TIBÚ 294</i>	<i>Crudo TIBÚ 294</i>	<i>Crudo TIBÚ 294</i>	<i>Crudo TIBÚ 294</i>
				
COMPATIBLE	COMPATIBLE	COMPATIBLE	COMPATIBLE	COMPATIBLE
<i>DETERGENCIA</i>	<i>DETERGENCIA</i>	<i>DETERGENCIA</i>	<i>DETERGENCIA</i>	<i>DETERGENCIA</i>
<i>Crudo TIBÚ 294</i>	<i>Crudo TIBÚ 294</i>	<i>Crudo TIBÚ 294</i>	<i>Crudo TIBÚ 294</i>	<i>Crudo TIBÚ 294</i>
				
COMPATIBLE	COMPATIBLE	COMPATIBLE	COMPATIBLE	COMPATIBLE

El comportamiento de la tensión interfacial se evaluó entre el fluido de fractura con el crudo del pozo Tibú 294. La tensión interfacial es fundamental cuando en la última etapa del fracturamiento hidráulico, se debe retornar a superficie el fluido de fractura que debió haber perdido su viscosidad liberando el espacio poroso que ocupa.

Los valores de tensión interfacial obtenidos al adicionar el trazador al fluido de fractura, se encontraron en el orden de 4-6 dinas/cm. El cambio más evidente con respecto al fluido blanco, se presentó en el fluido preparado con eosina Y; el cual paso de 5.2 dinas/cm que corresponde al valor de tensión del fluido base (Delta Fract 140) a 4.8 dinas/cm para el fluido preparado con el trazador. Sin embargo, este cambio no afecta las propiedades del fluido, ya que para movilizar el fluido de fractura roto se requiere que la tensión interfacial entre el fluido de fractura y el fluido de formación sea lo más baja posible, con el fin de hacer la recuperación del fluido de fractura más efectiva y causar el menor daño a la formación.

De acuerdo con los resultados de las pruebas de compatibilidad, no se observa alteraciones considerables en las propiedades del fluido de fractura con respeto al fluido tomado como referencia.

Tabla 20: Resultados ensayos de tensión interfacial.

PRUEBA TENSION INTERFACIAL:							TEMPERATURA DE PRUEBA (°C)			62	
FLUIDO – 1				(FLUIDO DE FRACTURA-ROTO + TRAZADOR)			Tension interfacial -				
ITEM	DENSIDAD		DENSIDAD CORREGIDA (Temperatura de prueba)	ITEM	DENSIDAD		DENSIDAD CORREGIDA (Temperatura de prueba)	DELTA DE DENSIDAD	RPM	DIAMETRO (mm)	TENSION INTERFACIAL (Dinas /cm)
	medida (g/cm3)	Temp. (°C)			medida (g/cm3)	Temp. (°C)					
CRUDO TIBÚ 294	0,8681	24	0,8673	Delta Frac 25 lbs	0,9953	23,3	0,9943	0,1271	7200	1,770	5,2
				Delta Frac 25 lbs fluoresceina	0,9939	24,4	0,9930	0,1257	7200	1,760	5,1
				Delta Frac 25 lbs Eosina y	0,9918	23,2	0,9908	0,1236	7200	1,735	4,8
				Delta Frac 25 lbs Tiocinato	0,9924	22,8	0,9914	0,1242	7200	1,790	5,3
				Delta Frac 25 lbs Rojo de Metilo	0,9925	23,5	0,9915	0,1243	7200	1,780	5,2

Resultados ensayos reológicos

Los fluidos de fractura deben alcanzar unas condiciones óptimas de viscosidad inicial, las cuales garantizan la generación de fracturas en la formación, aseguran la propagación de las fracturas y el transporte del material propante. Igualmente, una vez que se terminó el bombeo y que la fractura se ha cerrado sobre el agente de sostén se requiere que el fluido de fractura pierda su viscosidad retornando a la superficie para que quede la menor cantidad posible de residuo en la zona fracturada. Esa es una de las propiedades más difíciles de conseguir.

El comportamiento antes descrito se evalúa mediante ensayos, con el fin de confirmar que estos perfiles reológicos no sean modificados por la adición de los trazadores. Los ensayos se iniciaron con el fluido de fractura tomado como referencia (Delta frac 140), el cual presenta una viscosidad del gel lineal de 15 cP, lo que refleja que el polímero se hidrató correctamente. La viscosidad inicial del fluido fue de 1365,95 cP aproximadamente y disminuyó hasta un valor de 700 cP durante los primeros 5 minutos. Con el transcurso del tiempo esta viscosidad disminuyó progresivamente hasta llegar a viscosidad de rompimiento (100 cP), en cerca de dos horas. Comportamientos similares presentaron los fluidos preparados con los trazadores, a excepción del fluido preparado con rojo de metilo. (Ver Tabla 21.)

Tabla 21: Viscosidad y tiempo de rompimiento de fluidos con trazador.

COMPORTAMIENTO REOLOGICO					
Item \ trazador	Delta frac	Fluoresceina	Eosina y	Tiocinato	Rojo de metilo
μ i	1365,95	1270,75	1027,35	1324,34	1182,4
T. rompimiento	1:59:26	1:52:31	1:46:55	1:53:50	>3:00

Las figuras 35 a 39 presenta el comportamiento reológico del fluido de fractura preparado con cada uno de los trazadores, En las gráficas se observa que:

- La viscosidad inicial en todos los fluidos es alta, pero presenta una caída vertiginosa hasta un valor aproximado de 700 cP durante los primeros 5 minutos. Comportamiento que es reflejado también por el fluido base (blanco)

- La formulaciones alcanzan la viscosidad de 100 cP 100 s^{-1} en un tiempo cercano a las dos horas. Registrando una tendencia similar al fluido base.
- Los fluidos preparados con fluoresceína y tiocianato presentan un comportamiento reológico más cercano al fluido base (fluido sin trazador); como se observa en la Figura 35. Esto se ve reflejado en un tiempo de rompimiento similar. (ver Tabla 21)
- La viscosidad del fluido de fractura que fue preparado adicionando rojo de metilo como trazador, disminuyo de forma lenta y progresiva, pero siempre se mantuvo por encima de los valores obtenidos con los otros fluidos. Después de 3 horas, tiempo máximo esperado en esta evaluación, la viscosidad permaneció por encima de 100 cP, es decir, “no rompió”; esto se interpreta como un rompimiento deficiente del fluido. Por esta razón se considera que no cumple con los criterios y es descartado.
- A la formulación preparada con eosina Y como trazador, al contrario del comportamiento mostrado por el fluido con rojo de metilo, su viscosidad se mantuvo por debajo de la del fluido de fractura base durante las tres horas de ensayo; pero presentó un tiempo de rompimiento de 1:47 horas, que es menor al fluido base (2 horas). Sin embargo, este cambio no causa que se descarte el trazador.

Figura 35: Comparación perfil reológico de los fluidos de fractura

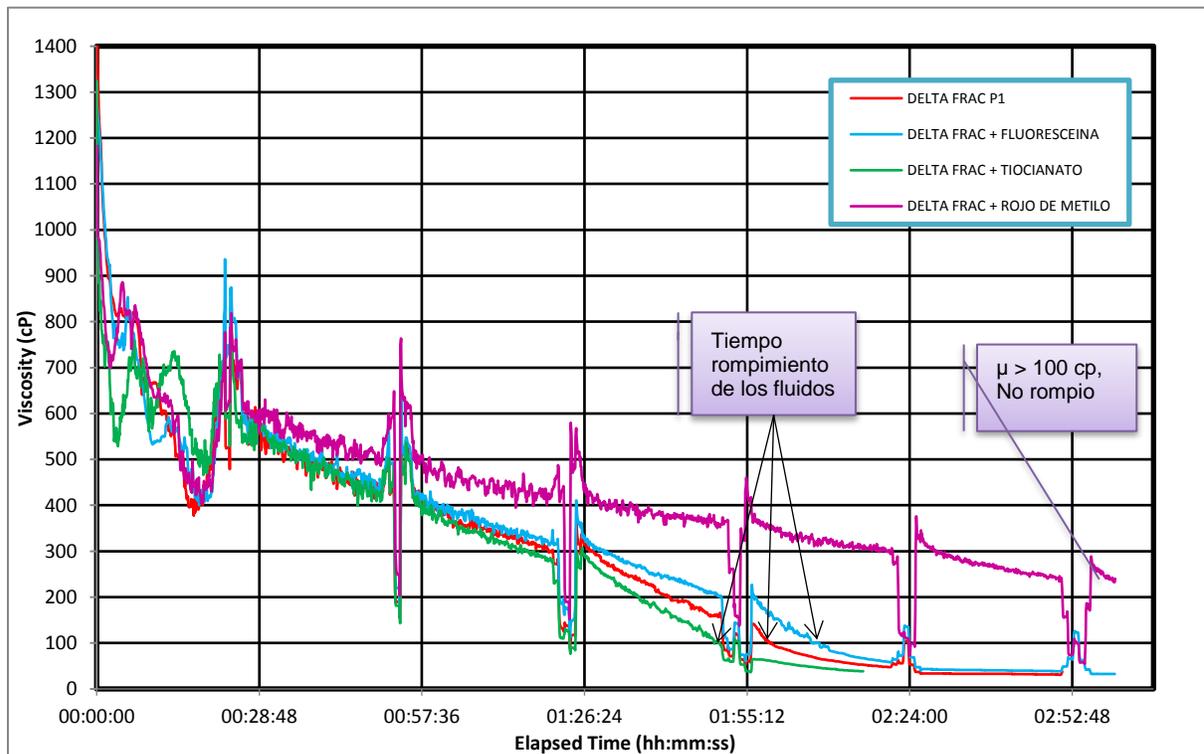


Figura 36: Perfil reológico del fluido de fractura preparado con fluoresceína

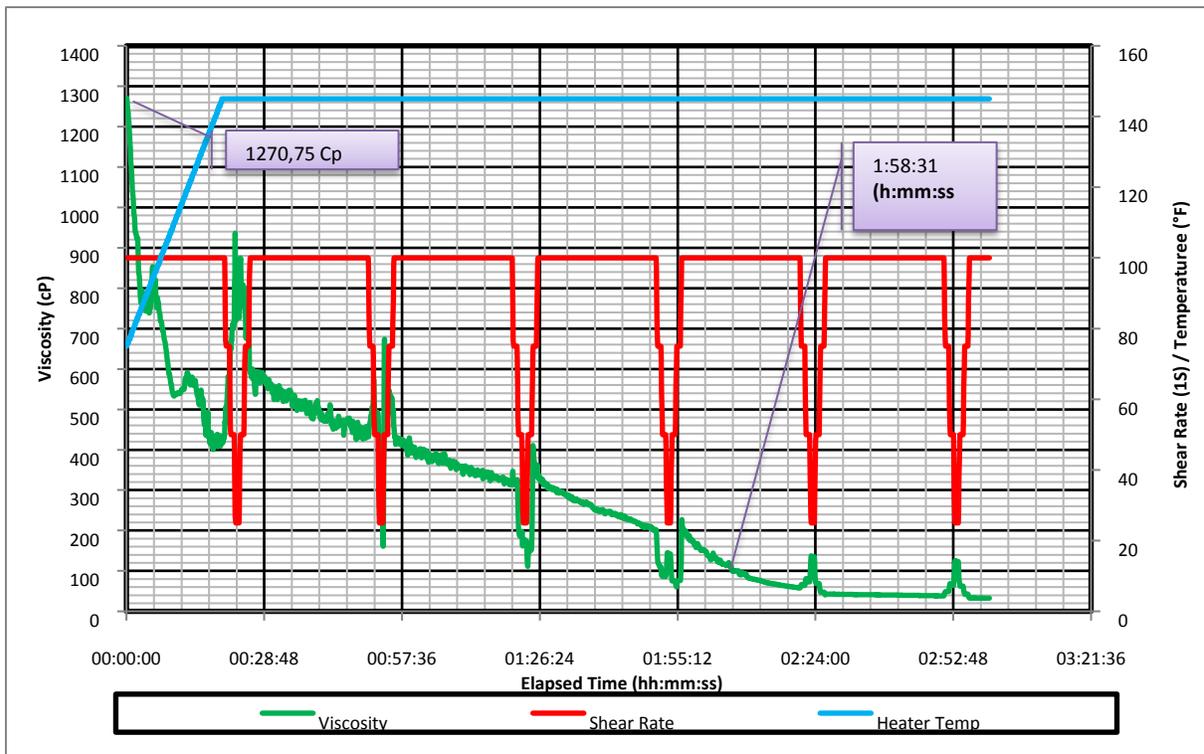


Figura 37: Perfil reológico del fluido de fractura preparado con Eosina

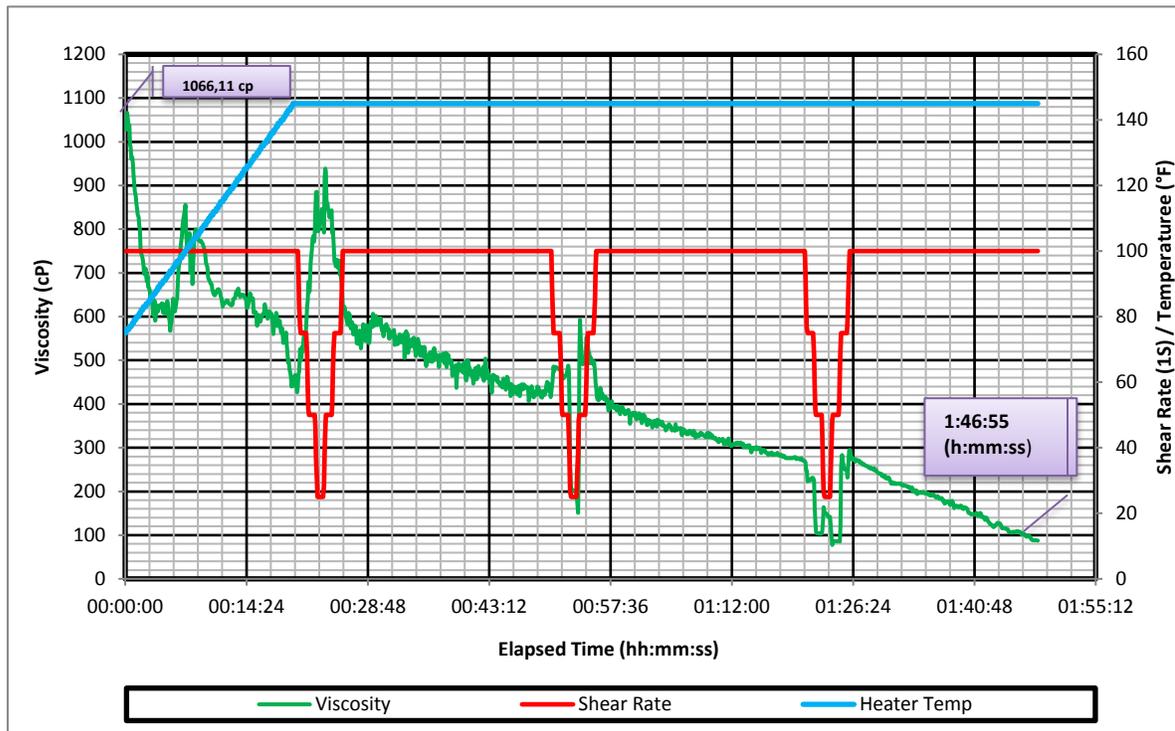


Figura 38: Perfil reológico del fluido de fractura preparado con Tiocinato

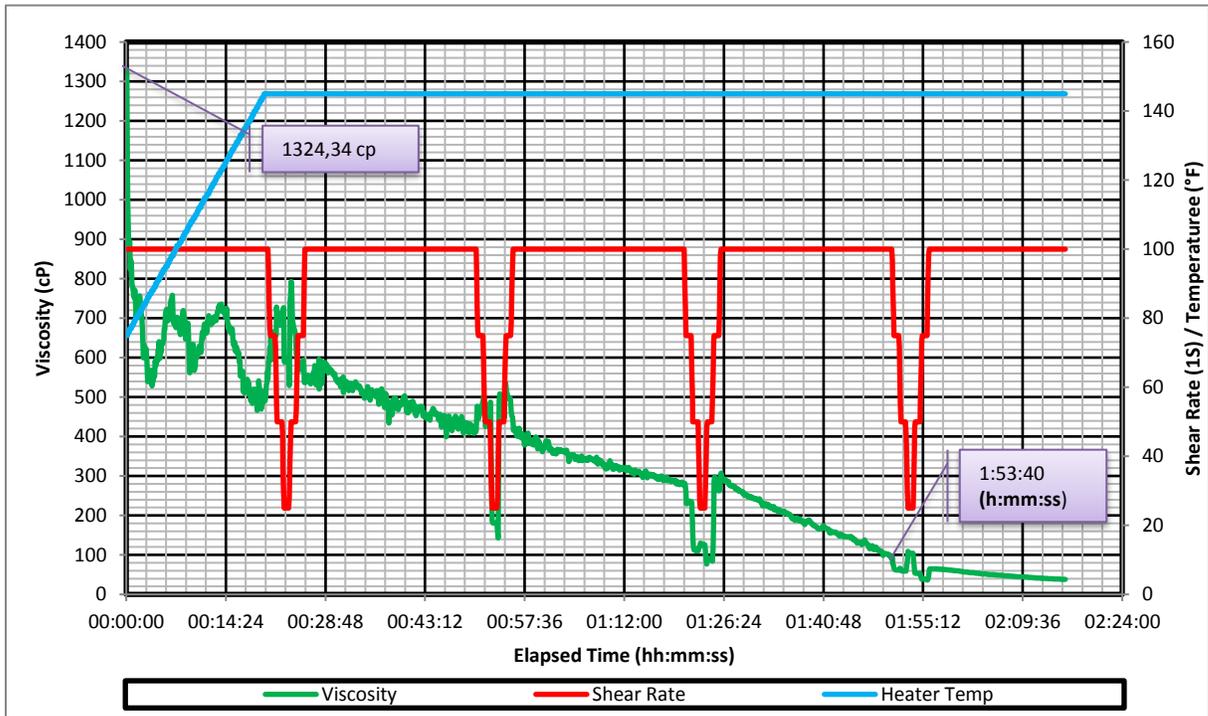
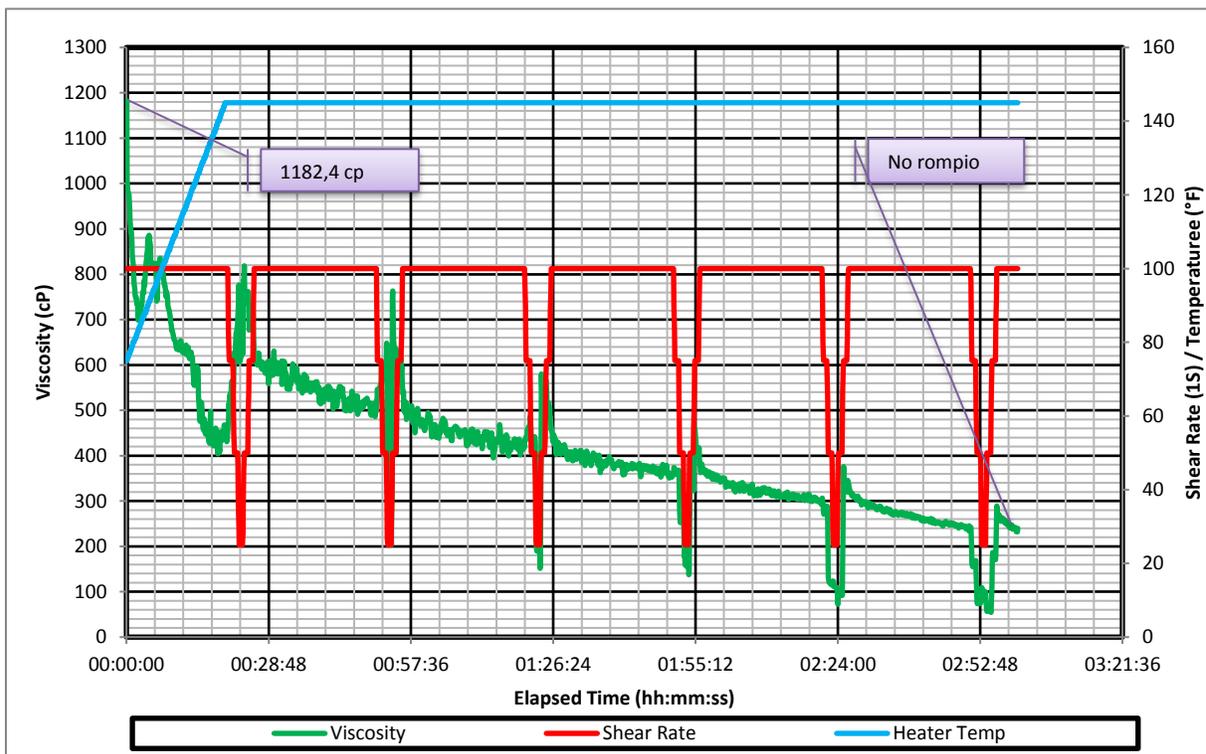


Figura 39: Perfil reológico del fluido de fractura preparado con Rojo de Metilo



Finalmente, de los 4 trazadores evaluados en esta etapa, tres de ellos no presentaron modificaciones representativas en las propiedades del fluido de fractura. Estos tres trazadores fueron seleccionados para continuar con la siguiente fase de experimentación. En el caso del rojo de metilo, los ensayos reológicos no presentaron resultados satisfactorios; el fluido no disminuye su viscosidad por debajo de los 100 cP, es decir “no rompe”. Esta condición sumada a su alto nivel de adsorción (mayor al 5%), son suficientes para descartar esta sustancia como trazador.

Resultados cuantificación de los trazadores en el fluido de fractura

En este punto se ha determinado los métodos de detección y cuantificación para las sustancias seleccionadas en soluciones acuosas, se confirmó su linealidad, igualmente se han desarrollado ensayos de adsorción y compatibilidad de los trazadores con los fluidos de fractura y de la formación. Estos ensayos permitieron seleccionar tres sustancias: fluoresceína, eosina Y, tiocinato de potasio que superaron los ensayos satisfactoriamente. Sin embargo, es necesario determinar la cuantificación de los trazadores en el fluido de fractura, para ello se realizó ensayo con los tres trazadores controlando estrictamente factores que pueden modificar la lectura en la absorbancia y producir un error en la respuesta, tales como:

- ✓ El tiempo de rompimiento del fluido de fractura (se debe garantizar que el fluido de fractura este totalmente roto, evitando que adquiera una mayor viscosidad con el paso del tiempo a medida que alcance la temperatura ambiente, afectando la medida en la absorción del trazador.)
- ✓ El agua usada para la preparación del fluido de fractura (puede contener iones que reaccionen con el fluido o interfieran en la medida de la adsorbancia.)
- ✓ El pH de solución fluido de fractura (se ha observado que la absorbancia de la fluoresceína se ve fuertemente afectada por el pH).
- ✓ La temperatura del fluido de fractura (Los valores obtenidos en la absorbancia se ven afectados por la temperatura de la solución.)
- ✓ La concentración de trazador usado.

El modelo de línea recta que relaciona la absorbancia con la concentración del trazador, se realizó usando el fluido de fractura *Delta Frac 140*, después se someterlo al proceso rompimiento estático durante 60 horas, a temperatura del yacimiento y presión ambiente; duplicando la cantidad de rompedor descrita en la

Tabla 10; para garantizar el rompimiento completo del fluido. La curvas se realizaron una vez el fluido alcanzó la temperatura ambiente, a un pH de 6.3/22.2°C.

Figura 40: Curva Absorbancia de Fluoresceína en fluido de fractura

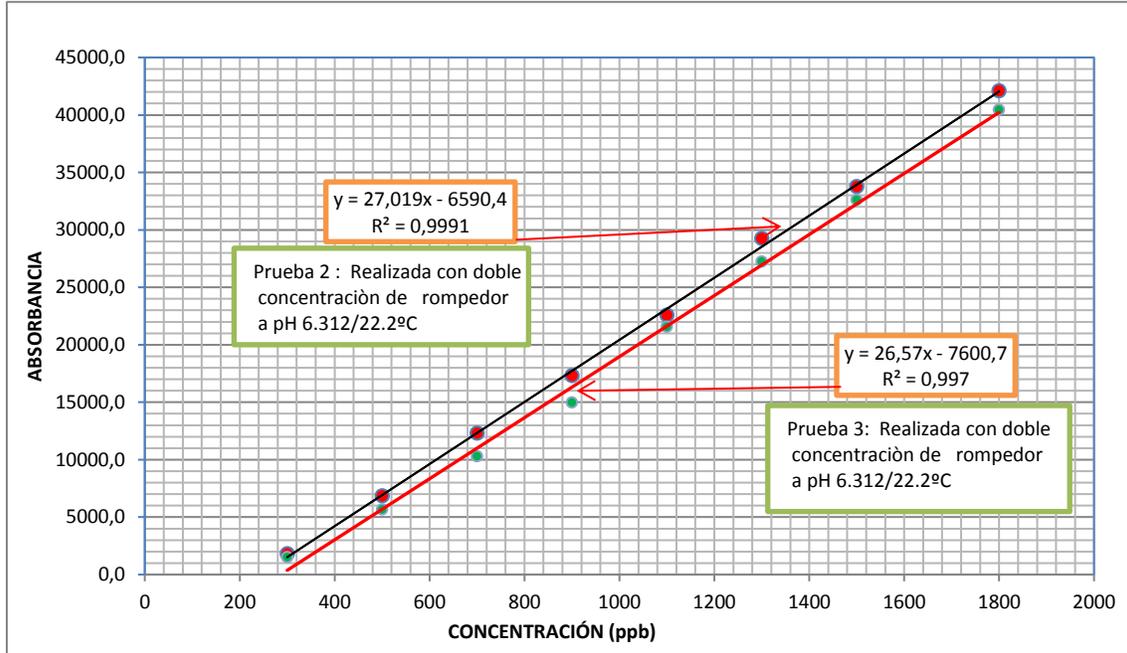


Figura 41: Curva Absorbancia de Eosina Y en fluido de fractura

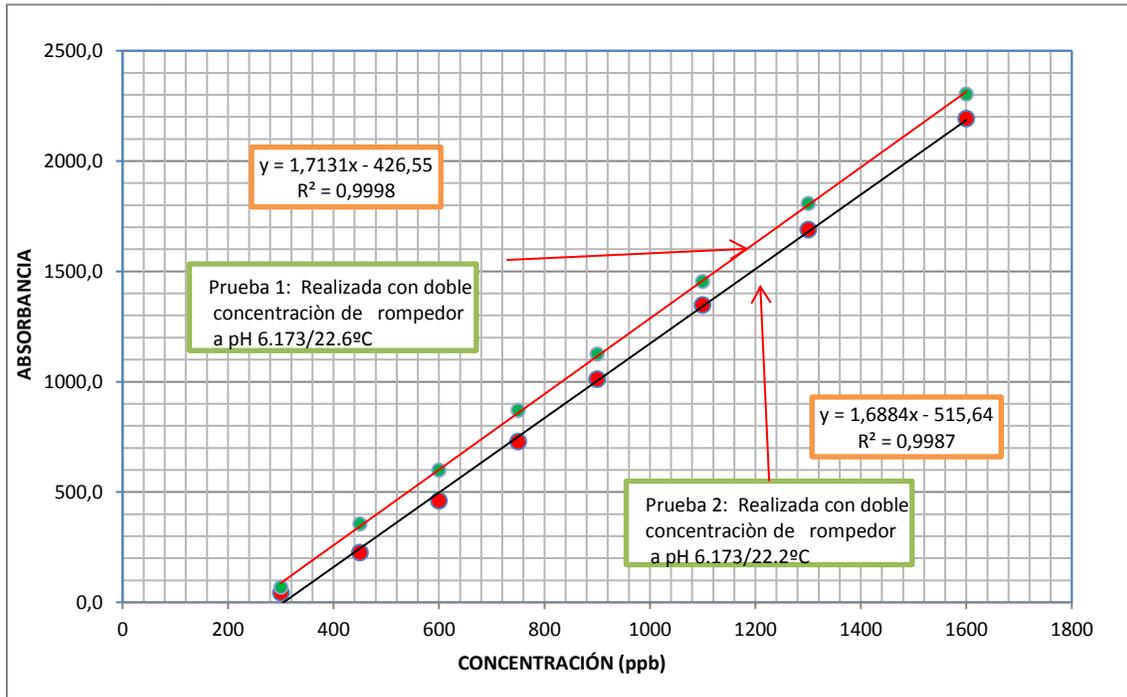
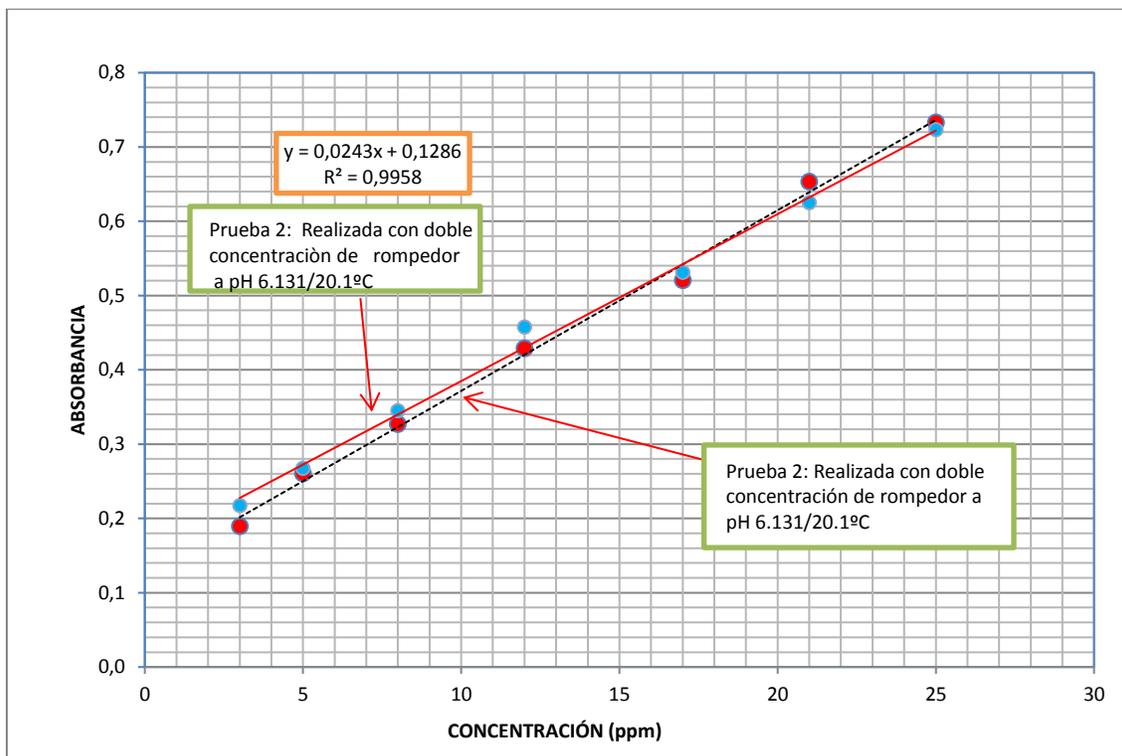


Figura 42: Curva absorbancia de tiocianato de potasio en fluido de fractura.



Como se observa claramente en la figuras 40 - 42 se obtuvieron curvas que se ajustan al modelo lineal para la fluoresceína, tiocianato y eosina Y. Los modelos son lineales para el rango establecido, con un coeficiente de variación cercano al 0,99 lo cual muestra una fuerte relación entre la absorbancia y concentración del trazador en el fluido de fractura

RESULTADOS DESPLAZAMIENTO EN MEDIOS POROSOS Y EVALUCION DE LOS EFLUENTES

Con el objetivo de evaluar la reducción de la conductividad de las fracturas causadas por la retención del fluido de fractura, usando los trazadores químicos seleccionados hasta esta etapa, se realizaron tres ensayos de desplazamiento en medios porosos. Para ello, se preparó muestras de fluido fractura Delta frac 140 dosificado con uno o dos trazadores seleccionados como se describe en la

Tabla 22.

Tabla 22: Ensayo de desplazamientos en medio poroso.

# de Prueba (Berea)	Trazador	Concentración Trazador (ppm)	Diámetro Berea (cm)	Longitud Berea (cm)	Longitud de la fractura (cm)	Ancho de la fractura (cm)	Volumen poroso Berea (cm ³)	Permeabilidad absoluta Berea (mD)
1	FLU	4,5	3,81	9,6	4,8	0,3	23,3	65,55
2	FLU/TIO	4,5/50	3,81	9,6	4,8	0,3	19,9	51,63
3	EOS/TIO	4,5/50	3,81	9,6	4,8	0,3	23,3	56,41

Los medios porosos fueron preparados utilizando bereas de 9,6 centímetros de longitud, 3,8 cm de diámetro. La Figura 43 muestra los medios porosos utilizados. Se simuló fracturas abriendo una hendidura vertical de 0,3 cm de espesor con longitud de 4,8 cm, correspondiente a la mitad de la longitud total de la muestra de la berea utilizada, (ver

Figura 44: Preparación de los medios porosos). La hendidura ó fractura se rellenó con propante denominado *Brady Sand 16/30*, que corresponde al propante a utilizar en la campaña de fracturamiento para el campo Tibú.

Figura 43: Medios porosos utilizados en las evaluaciones de *flowback* del polímero del fluido de fractura.

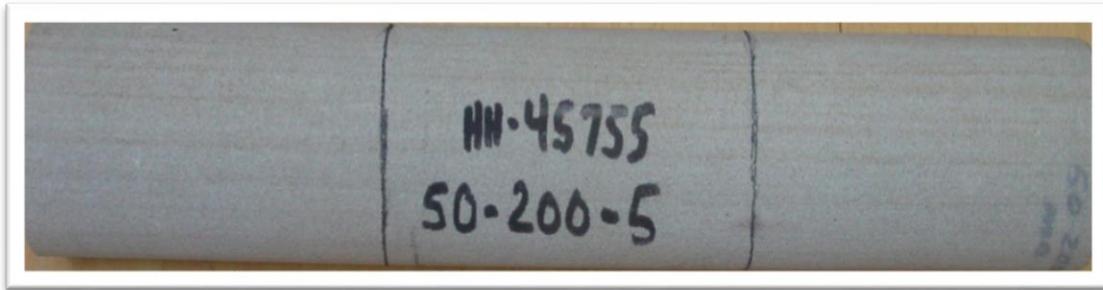
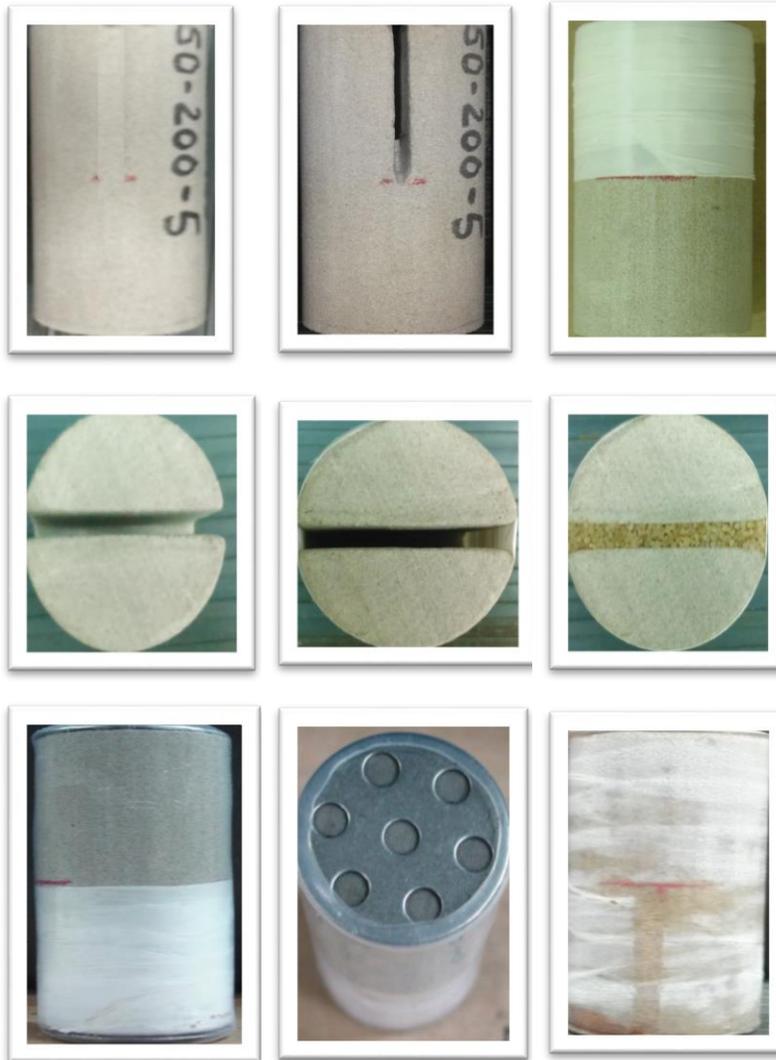


Figura 44: Preparación de los medios porosos.



Mediante desplazamiento de salmuera de KCl al 2% p/v, en sentido de producción (SP) (Q : 1mL/min) se determinó la permeabilidad absoluta de cada una de las muestras de las bereas con la fractura creada y empacada con el apuntalante. Se obtuvieron permeabilidades absolutas de 66,55, 51,63 y 56,41 mD respectivamente (ver

Tabla 22).

Se inyectaron 3 volúmenes porosos (VP) del fluido de fractura armado y dosificado con uno o dos trazadores, en el sentido de inyección (SI) de la brecha. Se dio un tiempo de cierre de 2 horas después de la inyección del fluido de fractura para garantizar rompimiento parcial del fluido de fractura y crear daño en la brecha fracturada. Posteriormente, se desplazó salmuera de KCl al 2% p/v (SP, Q: 1mL/min) hasta obtener estabilidad del diferencial de presión durante 10 volúmenes porosos continuos como mínimo y se determinó el retorno de permeabilidad. La Figura 45 muestra el fluido de fractura armado y roto utilizado en los ensayos de desplazamiento a través de los medios porosos.

Figura 45: Fluido de fractura armado (Izquierda) y roto (derecha)



Posteriormente, se inyectó un tratamiento pos – fracturamiento (pos–frac) para degradar y facilitar la recuperación del polímero del fluido de fractura retenido en el medio poroso e incrementar el retorno de permeabilidad. El polímero recuperado fue cuantificado para confirmar los resultados obtenidos en el cálculo del *flowback* realizados con los trazadores y por medio del polímero durante el los desplazamientos con KCl.

Los retornos de los fluidos de fractura desplazados a través de la brecha fueron colectados y rotulados en fracciones consecutivas en una serie de tubos de ensayo graduados (ver figura 46). El volumen recolectado en cada fracción fue de 0.5 VP. Durante la recuperación con salmuera de KCl y posterior tratamiento Pos-Fractura, los retornos colectados fueron utilizados para determinar la concentración de los trazadores y de goma guar (polímero) cada volumen poroso. La masa de cada trazador y el polímero recuperado, junto con el volumen total de los efluentes

retornados (“flowback”) se utilizaron para calcular la eficiencia de recuperación del fluido de fractura empleando los principios de balance de masas. (Ver anexo E)

$$\boxed{\text{W de trazador retenido en el core}} = \boxed{\text{W de trazador desplazado}} - \boxed{\text{W de trazador que pasó el core}} - \boxed{\text{W de trazador desplazado por by-pass}} - \boxed{\text{W de trazador desplazado por KCl}}$$

Figura 46: fluido de fractura inyectado y retornos de los ensayos en condiciones Dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - Trazador Fluoresceína



Fluido de fractura inyectado



Retorno del fluido de fractura

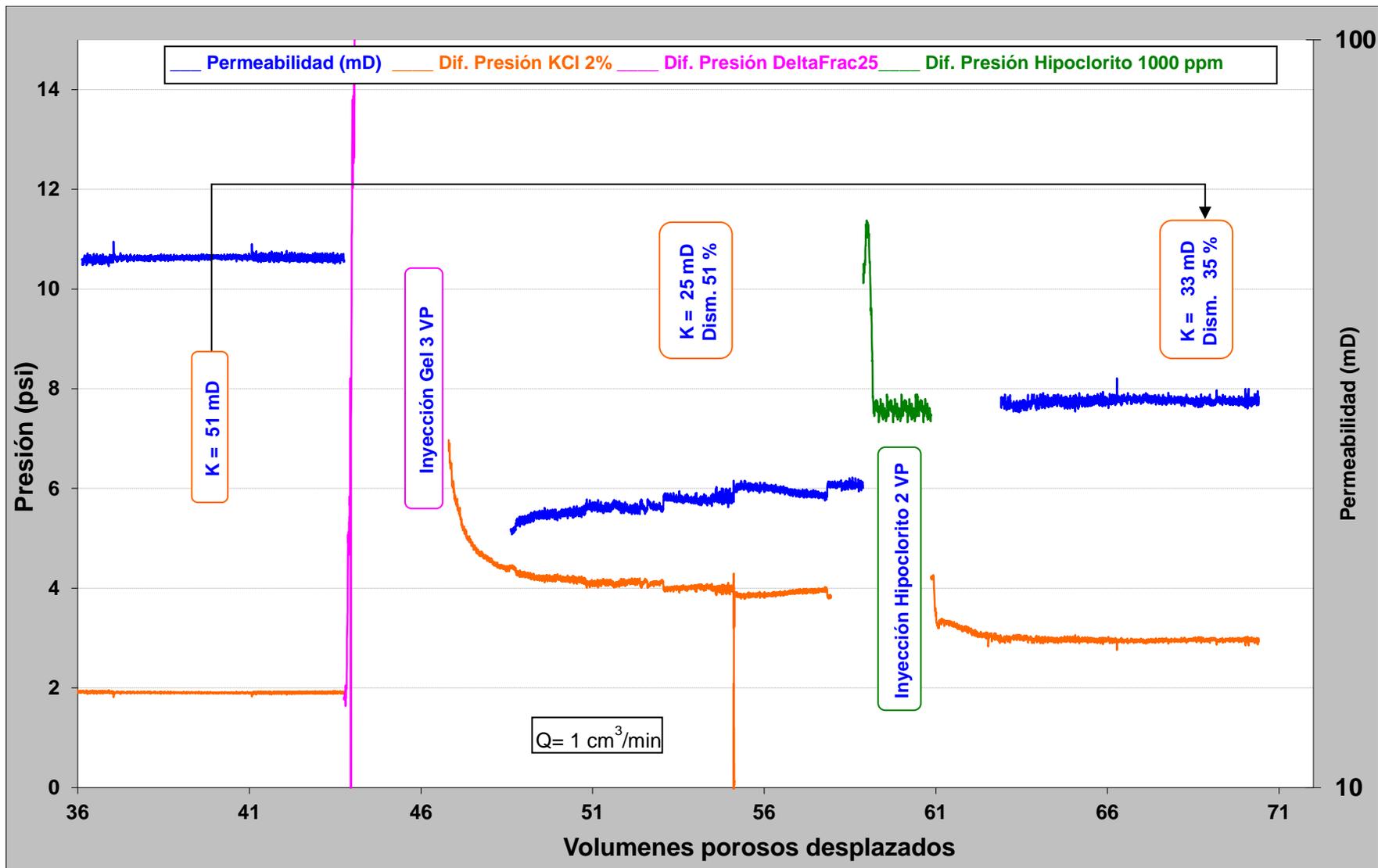


Muestras de los Retornos Fluido Delta Frac 25 más Trazador (Fluoresceína)

En la Figura 47 se puede apreciar los resultados obtenidos de la inyección del fluido de fractura preparado con fluoresceína y tiocianato de potasio a través de la muestra de berea y posterior desplazamiento con salmuera de KCl (SP). Este desplazamiento produjo una recuperación del 62,21% del polímero total inyectado, el fluido retenido causó una disminución de la permeabilidad inicial del 51%.

Igualmente los trazadores respondieron satisfactoriamente durante el transcurso del ensayo y posterior análisis de los efluentes.

Figura 47: Evaluación en condiciones Dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - Trazador Fluoresceina + Tiocianato Berea # 1



La Tabla 23 presenta el porcentaje de los trazadores (fluoresceína – tiocianato de potasio) y polímero recuperado en los retornos después de la inyección y desplazamiento del fluido de fractura, posterior al tiempo de cierre. Igualmente se presenta el porcentaje de polímero recuperado inmediatamente después de la aplicación del tratamiento pos frac, los cambios en la permeabilidad, así como los respectivos valores de permeabilidad retenida (espacio poroso libre de polímero).

Tabla 23: Porcentaje recuperado de los trazadores y polímero del fluido de fractura en los efluentes de la berea 1.

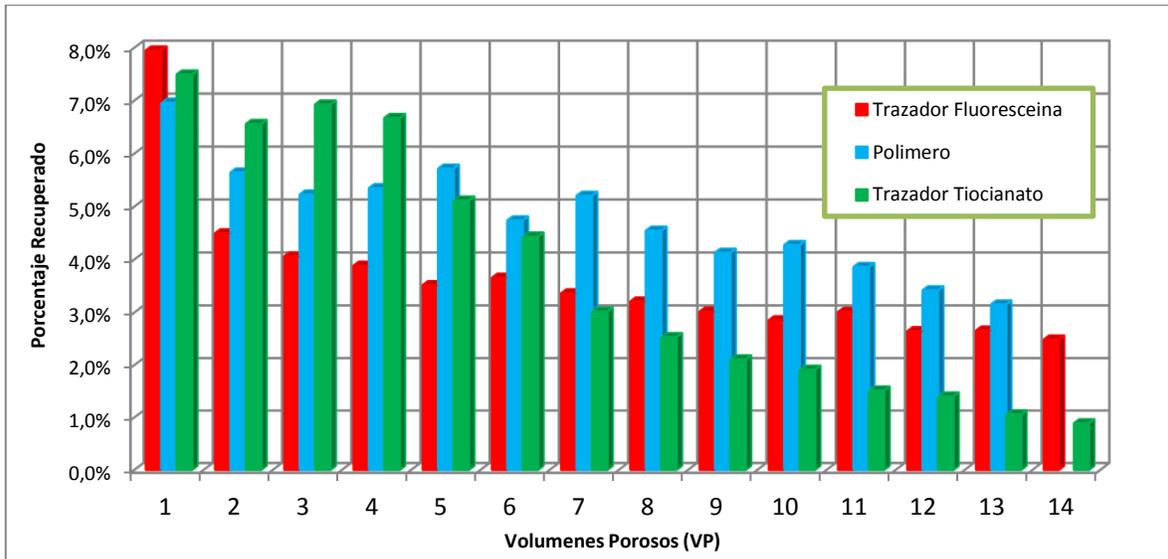
	BEREA 1: FLOURESCENCIA/TIOCIANATO				
	% DE POLIMERO RECUPERADO	% DE FLUORESCENCIA RECUPERADO	% DE TIOCIANATO RECUPERADO	% k RETENIDA	% CAMBIO DE LA k
RETORNOS FLUIDOS DE FRACTURA	62,21%	50,79%	51,63%	49,02%	-51%
APLICACIÓN DE LOS TTO POS- FRAC	15,04%			64,71%	35%
TOTAL	77,25%				

En esta tabla se puede observar que la recuperación en los efluentes, del fluido de fractura por desplazamiento de salmuera de KCl (SP) fue alrededor del 62,2% del total inyectado. Calculado mediante el polímero recuperado. El polímero sobrante fue retenido en el medio poroso y esto produjo la disminución en la permeabilidad de los diferentes sistemas. El tratamiento pos frac se empleó con el fin de evidenciar las cantidades de polímero retenido y su influencia en los posteriores valores de permeabilidad. De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de degradación del polímero. El tiempo de cierre óptimo para la degradación del polímero, después de la aplicación del tratamiento pos frac, fue de 2 horas.

La aplicación del tratamiento pos frac produjo la recuperación del 15% del total del polímero inyectado, equivalente al 39,8% del polímero retenido en el sistema poroso. Esta recuperación del polímero causó incremento en la permeabilidad retenida hasta obtener el valor de 64,7%, respecto al valor inicial de permeabilidad, es decir se obtuvo un incremento en la permeabilidad del 35% respecto al valor de permeabilidad obtenida después de desplazar el fluido de fractura.

En la Figura 48 se aprecia la evolución en la concentración de los trazadores medidos en los efluentes, relativa a la concentración en el gel inyectado, la cual es comparada con la evolución de la concentración del polímero. La concentración de los trazadores solo se determinó en la primera etapa del ensayo, debido a la incompatibilidad de los métodos de análisis empleados para la cuantificación de los trazadores con los tratamientos Post-Fractura.

Figura 48: Porcentaje de trazador y polímero recuperado en los efluentes berea 1

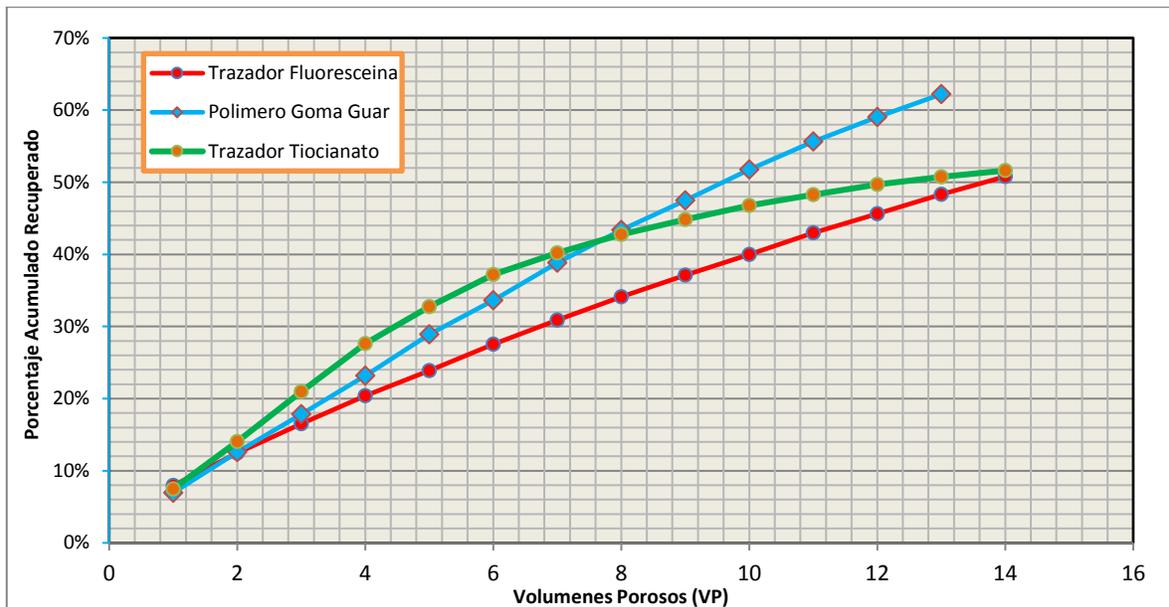


El primer trazador (fluoresceína) fue más afín con lo que se esperaba durante el primer volumen poroso se obtuvo una concentración mayor, luego se observó un comportamiento estable, con concentración similar en cada volumen poroso recolectado. Mientras, el segundo trazador (tociyanato de patasio) presentó una concentración mayor en los primeros volúmenes porosos (VP), que posteriormente varia presentando una declinación en la concentración hasta finalizar el ensayo. Es de esperar que la concentración de los trazadores disminuya con el transcurso del ensayo, este comportamiento surge porque en la berea, el trazador se ha disuelto de manera uniforme en el volumen de salmuera de KCl desplazado (por dosificación a caudal constante).

En los efluentes se observa que la concentración del tociyanato de potasio en los efluentes varía durante el transcurso del ensayo; este comportamiento podría sugerir que existe una auto-concentración del trazador en la berea. Caso en el cual debería ser descartado. Sin embargo, en este ensayo no es un factor relevante, dado que las diferencias en la concentración no son muy significativas. (Varían entre 1 y 2%) Además en el porcentaje final recuperado se obtienen valores similares. (Ver

Figura 49). Estas diferencias entre los porcentajes de trazador recuperado se pueden atribuir a la incertidumbre del experimento y al error instrumental.

Figura 49: Porcentaje Acumulado de Trazador y polímero recuperado Berea 1.



En el caso del polímero, se observa que la concentración de los primeros volúmenes porosos es ligeramente mayor. Esto puede ser debido al hecho de que a medida que la solución polimérica se inyecta y fluye a través de la cara del núcleo, inmediatamente se empieza a formar la torta de filtrado “*filter cake*” que sumado a la acumulación de los residuos poliméricos en el empaque del propante, puede generar suficiente resistencia para impedir el flujo. Cuando se inicia el desplazamiento con la salmuera de KCl (SP) provoca desprendimiento del polímero sobre la cara del núcleo, como resultado la concentración aumenta en las primeras muestras de los efluentes recogidas.

Finalmente, el porcentaje recuperado de los trazadores (valores equivalentes a la eficiencia de *flowback*) son: 50.8% para la fluoresceína y del 51,6% para el Tiocianato de potasio. Valores muy cercanos al porcentaje de disminución en la permeabilidad (51%) obtenido en el ensayo (Ver Tabla 23). Mientras el porcentaje de *flowback* calculado por cuantificación de polímero fue del 62,2%, que representa un 11% más con respecto al valor obtenido con los trazadores. Corroborando que los cálculos de la eficiencia de *flowback* por el método de cuantificación de polímero son superiores al real, lo cual provee información equivocada de la limpieza de la fractura.

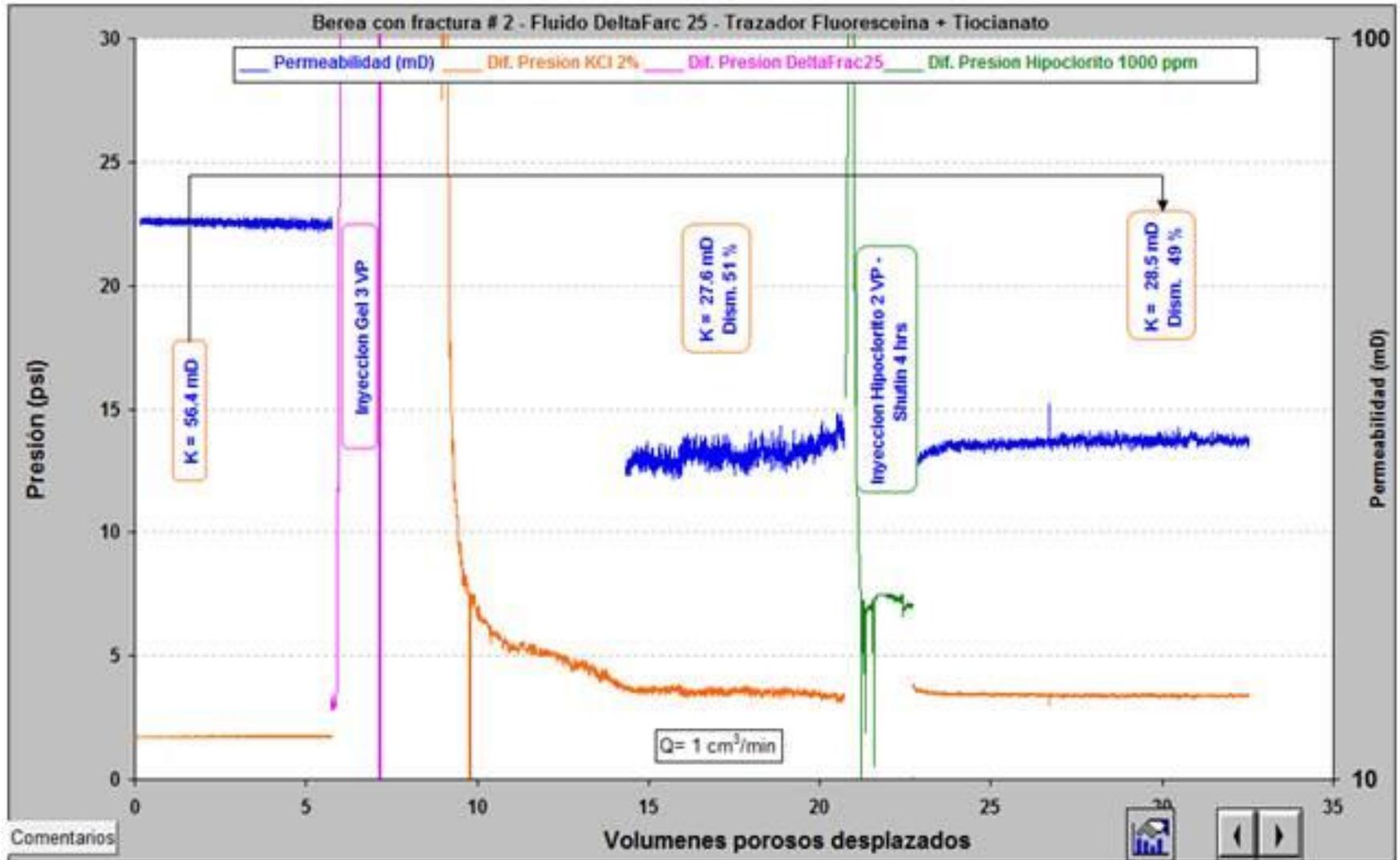
Los resultados indican que los trazadores evaluados en esta berea, pueden ser usados para determinar la eficiencia de recuperación de fluido de fractura, obteniéndose resultados que concuerdan con la disminución en la permeabilidad

obtenida, con porcentajes similares para ambos trazadores. Igualmente, durante los ensayos no se observa auto – concentración de los trazadores. Esto se constituye en una ventaja para esta técnica sobre la de cuantificación de polímero.

En la segunda muestra de berea se evalúa a efectividad de la eosina Y junto con el tiocianato de potasio para determinar la eficiencia de *flowback*. La Figura 50 presenta los resultados obtenidos en los ensayos de desplazamiento del fluido de fractura dosificado con los trazadores tiocianato de potasio y eosina Y. En este caso, el polímero retenido causó una disminución en la permeabilidad del 51% con respecto a la permeabilidad inicial. Alcanzando una permeabilidad retenida del 48,9%.

La aplicación del tratamiento pos frac dio como resultado un incremento en la permeabilidad muy bajo pasando de 27,6 mD a 28,5 mD. Es decir, promovió la recuperación del 7,5% del total del polímero inyectado, equivalente al 24,8% del polímero retenido en el sistema poroso. Esta recuperación del polímero no causó incremento significativo en la permeabilidad retenida, su valor se elevó hasta el 50,5%.

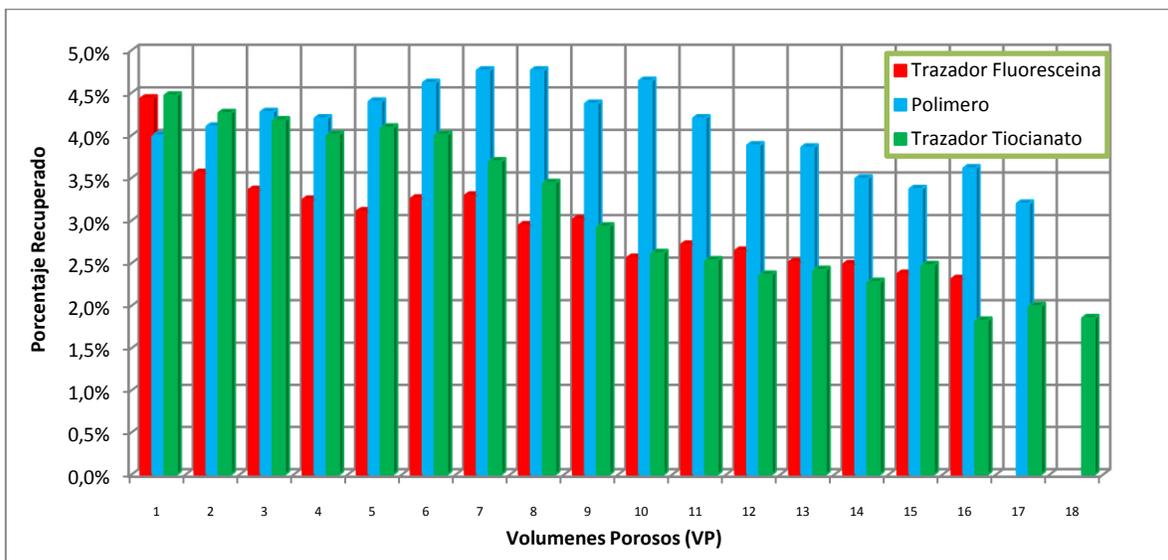
Figura 50: Evaluación en condiciones Dinámicas - Fluido DeltaFrac 25 - Trazador Eosina Y + Tiocianato Berea # 2



La Figura 51 presenta el porcentaje de tiocianato de potasio y eosina Y, junto con el porcentaje de polímero recuperado en los retornos después de la inyección y desplazamiento del fluido de fractura.

En este ensayo, los trazadores presentan comportamientos similares. Al igual que en el ensayo anterior, el porcentaje de recuperación durante los primeros volúmenes porosos fue mayor, posteriormente sobrevino un periodo con una declinación en la concentración del trazador hasta finalizar el ensayo. Este comportamiento concuerda con los resultados esperados se puede señalar que la concentración del tiocianato es detectada por un periodo de tiempo mayor. Esto se puede atribuir al hecho que la durante los últimos efluente recolectados la eosina Y tiene concentraciones de salida próximas a los límites de cuantificación. (Sensibilidad en los métodos de cuantificación).Igualmente, cabe destacar, que el criterio de finalización del ensayo es la estabilidad en el diferencial de presión durante 10 volúmenes porosos continuos como se observa la Figura 50.

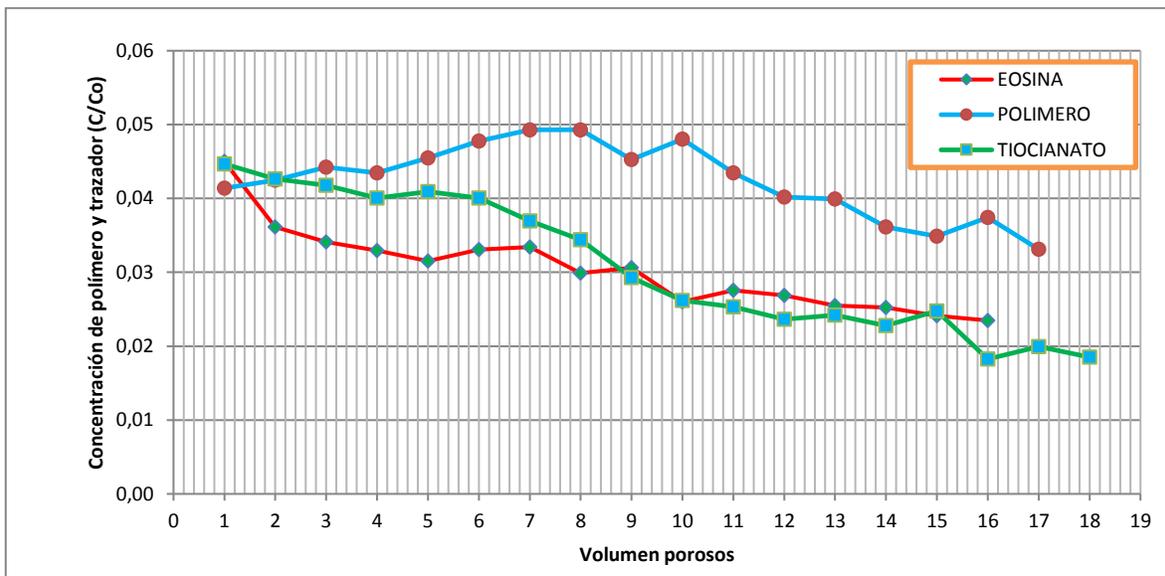
Figura 51: Porcentaje de trazador y polímero recuperado en los efluentes Berea 2



Del mismo modo, a través de los ensayos se demostrado que las muestras de “flowback” recolectadas no contienen una concentración de polímero uniforme. Como se detalla la Figura 52. Este comportamiento se puede atribuir a que hasta que se genera el “cake”, pasa una cantidad considerable de fluido por la muestra. La concentración del polímero en los primeros instantes es menor y una vez que se generó el “cake” empieza a verse una pérdida de fluido. Esta pérdida de fluido es el filtrado. Esto da lugar a una reducción en la concentración del polímero en el fluido filtrado.

Durante los ensayos desarrollados se encontró que por el contrario, no hay evidencia del mismo comportamiento de formación de *cake* para los trazadores. Lo cual se constituye en una ventaja para esta técnica sobre la de cuantificación de polímero.

Figura 52 Concentración de Polímero y Trazadores en los Efluentes Berea 2



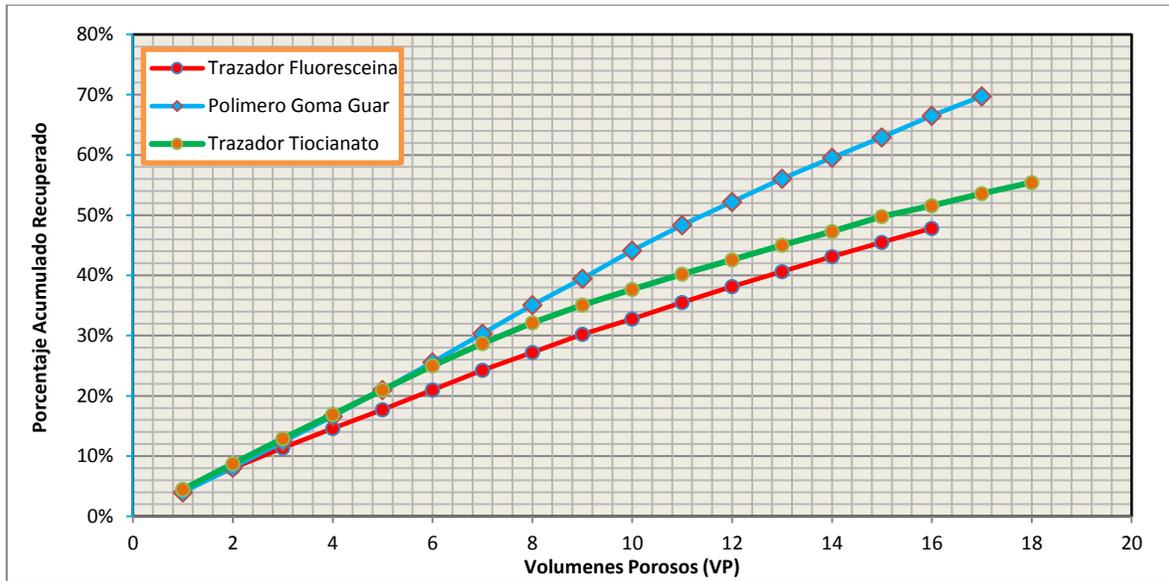
Así mismo, el estudio comparativo de la recuperación del fluido de fractura por medio de la cuantificación del polímero y por el uso de trazadores químicos en la misma berea, demostró que los cálculos de la eficiencia de “*flowback*” por medio del polímero, es mayor a la obtenida por medio de los trazadores: Se obtuvo un porcentaje del 69,74% de fluido de fractura recuperado calculado por el método del polímero medido en los efluentes. Mientras que por cuantificación de los trazadores, los resultados fueron de 55,45% para tiocianato de potasio y de 47,83% para la Eosina Y respectivamente, como se observa en la Tabla 24. Valores que son más coherentes con la disminución en la permeabilidad del 51% causada por el polímero retenido.

La recuperación del fluido de fractura por desplazamiento de salmuera de KCl basado en los cálculos de polímero recuperado en los efluentes, fue mayor en 14,29% con respecto al tiocianato de potasio y del 21,91% con respecto a la Eosina Y. (ver Figura 53). En consecuencia, los cálculos de la eficiencia de *flowback* demuestran que los trazadores proporcionan resultados más acertados para determinar la eficiencia de recuperación del fluido de fractura.

Tabla 24: Recuperación de los trazadores - polímero del fluido de fractura Berea 2.

	BEREA 1: FLOURESCINA/TIOCIANATO				
	% DE POLIMERO RECUPERADO	% DE EOSINA RECUPERADO	% DE TIOCIANATO RECUPERADO	% k RETENIDA	% CAMBIO DE LAk
RETORNOS FLUIDOS DE FRACTURA	69,74%	47,83%	55,45%	48,93%	51%
APLICACIÓN DE LOS TTO POS- FRAC	7,53%			50,52%	49%
TOTAL	77,28%				

Figura 53: Porcentaje Acumulado de Trazador y polímero recuperado Berea 2.



Igualmente, basado en los resultados obtenidos en el segundo ensayo, se puede indicar que la cantidad de polímero recuperado en los efluentes no es proporcional al retorno de permeabilidad del sistema poroso. Del mismo modo, cantidades mínimas de polímero pueden bloquear espacios de poro muy pequeños, bien sea del propante o de las gargantas de poro de la formación. Bloquear un espacio de poro equivale a disminuir el volumen de poro disponible para el flujo de fluidos. Los bloqueos poliméricos resultantes podrían bloquear un volumen efectivo para el flujo de los fluidos de la formación, que son mucho más grandes que el volumen que físicamente ocupa el polímero.

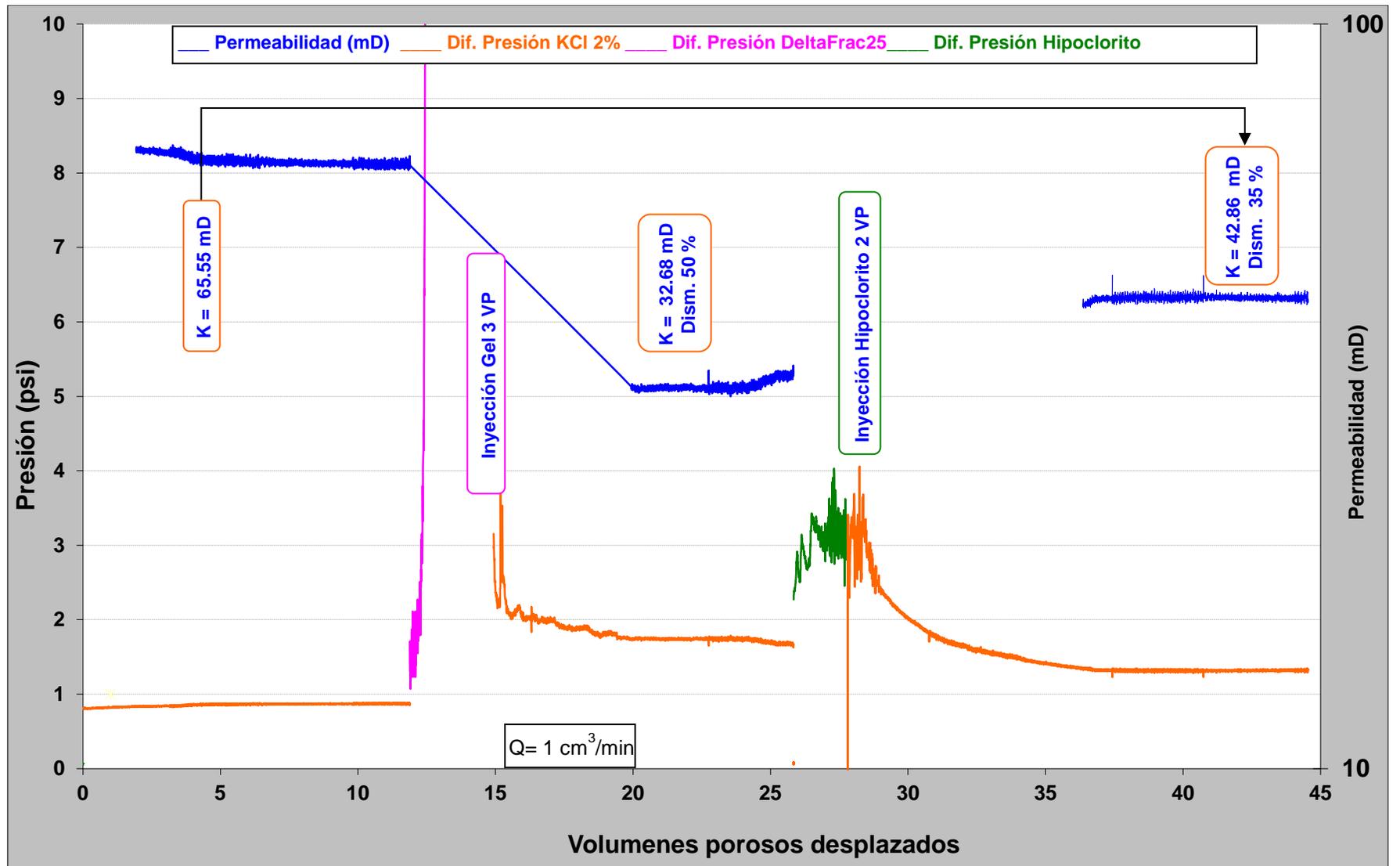
Finalmente, debido a la imposibilidad que existe de cuantificar la concentración de los trazadores en los retornos colectados después de la aplicación del tratamiento pos fractura; cuando se adiciona tiocianato de potasio como trazador al fluido de fractura, por la incompatibilidad presenta del tratamiento pos frac con el método de

cuantificación del tiocinato de potasio y sumado a la necesidad de cuantificar la cantidad de trazador retenido en la berea; para constatarla con el porcentaje recuperado por desplazamiento de KCl, se opta por realizar un ensayo de desplazamiento a través de la muestra de berea del fluido de fractura dosificado con un solo trazador (fluoresceína) que no presenta incompatibilidad con los tratamientos pos fractura.

En la Figura 54: Evaluación en condiciones Dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - Trazador Fluoresceína Berea # 3) se observa los resultados de desplazar el fluido de fractura preparado con un solo trazador (fluoresceína) a través de la muestra de berea. Aunque la berea presenta un valor de permeabilidad inicial mayor a los otros ensayos (65,55 mD); su comportamiento durante el transcurso del ensayo es muy similar.

Posterior al desplazamiento con salmuera de KCl (SP) produjo una recuperación del 57,1% del polímero total inyectado. El fluido retenido causó una disminución de la permeabilidad inicial del 50%. Posteriormente se inyectaron 2 volúmenes porosos del tratamiento Pos- fractura. En los efluentes recolectados durante esta etapa, el porcentaje recuperado de polímero y trazador presenta valores similares, cerca del 17%.

Figura 54: Evaluación en condiciones Dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - Trazador Fluoresceina Berea # 3



En la Tabla 25 se presenta los resultados obtenidos en los retornos para el polímero y el trazador después de la evaluación a condiciones dinámicas del fluido de fractura dosifica con un solo trazador (Fluoresceína). Adicional se presenta la cantidad de polímero y trazador recuperado inmediatamente después de la aplicación del tratamiento pos frac.

Tabla 25: Resultado de la evaluación en condiciones dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - trazador Fluoresceina Berea # 3.

Volumen porosos desplazados	Trazador Fluoresceina						Polimero efluente					
	ETAPA 1: KCL			ETAPA 2: Tratameinto Post Frac			ETAPA 1: KCL			ETAPA 2: Tratamiento Post Fract		
	Trazador efluente	Trazador Recuperado	Trazador Recuperado Acumulado	Trazador efluente	Trazador Recuperado	Trazador Recuperado Acumulado	Polimero efluente	Polimero Recuperado	Polimero Recuperado Acumulado	Polimero efluente	Trazador Recuperado	Trazador Recuperado Acumulado
	(ppb)	%	%	(ppb)	%	%	(ppm)	%	%	(ppm)	%	%
by pass	518,7	9,6%	9,6%	393,75	3,1%	3%	133,5	8,5%	8,5%	114,93	3,4%	3,4%
1	687,9	5,1%	14,7%	391,97	2,9%	6,0%	174,21	6,0%	14,4%	102,07	3,5%	6,9%
2	650,1	4,8%	19,6%	363,68	2,7%	8,7%	149,93	5,1%	19,6%	98,50	3,4%	10,3%
3	634,2	4,7%	24,3%	336,53	2,5%	11,2%	162,79	5,6%	25,2%	101,36	3,5%	13,8%
4	550,1	4,1%	28,4%	296,30	2,2%	13,4%	148,50	5,1%	30,3%	92,79	3,2%	17,0%
5	522,8	3,9%	32,3%	260,32	1,9%	15,3%	129,21	4,4%	34,7%			
6	445,1	3,3%	35,6%				137,07	4,7%	39,4%			
7	348,7	2,6%	38,2%				126,36	4,3%	43,8%			
8	333,9	2,5%	40,7%				112,79	3,9%	47,6%			
9	353,8	2,6%	43,3%				99,21	3,4%	51,0%			
10	315,4	2,4%	45,7%				92,07	3,2%	54,2%			
11	280,0	2,1%	47,8%				84,93	2,9%	57,1%			

En esta tabla se puede observar que la recuperación en los efluentes del polímero en la primera etapa (desplazamiento de salmuera de KCl (SP)) fue alrededor del 57,1% del total inyectado y del 47,8% para el trazador. Después de la aplicación del tratamiento pos frac (Etapa 2), la recuperación del polímero fue del 17% y para el trazador el porcentaje recuperado llega al 15,3%. Aunque de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de compatibilidad trazador con el tratamiento pos-fractura, la lectura en la absorbancia del trazador se reduce en cerca del 10% por la degradación causada por el tratamiento es decir, que le porcentaje de trazador recuperado en la segunda etapa asciende a 16,8%

Adicionalmente, la eficiencia de recuperación del *flowback* en la primera etapa, calculada mediante el polímero recuperado es del 57,1%. De acuerdo con estos resultados y si la reducción en la permeabilidad fuese directamente proporcional al polímero retenido, se podría afirmar que existe una reducción en la permeabilidad del 43%. Sin embargo, el polímero retenido en el medio poroso causó una disminución en la permeabilidad del 50%, pasando 65,55 mD a 32,68 mD, como se observa en la Tabla 26. Esto quiere decir, que la eficiencia de *flowback* calculada

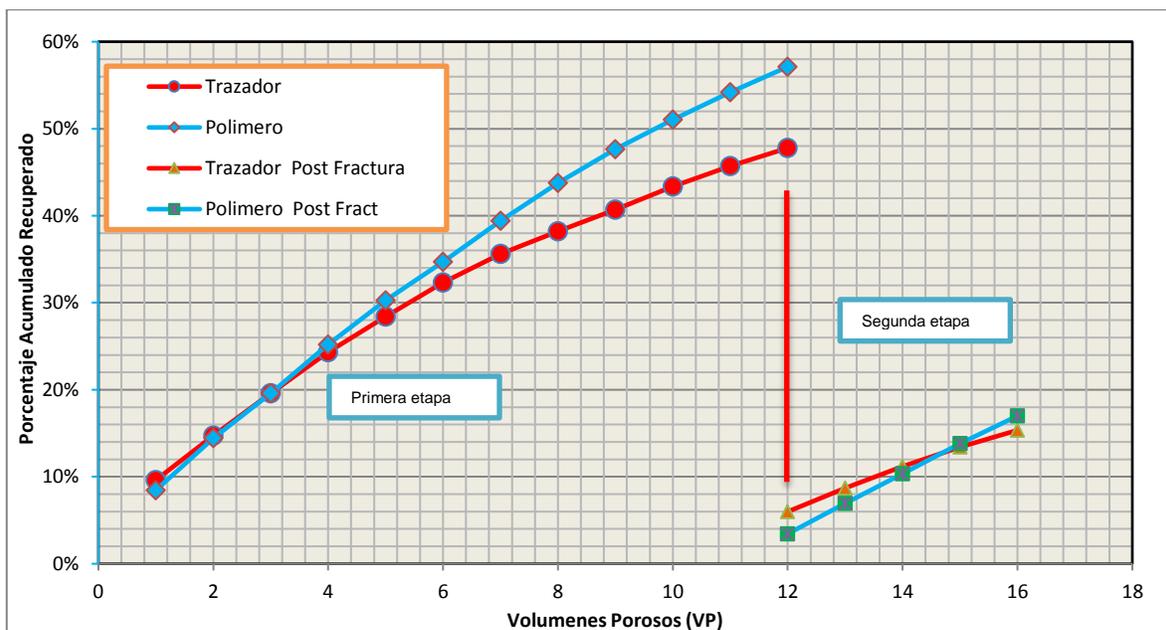
mediante el polímero recuperado da como resultados un porcentaje superior en 7%, de acuerdo con los resultados del ensayo. Estos datos confirman los resultados obtenidos en los ensayos anteriores. Mientras que, por medio del trazador se obtuvo un valor de 47,8%, valor más cercano a la pérdida de permeabilidad obtenida, revalidando que la eficiencia de *flowback* calculada por medio de los trazadores tienen mayor exactitud.

Tabla 26: Recuperación de los trazadores - polímero del fluido de fractura Berea 3.

BEREA 3: FLOURESCENCIA					
	% DE POLIMERO	% DE TRAZADOR RECUPERADO	% k RETENIDA	k INICIAL (mD)	% DE DISMINUCION DE LA k
RECUPERADO EN LOS BACKFLOWS	57,1%	47,8%	49,9%	65,55	50%
RECUPERADO EN TTO POS FRAC	17,0%	16,8%	65,4%	32,68	35%
TOTAL	74,1%	64,5%			

En la Figura 55 se observa el porcentaje acumulado de polímero y trazador recuperado en los efluentes durante las dos etapas del ensayo.

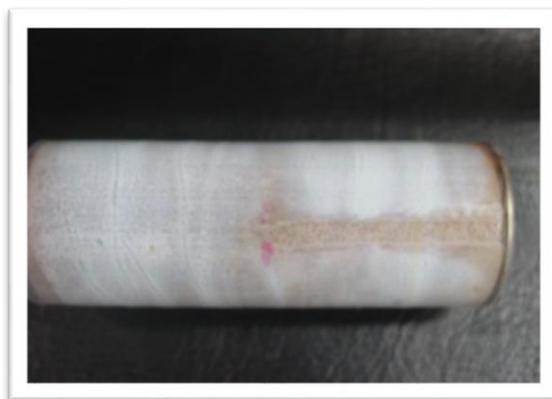
Figura 55: Porcentaje Acumulado de Trazador y polímero recuperado Berea 3.



Al finalizar el ensayo, la Berea es retirada y sumergida en una solución de hipoclorito junto con el propante, para determinar la cantidad de polímero retenido en la berea después del desplazamiento con KCl y la aplicación del tratamiento pos fractura. Posteriormente, se destruyó la berea y fue sumergida nuevamente en otra solución

de hipoclorito. Estas soluciones fueron analizadas para cuantificar la cantidad el polímero y trazador retenidos.

Figura 56: Berea después del proceso de desplazamiento.



La Tabla 27 presenta los resultados obtenidos en la recuperación del trazador y polímero en las soluciones de hipoclorito. Es notable la contribución de polímero y trazador obtenidos en la primera solución. De igual modo, cabe destacar que pequeñas cantidades de polímero pueden afectar drásticamente los valores de permeabilidad. Por ejemplo, un porcentaje 17,6% del polímero retenido (porcentaje de polímero retenido después de aplicar el tratamiento pos fractura) causa una disminución en la permeabilidad del 35% como se detalla en Tabla 27.

Tabla 27: Recuperación de los trazadores y polímero del fluido en las soluciones de Hipoclorito.

BEREA 3: FLUORESCINA				
	% DE POLIMERO RECUPERADO	% DE TRAZADOR RECUPERADO	% DE DISMINUCIÓN DE LA PERMEABILIDAD	% DE PERMEABILIDAD RETENIDA
Etapa 1: Desplazamiento con KCl	57,10%	47,80%	50%	48,90%
Etapa 2: Tratamiento Pos - Fractura	17,00%	16,8%	35%	65,40%
Solución de Hipoclorito 1	15,90%	20,58%		
Solución de Hipoclorito 2	1,70%	0%		
TOTAL	91,70%	85,18%		

Como se observa en la Tabla 27, el trazador brinda información más confiable respecto a la eficiencia del *flowback*. En ella se observa, que en la primera etapa (desplazamiento con KCl) alcanza una recuperación del 47,8%, valor cercano a la reducción por la permeabilidad (50%). Mientras un 37,3% del trazador es recuperado en tratamientos posteriores, con lo cual el porcentaje total recuperado

llega al 85, 18%. El polímero recuperado en la primera etapa es del 57,10% valor que se aleja en mayor grado a la reducción de la permeabilidad obtenida. El polímero total recuperado asciende al 91,70%,

Los resultados obtenidos, permiten afirmar que, bajo el margen de incertidumbre asociado a estos ensayos, los trazadores (fluoresceína, tiocianato y Eosina Y) son técnicamente efectivos para determinar la eficiencia de *flowback* durante un proceso de fracturamiento hidráulico ya que permiten obtener resultados que describen la reducción de la permeabilidad causada el fluido de fractura retenida. Además cabe destacar, que se obtienen valores similares con los distintos trazadores durante este los ensayos.

7. CONCLUSIONES

Se implementó el método analítico cuantitativo apropiado junto con la metodología para la detección y cuantificación de cada uno de los trazadores químicos evaluados.

Entre las alternativas planteadas en este trabajo como trazadores, se identificaron 3 sustancias (fluoresceína, tiocianatos y eosina Y) que superan el protocolo experimental propuesto para evaluarlas como trazadores en un fluido de fractura.

Debido al grado de descomposición térmica de la fluoresceína, su uso como trazador en procesos de fracturamiento hidráulico se debe limitar a yacimientos de temperatura media (hasta 180°F) y periodos de tiempo cortos, debido a que se observa una disminución considerable de la concentración causados por este efecto.

La incompatibilidad del rojo de metilo con el fluido de fractura, especialmente en su comportamiento reológico, así como la alta adsorción presentada por parte del rojo de fenol en el medio poroso, descarta su uso como trazadores un fluido de fractura base agua tipo goma guar.

Las sales de nitrato de potasio y nitrato de sodio durante los ensayos evidenciaron comportamientos no esperados como trazadores, que merecen un mayor análisis, a fin de obtener interpretaciones fidedignas.

.

Dado que, los trazadores no se auto-concentran proporcionan información más confiable sobre la eficiencia de retorno del fluido de fractura, que los análisis realizados con la concentración de polímero. Lo cual se constituye en una ventaja para esta técnica sobre la de cuantificación de polímero.

Los cálculos de la cantidad de fluido retornado mediante el polímero recuperado son más altos que en la realidad, lo que proporciona información engañosa sobre la limpieza de la fractura.

8. RECOMENDACIONES

La fluoresceína presentó resultados satisfactorios. Sin embargo, factores como el pH de las soluciones y la degradación foto-catalítica son críticos en el momento de la cuantificación, debido a la variación en su fluorescencia en función del pH y exposición a la luz. Por lo cual se recomienda que su aplicación al campo debe limitarse a procesos de fractura cortos.

Realizar experimentos de desplazamiento unidimensional del fluido de fractura dosificado con trazadores conocidos junto con métodos de detección diferentes, utilizando como medio poroso bereas sintéticas, que permitan comparar los resultados obtenidos dando mayor confiabilidad a los resultados.

BIBLIOGRAFÍA

Abernathy, S.E., Woods, S.E., Taylor, J.L., 1994. Radioactive tracers in oil and gas production: practical considerations in the 1990's. Paper SPE 27236 Presented at the Second International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Jakarta, Indonesia, pp. 301–309.

Agenet, N., Tehrani, N.M., Tillemnet, T.O. 2012. *Fluorescent Nanobeads: A new Generation of Easily Detectable Water Tracers*. Paper IPTC 15312 presented at the International Petroleum Technology conference, Bangkok, Thailand, 7 -9 February.

Ahma, S., Basak, K., and Hossein, K., 2014. Analysis of Chemical tracer Flowback in Unconventional Reservoirs. Paper SPE -171656-MS presented at the SPE/SCUR Unconventional Resource. Alberta Canada, 30 September – 2 October

ANGELES-MARTINEZ, R. Utilization of Water Salinity as a Continuous Miscible Tracer in Water flooding. SPE paper 23746. Latin America Petroleum Engineering Conference, 8-11 March, Caracas, Venezuela. 1992.

Armstrong, C. D., Stevens, R. F., Le, H, Stephenson, C., Qu, Q. The Next Generation of Regenerative Catalytic Breakers for Use in Alkaline and High-Temperature Fracturing Fluids. Paper SPE 127936, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana. 10- 12 February 2010.

ASADI, Mahmoud. WOODROOF, Robert W. MALONE, William S. ProTechnics Oil and Gas Corporation. "Monitoring Fracturing Fluid Flowback with Chemical Tracers: A Field Case Study". SPE. September 2002.

Asadi Mahmoud and Woodroof Robert. Comparative Study of Flowback Analysis Using Polymer Concentrations and Fracturing Fluid Tracer Methods: A Field Study. Paper SPE 101614, presented at Society of Petroleum Engineers International Oil and Gas conference and Exhibition in China, Beijing, China. 5- 7 December 2006.

ASADI, M., and WOODROOF, Robert A., ProTechnics a Division of Core Laboratories, and DUMAS, Donald Jr, Core Laboratories. Post-Frac Analysis Based on Flowbacks Results Using Chemical Frac-Tracers. IPTC International Petroleum Technology Conference Paper No 11891 (December 2008).

Bjornstad, T., 1991. Selection of Tracers for Oil and Gas Reservoir Evaluation. No. IFE/KR/E-91/009. ISSN 0333–2039, ISBN 82-7017-113-1, 43.

Centro Atomico Ezeiza - U. A. Instituto de Estudios Nucleares.
http://WWW.caebis.cnea.gov.ar/idEN/Empleo_rad_como_trazadores.htm

COOKE, C.E., Jr., Effect of Fracturing Fluids on Conductivity. Transactions of AIME. Vol. 259, 1976, 1273-1282.

Cheung, S., Edwards, A., Howard, J., 1999. A novel approach to interwell tracer design and field case history. Paper SPE 56610 Presented at the 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston, TX, 10p.

CLARK, P. et al .Prop Transport in Vertical Fractures.En: SPE Journal Paper N° 10261, (1981)

CRAIG, D. Y EAST, L. “Refracturing Technology Increases Production in Previously Fractured Single and Multiple Zone Wells Experiencing Production Declines”, Halliburton, 2006.

Deans, H.A., 1978. Using chemical tracers to measure fractional-flow and saturation in-situ. SPE Paper 7076 Presented at the Fifth Symposium on Improved Methods for Oil Recovery of the Society of Petroleum Engineers of AIME, 16–19 April. Tulsa, OK, pp. 399–409.

Di Lullo Gino, Ahmad Atikan bte, Anaya Luis and Ariel Meli Ricardo. Toward Zero Damage: New fluid Points the Way. Paper SPE 69453, presented at Society of Petroleum Engineers Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Buenos Aires, Argentina. 25- 28 March 2001.

Donald Kidd. Fracturing. In Situ Technology. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

Du, Y., Guan, L., 2005. Interwell tracers tests: lessons learned from past field studies. Paper SPE 93140 Presented at the 2005 Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. Jakarta, Indonesia, 9p.

DUARTE BAUTISTA, María del Pilar; SANCHEZ FORERO, Camilo Andrés. Uso de Trazadores Ambientales y Estudio de la Recarga [recurso electrónico]. Tesis de Grado. Bucaramanga, 2005. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniarais Físico-Mecánicas. Escuela de Ingeniería Civil. 128p.

ELY, John W. Selection of Water Non-Water or Acid-Based Fracturing Fluids. En SPE Recent Advances in Hydraulic Fracturing, Monograph Volume 12, (June 1989); p. 380-387.

ELY, John W. Typical Products Available From Service Companies. En SPE Recent Advances in Hydraulic Fracturing, Monograph Volume 12, (June 1989); p. 376-379.

FERNANDEZ GRANADA, Juan Carlos. Trazadores Fluorescentes: Utilización en el Estudio del Movimiento de Sedimentos en las Proximidades del Litoral. CDX, Centro de Estudios y Experimentación de obras públicas. Madrid, España. 1982. 35p.

Fundación Centro Internacional Hidrológica Subterránea. España.
<http://www.fcihs.org/pub/formacion.asp>

GUEVARA JORDAN, Juan Manuel. A Fastt Method for Computing Tracer flow in Oil reservoirs. SPE paper 81153. Latin American and Caribbean Petroleum Engineering conference, 27 – 30 April, Port of Spaint, Trinidad y Tobago, 2003.

Gdanski Rick, Fulton Dwight and Shen Chun. Fracture Face Skin Evolution During Cleanup. Paper SPE 101083, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas. 24- 27 September 2009.

“GRANIEL-CASTRO, Eduardo; CARRILLO, Joel. Dispersividad de solutos en el carst de Yucatán, México. Artículo de investigación. 2003. 49- 56p. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Cordemex, Mérida, Yucatán, México.

Huseby, O., Chatzichristos, C., Sagen, J., Muller, J., Kleven, R., Bennett, B., Larter, S., Stubos, A.K., Adler, P.M., 2005. Use of natural geochemical tracers to improve reservoir simulation models. J. Pet. Sci. Eng. 48, 241–253.

HUTCHINS, R.D., Dovan, H.T, Sandiford, B.B. Aqueous Tracers for Oilfield Applications. SPE paper 21049. International Symposium on Oilfield Chemistry, 20-22 February, Anaheim, California. 1991.

Hydraulic Fracturing’s Progress Reviewed in Workshop” Techbits JPT, November 2008.

Jaripatke, O., Dalrymple, D., 2010. Water-control management technologies: a review of successful chemical technologies in the last two decades. Paper SPE 127806 Presented at the 2010 SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 10–12 February. Lafayette, LA, 14p.

Kostenuk Natasha and Gagnon Pierre. Polymer Reduction Leads to Increased Success: A comparative Study. Paper SPE 100467, presented at Society of Petroleum Engineers Gas Technology Symposium, Calgary. 15- 17 May 2008.

LAZARO DE LA ROSA, Gloria Esperanza; FERNÁNDEZ SANCHEZ, Helver. Evaluación del Sistema Inyección-Producción Arenas Superiores, 135 Bloque li Sector Sur, Campo Casabe. Tesis de Grado. Bucaramanga 1991. 259 h. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniarais Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos

LEPILLER, M. & MONDAIN, P. «Les traçages artificiels en hydrogéologie karstique». Hydrogéologie 1: 33-52. 1986.

Le Duc, Dabholkar Dinesh, Mahadevan Jagannathn and McQueen Ken. removal of Fracturing Gel: A Laboratory and Modeling Investigation Accounting for Viscous fingering Channels. Journal of Petroleum Science and engineering 88-89. 2012.

Marpaung F., Chen F., Pongthunya P., Zhu D. and Hill, A. D. Measurement of Gel Cleanup in a Propped Fracture With Dynamic Fracture Conductivity Experiments. Paper SPE 115653, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado. 21- 24 September 2008.

MUNOZ, A.V, Pemex; ASADI, M, SPE, R.A; WOODROOF, SPE, ProTechnics; MORALES, R. SPE, O’Jeito. SPE. “Long-Term Post- Frac Performance Analysis Based on Flowback Analysis Using Chemical Frac-Tracers”. Latin American and Caribbean Petroleum Engineering. SPE 121380. June 2009.

Mcintyre, F.J., Polkoswski, G.A., Pow, M.J. 1998. Radioactive Tracers Monitor Solvents Spreading in Rainbow Vertical Hydrocarbon Miscible Flood. SPE Reservoir Engineering. Volumen 3, Number 1, February 273- 280 p

NAKAMOTO, Kazuo. Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds. Fourth Edition. John Wiley and Sons. 1986.

Norma API RP 42: "Laboratory Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation, section 3: Interfacial Tension and Wettability", American Petroleum Institute. Second edition, 1977.

Norma API RP-58: "Recommended Practice for Testing Sand Using in Gravel Packing Operations, section 7: Evaluation of Sand Solubility in Acid" American Petroleum Institute. Second Edition, 1995.

OSTROFF, A.G. "Introduction to Oilfield Water Technology", NACE, Houston, 1979.

PERNÍA LLERA, José María; LOPEZ GETA, Juan Antonio. Aplicación de Técnicas Especiales al Estudio Hidrológico: Isótopos y trazadores. 1991. Universidad de las Canarias. Barcelona, España. 1991.

Presentación del trabajo denominado Optimización fluidos de fractura. ingeniero Rubén Dario Castillo Nuñez. Empresa Colombiana de Petróleos, Ecopetrol S.A.

Production Operations – Alan P Roberts and Thomas O. Allen, Manual de Estimulación Ácida de Pozos Petroleros – B.J Hughes, API RP42, Acidizing Manual – Mobil

RUEDA MEJIA, Hilda; VALENCIA, Carmen Amparo. Análisis del Comportamiento de Inyección Arenas Superiores - Campo Casabe Bloque III con Base en Trazadores Radiactivos. Tesis de Grado. Bucaramanga 1994. 160 h. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierais Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.

R. D. Castillo Núñez, ECOPETROL-ICP, D. M. Poveda Malaver ICP., R.D. Zabala. ECOPETROL-GNO. Impacto de la Aplicación de Trazadores Químicos en la Optimización de la Operación de Fracturamiento Hidráulico en Colombia. Presentado en el XIV Congreso Colombiano del Petróleo organizado por ACIPET en Bogotá D.C. Colombia, 22 - 25 de Noviembre de 2011.

Reinicke Andreas, Rybacki Erik, Stanchits Sergei, Huenges Ernst and Dresen Georg. 2010. Hydraulic fracturing stimulation techniques and formation damage mechanism- Implications from laboratory testing of tight sanstone- proppant system. Chemie der Erde 70, S3, 107-117.

SHAN, S.N, LORD D.L, and TAN, HC. Recent advances in the fluid mechanics and the fluid rheology of fracturing fluid. EN: SPE Journal paper N° 22391 (March 1992); p. 621-636.

Skilbrei, O.B., Hallenbeck, L.D., Sylte, J.E., 1990. Comparison and analysis of radioactive tracer injection response with chemical water analysis into the Ekofisk formation pilot waterflood. Paper SPE 20776 Presented at the 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers. New Orleans, LA, pp. 559–569.

VARGAS MEDINA, José Arnobio. Optimización del modelo de permeabilidad de un yacimiento heterogéneo mediante la inversión dinámica de datos basada en la simulación streamline. Tesis de Posgrado. Bucaramanga 2003. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos.

Vega Cantu Yadira, Huage Robert, Norman Lewis, Powell Ronald and Billups Edward. Effect of Magnesium and Iron on the Hydration and Hydrolysis of Guar Gum. *Biomacromolecules* 2006, 7, 441- 445.

VILLA, G. "Curso de Fracturamiento Hidráulico", BJ Services, Bucaramanga, Colombia, Marzo, 2007.

WAGNER, O.R. The Use of Tracers in Diagnosing Interwell Reservoir Heterogeneities - Field Results. *Journal of Petroleum Technology*. November, 1977. 1410-1416p.

Wang John Y., Holditch Stephen A. and McVay Duane A. Simulation of Gel Damage on Fracture Fluid Cleanup and Long-Term Recovery in Tight Gas Reservoirs. Paper SPE 117444, presented at Society of Petroleum Engineers Eastern Regional/AAPG Eastern Section Joint Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania. 11- 15 October 2008.

Weaver Jim, Gdanski Rick and Karcher Arron. Guar Gum Degradation: A Kinetic Study. Paper SPE 80226, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas. 5- 7 February 2003.

Wei, L., 2010. Rigorous water chemistry modeling in reservoir simulations for waterflood and EOR studies. Paper SPE 138037 Presented at the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 1–4 November. Abu Dhabi, UAE, 17p.

Wheeler V., Parsons T., The Application Of Radioactive Tracers To Oil Reservoir Waterflood Studies. 1985. SPE 13985/1. US Pat No 0144588 A1, FERGUSON, et al. Core Laboratories L.P. Method for determining tracer concentration in oil and gas production fluids. Pub. Date: Jul. 6, 2006.

Xiance Yu and BoyunGuo. How Significant Is the Formation Damage in Multi-fractured Horizontal wells? Paper SPE 125905, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana. 10- 12 February 2010.

Zemel, B., 1995. Tracer testing. In: Zemel, B. (Ed.), *Tracers in the Oil Field*. Development in Petroleum Sciences, vol. 43, pp. 157–170.

ANEXOS

ANEXO A: PROCEDIMIENTO CURVAS DE CALIBRACIÓN TRAZADORES

El modelo de línea recta es el modelo más usado en calibración analítica, en parte debido a su soporte teórico en algunas aplicaciones analíticas (por ejemplo, la ley de Lambert-Beer), y debido a su simplicidad. El modelo de línea recta consiste en encontrar la recta de calibrado que mejor se ajuste a una serie de n puntos experimentales, donde cada punto se encuentra definido por una variable x (variable independiente, generalmente concentración del analito de interés) y una variable y (variable dependiente, generalmente respuesta instrumental).

Por lo general, para el análisis mediante espectrofotometría UV-Visible es posible preparar curvas de calibración “permanentes”. Esto se refiere a que una curva de calibración puede usarse con varios lotes de análisis, durante varios meses. Se prepara una nueva curva de calibración, cuando patrones de muestran un cambio de la pendiente o cuando se comienza a usar un nuevo lote de reactivos.

La curva estándar inicial debe incluir un blanco reactivo y, por lo menos seis estándares que cubran toda la escala de concentración que se usarán en los análisis rutinarios de laboratorio y que permiten medir el método analítico.

El instrumento debe ponerse en cero con agua destilada. A este punto se denomina “línea base”. El blanco de reactivos se refiere a la respuesta analítica (por ejemplo absorbancia) causada por los reactivos cuando se analiza agua pura que no contiene el parámetro.

En los métodos que usan espectrofotometría UV-visible, se determina experimental sus límites de detección, por medio de la evaluación de la variabilidad de los análisis del blanco.

- **Límite de detección instrumental (LDD):** “La menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba.”

•

$$L_D = \bar{y}_B + 3 * s_B$$

Ecuación 1

Dónde:

L_D = Límite de detección

Y_B = señal del blanco

S_B = Desviación estándar del blanco.

- **Límite de cuantificación instrumental** (L_C): El “límite de cuantificación es la concentración más baja del mesurando que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión, repetibilidad y veracidad. También se define por diversas convenciones como la concentración del mesurando correspondiente al valor del blanco de muestra más 5, 6 ó 10 desviaciones estándar de la media del blanco. Algunas veces también se conoce como “límite de determinación.

$$L_C = \bar{y}_B + 10 * s_B$$

Ecuación 2

Dónde:

L_D = Límite de detección

Y_B = señal del blanco

S_B = Desviación estándar del blanco.

A continuación se presentan de forma detallada los procedimientos usados para construir la curva de calibración de cada trazador.

A1. Determinación de nitratos

La determinación de nitratos se realiza por medio de UV-Visible combinado con métodos químicos calorimétricos. Su desventaja como trazador químico está en las interacciones que se puedan presentar durante la detección, por presencia de turbidez, cloruros hierros y nitritos. En estos casos las muestras deben ser pre tratadas con el fin de minimizar eliminar su efecto sobre la lectura final.

Método de Caron y Becquet

Este método es usado para medir nitratos en aguas residuales y de consumo humano. Se fundamenta en la formación de complejos coloreados amarillos que contienen este ion (NO_3). La intensidad del color se compara con aquél que presenta

soluciones estándar y de esta forma se puede estimar la concentración en muestras desconocidas.

El método se basa en la reacción del anión nitrato con salicilato de sodio en medio alcalino, con la formación paranitrosalicilato de sodio que posee un color amarillo, cuya intensidad de color medida a 405nm es proporcional la concentración de nitratos en la muestra. Donde el KNO_3 se disocia en medio acuoso formando HNO_2 que es el que realmente queda sustituido en el anillo bencénico.

Equipos

- Espectrofotómetro (rango 400 – 600 nm)
- Estufa de calentamiento u horno.
- Balanza

Materiales

- Balones aforados 1L, 500ml, 250ml y 100ml.
- Vasos de precipitados de 250 ml
- Micropipetas de 1000ml
- Probetas de 10 ml
- Espátulas

Reactivos

- Salicilato de sodio al 1% (preparar diariamente).
- Ácido sulfúrico concentrado.
- Tartrato de sodio NaOH 5N: Para su preparación, disolver 200g de NaOH y 60 gramos de tartrato de sodio y potasio anhídrido en agua tipo II, cuando la disolución este a temperatura ambiente diluir a un litro. Conservar en un recipiente de polietileno.
- Solución stock de nitratos (100 mg N-NO_3^-): disolver en agua tipo II, 0,7218 g de KNO_3 previamente secados a 105°C durante 24 horas. Diluir a 1 litro con agua. Preservar agregando 1 ml de cloroformo CHCl_3 por litro. La solución es estable por 6 meses.
- Solución patrón de nitratos (10 mg $\text{N} - \text{NO}_3^-$ /L): Diluir 50 ml de la solución madre de nitratos y aforar a 500ml, Preservar agregando 1 ml de cloroformo CHCl_3 por litro. La solución es estable por 6 meses.

Procedimiento curvas de calibración

- ✓ A partir de la solución de 10 mg $N - NO_3^-$ /L (solución patrón) preparar 50 ml de solución a una concentración de 200, 600; 1400, 2000, y 2600. de mg $N - NO_3^-$ /L preparar el agua usando agua tipo II.
- ✓ Tomar 10 ml de cada uno de los anteriores patrones en vasos precipitados de 250 ml. Agregar cada uno 1ml de solución de salicilato de sodio al 1%.
- ✓ Evaporar a sequedad en estufa evitando la carbonización. Enfriar y disolver el residuo con un ml de H_2SO_4 concentrado, dejando caer el ácido sobre toda la superficie del vaso.
- ✓ Agitar y esperar 10 minutos, agregar al vaso 10ml de agua tipo II y 15 ml de solución de NaOH. Tartrato de sodio y potasio 5N.
- ✓ Agitar bien y determinar la absorción de patrones a longitud de onda de 420 nm.
- ✓ Chequear la curva la calibración con concentraciones en el rango en el rango más bajo de 100mg/L.
- ✓ Calcular la concentración de las muestras por medio de la curva de calibración. Expresar el contenido de nitratos en la muestra analizada en mg $N - NO_3^-$ /L o en mg NO_3^- /L multiplicando por el factor 4.429.
- ✓ Determinar el modelo, realizar el cálculo de los límites de detección u cuantificación instrumental.

A2: Determinación fluoresceína y eosina Y

Para este modelo se usa el fluorómetro *Thermo Scientific NanoDrop 3300*, abierto y portátil con 3 LEDs de excitación (UV, azul y blanco) que cubre el rango espectral de 400 a 750 nm. Se basa en un sistema de retención de la muestra que utiliza la tensión superficial para mantener y medir muestras en micro volumen entre dos pedestales ópticas sin el uso de cubetas o capilares.

Figura 57: fluorospectrómetro Thermo Scientific NanoDrop 3300.



Procedimiento curvas de calibración.

Las micro muestra se coloca directamente en la parte superior de la superficie de detección (Ver figura 54a) y una columna de líquido se crea entre los extremos de las fibras ópticas por la tensión superficial (ver figura 54b). Ambos pedestales definen un preciso y estrecho paso óptico cuya longitud varía automáticamente con la concentración de la muestra. La luz pasa a través de la muestra a medir, y una cierta longitud de onda es absorbida, mientras que es emitida una radiación de mayor longitud de onda. El filtro transmite las longitudes de onda adecuadas para el compuesto a evaluar y bloquea otras longitudes de onda permitiendo hacer mediciones en un rango muy amplio de concentraciones.

1. Solución madre de trazador: Pesar la cantidad de indicador según la concentración de la solución deseada.
2. Disolver el colorante en 250 mL de agua tipo I.
3. Solución patrón: Tomar 25 mL de la solución madre y diluir hasta 250 mL con agua tipo I.
4. Preparar los patrones a las concentraciones a evaluar.
5. Establecer un blanco con un tampón apropiado. Es importante utilizar el buffer en el que se suspende el colorante. El tampón utilizado debe ser el mismo pH.
6. Pipetear 2 μL de la solución apropiada en la parte inferior del pedestal, bajar el brazo y haga clic en blanco.
7. Limpie la solución en blanco de los pedestales superior e inferior.
8. Para cargar una muestra, Acerque y toque la punta de la pipeta con la superficie del pedestal óptico inferior, mientras realiza la expulsión de la solución para evitar que la solución se adhiera a la parte exterior de la punta de la pipeta. Expulsar el monto total de la muestra, evitar que escape y la introducción de burbujas en la muestra. La homogeneidad de la muestra es muy importante, ya que un volumen tan pequeño el que se está midiendo. Para asegurar que las

muestras son homogéneas, agite suavemente pero a fondo las muestras inmediatamente antes de tomar una alícuota para la medición.

9. Retire la muestra de los pedestales superior e inferior. Repita el paso 8 con la siguiente muestra.
10. Chequear la curva la calibración con concentraciones en el rango en el rango más bajo.

A3: Determinación de tiocinatos usando hierro III

La reacción es la formación del ión complejo hexakis (tiocianato) ferrato (III), $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^-_3$ de color rojo sangre. Este ión complejo se forma mezclando una disolución transparente de tiocianato de potasio, KSCN, con otra de cloruro de hierro (III), FeCl_3 , de color amarillo claro. Los iones tiocianato, SCN^- , reaccionan con los iones hierro (III), Fe^{+3} , dando lugar al ión $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^-_3$ de color rojo. El equilibrio dinámico que se establece entre los tres iones está dado por:



La intensidad del color rojo nos indica, de manera cualitativa, la cantidad del ion $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^-_3$ en la mezcla en equilibrio.

Procedimiento curvas de calibración

1. Preparar la solución patrón de tiocianato de potasio, disolviendo 0,025 gramos en 100 mL de agua tipo I.
2. Preparar la solución de cloruro de hierro III (FeCl_3) al 10% m/v.
3. A partir de la solución patrón de tiocianato, preparo 25 ml de solución cada una de las concentraciones a evaluar para realizar la curva de calibración.
4. Tomo una alícuota de 5 ml de cada una de las soluciones anteriores y adiciono 1 ml de cloruro de hierro.
5. Medir la absorbancia a cada una de las soluciones usando un Espectrofotómetro UV-VIS.
6. Grafico absorbancia (eje y) contra la concentración de tiocianato (eje x).

A4: Determinación de rojo de metilo y rojo de fenol

El rojo de metilo es un indicador de pH, sólido violeta-rojo, poco soluble en agua. (Fórmula: $C_{15}H_{15}N_3O_2$). De peso molecular 269,31 Actúa entre pH 4,2 y 6,3 variando desde rojo (pH 4,2) a amarillo (pH 6,3); en neutro anaranjado.

Procedimiento curvas de calibración

1. Preparar una solución 1:1 de agua tipo I y alcohol etílico 95% - 99%.
2. Solución Madre: (100 ppm) Pesar la cantidad de indicador según la concentración de la solución a preparar. Disolver el colorante en 100 ml de alcohol etílico 95% - 99%.
3. Aforar a un litro con solución 1:1 de etanol agua tipo I.
4. Filtrar por membrana *whatman* 1 (8 micras)
5. Conservar el filtrado para preparar diluciones.
6. Del filtrado obtenido tomar 50 mL y llevar a 500 mL aforando con solución 1:1 de agua etanol. (solución patrón de 10 ppm)
7. Ajustar el pH de la solución patrón a un valor entre 3.5 – 4.0 con HCl. Este procedimiento igualmente se realiza con la solución 1:1 de agua /etanol.
8. Preparar soluciones por dilución agregando 1, 2, 3, 4, 5, 7 y 9 mL de solución patrón (10 ppm) sobre 25 mL de blanco. (mezcla de solución agua/etanol).
9. Se realizan las lecturas de la absorbancia a una longitud de onda de 517 nm; usando como blanco el metanol.
10. Se realiza la curva calculando las respectivas concentraciones de las soluciones diluidas y las respectivas lecturas de la absorbancia.

ANEXO B: RESULTADOS CURVAS DE CALIBRACIÓN

Tabla 28: Medida absorbancia de Nitrato en solución acuosa

Lambda = 420 nm								
Conc (ppm)	Conc. (ppb)	Absorbancia			Media	Des. Estandar	CV	%C.V
		1	2	3				
0,0	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
0,2	200	0,168	0,143	0,165	0,159	0,014	0,086	8,603
0,6	600	0,432	0,434	0,476	0,447	0,025	0,056	5,554
1,0	1000	0,737	0,740	0,788	0,755	0,029	0,038	3,790
1,4	1400	0,971	1,072	1,055	1,033	0,054	0,052	5,237
2,0	2000	1,453	1,374	1,403	1,410	0,040	0,028	2,834
2,6	2600	1,787	1,784	1,908	1,826	0,071	0,039	3,873
3,0	3000	2,084	2,099	2,197	2,127	0,061	0,029	2,886

Tabla 29: Medida absorbancia de tiocianato en solución acuosa

Lambda = 480 nm								
Conc (ppm)	Conc. (ppb)	Absorbancia			Media	Des. Estandar	CV	%C.V
		1	2	3				
0,1	100	0,309	0,291	0,303	0,301	0,009	0,030	3,045
0,2	200	0,366	0,362	0,368	0,365	0,003	0,008	0,836
0,3	300	0,397	0,402	0,397	0,399	0,003	0,007	0,724
0,5	500	0,522	0,509	0,512	0,514	0,007	0,013	1,323
0,8	800	0,690	0,715	0,698	0,701	0,013	0,018	1,821
1	1000	0,801	0,794	0,800	0,798	0,004	0,005	0,474
2	2000	1,527	1,555	1,55	1,544	0,015	0,010	0,967

Tabla 30: Resultado prueba de linealidad y reproducibilidad con fluoresceína NIST.

Lambda = 515 nm								
Conc (nM)	Conc. (ppb)	Absorbancia (RFU)			Media	Des. Estandar	CV	%C.V
		1	2	3				
0	0	0	0	0	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	0,166	25,7	28,1	24,4	26,067	1,877	0,072	7,201
1	1000	54,7	50,7	53,2	52,867	2,021	0,038	3,822
2	2000	102,9	96,9	96,7	98,833	3,523	0,036	3,565
10	10000	550,8	555,9	531,9	546,200	12,644	0,023	2,315
50	50000	2623	2590,9	2738,4	2650,767	77,571	0,029	2,926
500	500000	27315,8	26716,4	30002,9	28011,700	1750,279	0,062	6,248
1000	1000000	60192	63025,3	63558	62258,433	1809,296	0,029	2,906

Tabla 31: Medida absorbancia de Eosina Y en solución acuosa

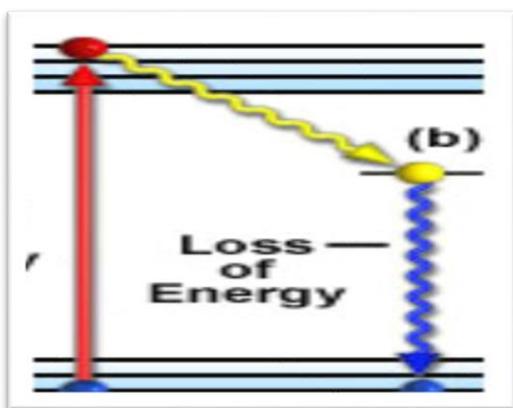
Lambda = 420 nm									
Conc (ppm)	Conc. (ppb)	Absorbancia			Media	Des. Estandar	CV	%C.V	
		1	2	3					
0,05	50	107,7	90,1	93,7	97,167	9,298	0,096	9,569	
0,15	150	409,6	400,2	406,8	405,533	4,826	0,012	1,190	
0,25	250	655,3	663,1	646,4	654,933	8,356	0,013	1,276	
0,4	400	996,7	982,8	998,5	992,667	8,592	0,009	0,866	
0,5	500	1242,6	1255	1245	1247,533	6,577	0,005	0,527	
0,6	600	1546,2	1538,2	1552,8	1545,733	7,311	0,005	0,473	
0,75	750	1882	1870	1868,9	1873,633	7,267	0,004	0,388	
1	1000	2534	2535,4	2549,8	2539,733	8,746	0,003	0,344	

ANEXO C: GENERALIDADES DE LA ESPECTROSCOPIA [50,51 ,52]

El fundamento de la espectroscopia se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV-visible. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica).

Cuando una molécula absorbe un fotón, su energía se incrementa. Se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental, E_1 , a un estado de mayor energía (estado excitado), E_2 . Y sólo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado. Pero, cuando la radiación incide sobre una sustancia, sólo un átomo o conjunto de átomos son capaces de absorber la radiación; estos grupos se denominan cromóforos y serán distintos dentro de una misma molécula para cada técnica espectroscópica. Cada molécula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que la distingue del resto de moléculas. Como consecuencia, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula esto es, su espectro de absorción que constituye una señal de identidad de la misma. Los efectos de la radiación sobre la materia pueden usarse para obtener información sobre la estructura de la misma, y así surgen distintas técnicas espectroscópicas.

Figura 58: Diagrama de niveles de energía en una molécula.



La absorción de energía luminosa hace que la molécula pase desde un estado fundamental (E_1) a otro excitado (E_2). Posteriormente la molécula relaja su energía mediante distintos mecanismos.

En espectroscopía el término luz no sólo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles. En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm).

La espectroscopía describe la interacción entre la radiación, principalmente la electromagnética, y la materia. Toda radiación electromagnética viene caracterizada por una longitud de onda (λ), una frecuencia (ν) o una energía (E); la relación existente entre ellas está dada por la ecuación de Planck:

: $E = hv = hc/\lambda$ Ecuación 3

Dónde:

E = energía transportada por cuanto de radiación o fotón [J fotón⁻¹]

h = constante de Planck [6,6256 × 10⁻³⁴ J s fotón⁻¹]

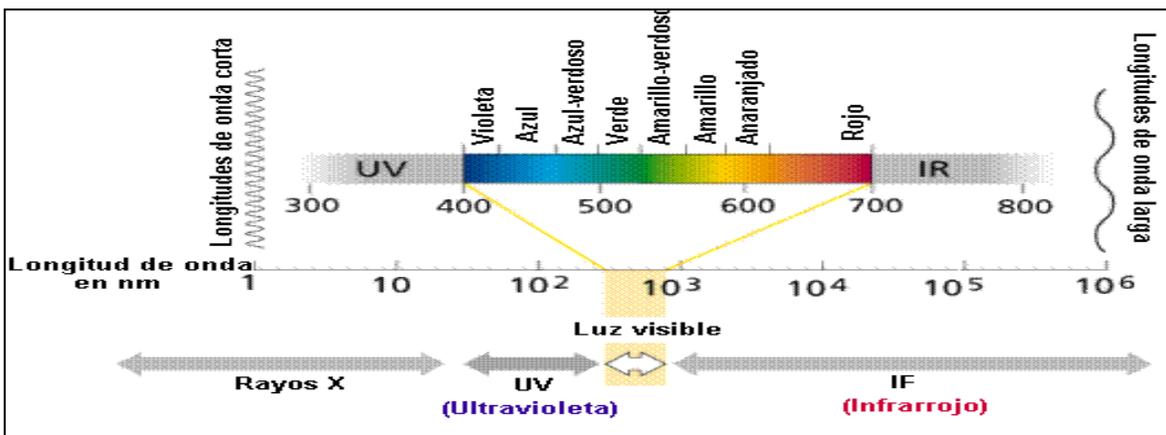
c = velocidad de la luz [2,9979 × 10⁸ m s⁻¹]

λ = longitud de onda [m]

v = frecuencia de la radiación [s⁻¹]

En la Figura 59 se dan los valores de frecuencia y longitud de onda de las distintas regiones del espectro electromagnético:

Figura 59: Representación del espectro de luz a diferentes longitudes de onda.



Nota: El ultravioleta (UV) abarca aproximadamente hasta 400 nm, el visible de 400 a 750 nm y el infrarrojo a partir de 450 nm.

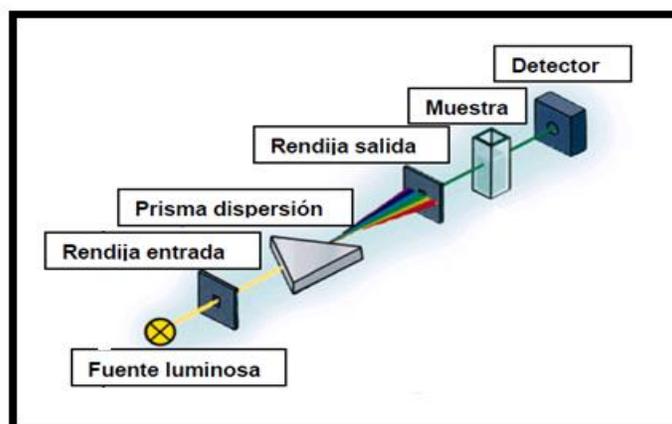
La espectrometría es la técnica espectroscópica usada para evaluar la concentración de una especie y utiliza un instrumento llamado espectrómetro. En el caso de la espectrometría que utiliza fotones (UV-Vis, IR), se suele hablar de espectrofotometría. Para la medición de la intensidad de absorción se usan espectrofotómetros en los cuales se puede medir la absorbancia o la transmitancia.

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. En su funcionamiento una fuente de luz se hace pasar por un monocromador. Este permite seleccionar un haz de luz con una única longitud de onda. Este haz de luz

monocromática incide sobre una celda de ancho b que contiene la solución con el analito. Si la solución absorbe la luz, la potencia radiante incidente (P_0)¹ del haz de luz disminuye al emerger de la celda. Los valores de la potencia radiante emergente (P) tienen que cumplir necesariamente la siguiente relación:

$$P < P_0 \quad \text{Ecuación 4}$$

Figura 60: Esquema básico de un Espectrofotómetro



LEY DE LAMBERT

Todos los métodos espectrofotométricos se basan en dos leyes que combinadas se conocen como la ley de Lambert y Beer. La ley de Lambert establece que la fracción de luz absorbida por un medio transparente es independiente de la intensidad de luz incidente, y cada capa sucesiva del medio absorbe una fracción igual de la luz pasando a través de él. Lo cual puede ser expresado como:

$$\log (I_0/I) = kl \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde, I_0 es la intensidad de la luz incidente, I es la intensidad de la luz transmitida, l es la longitud por donde pasa la luz en la celda del espectrofotómetro y k es la constante del medio. La ley de Beer dice, la cantidad de luz absorbida es

¹ La potencia radiante se define como energía por unidad de tiempo y por unidad de área o sección.

proporcional al número de moléculas del cromóforo a través del cual pasa la luz. Lo cual indica que:

$$k = \epsilon c \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde c es la concentración y ϵ es el coeficiente molar de absorción, una característica propia del cromóforo. ϵ es igual a la absorción de una solución molar en una celda de 1 cm. Retomando la ecuación de Lambert, obtenemos que:

$$\log(I_0/I) = \epsilon cl \quad \text{Ecuación 7}$$

Si consideramos que el término $\log(I_0/I)$ es conocido como absorbancia y en algunas ocasiones el paso de la luz a través de la celda es descrito en términos de transmitancia ($T = I/I_0$), tenemos que:

$$A = \log(1/T) = \epsilon cl \quad \text{Ecuación 8}$$

De acuerdo a la ley de Lambert y Beer, la absorbancia de un soluto depende linealmente de su concentración. La longitud de onda y la fuerza de absorción de una molécula no solo dependen de su naturaleza química sino también del ambiente molecular de sus cromóforos. La espectroscopia es una técnica excelente para seguir y cuantificar los trazadores químicos, porque la ventaja del uso de esta técnica yace en que no es un método destructivo y no requiere grandes cantidades de muestra.

ANEXO D: PRUEBAS ADICIONALES DE COMPATIBILIDAD DEL FLUIDO DE FRACTURA CON LOS FLUIDOS Y ROCA DEL YACIMIENTO.

D1: TENSIÓN INTERFACIAL.

Este fenómeno se presenta cuando las moléculas que se encuentran en la interfase de un líquido tienden a ser atraídas por la fuerza que ejercen las moléculas del otro líquido y viceversa. Este toma relevancia en la última etapa del fracturamiento hidráulico, cuando se debe retirar de la formación el fluido de fractura roto, para no producir taponamiento en los poros debido a residuos de polímero. Por ende, se requiere que la tensión interfacial entre el fluido de fractura y el fluido de formación que le genere interfase sea baja, para facilitar el desplazamiento en los poros, haciendo la recuperación del fluido de fractura más efectiva y generando menor daño a la formación.

Se buscó que el valor de esta propiedad no cambie al adicionarle el trazador, teniendo como referencia el valor que presentará el fluido sin trazador luego de someterlo el fluido de fractura al proceso de degradación o rompimiento estático en un horno a 61.7°C (143°F, temperatura de diseño).

Se evaluó el comportamiento de la tensión interfacial entre el fluido de fractura base y el fluido de fractura preparado con el trazador y el crudo del campo Tibú. Este procedimiento se realizó por el método de la gota giratoria o "*Spinning Drop*", en el cual se coloca una gota de fluido menos denso dentro de un tubo lleno de líquido más denso, y que se hace girar el tubo sobre su eje de tal forma que la gravedad centrípeta excede considerablemente la gravedad natural, se tiene un sistema en el cual el vector gravedad apunta del eje hacia la pared del tubo. En este sistema la fuerza de gravedad tiende a reunir el fluido menos denso cerca del eje, lo que resulta en un alargamiento de la gota, mientras que la fuerza de tensión tiende a reducir el área interfacial de la gota, lo que resulta en un encogimiento. La prueba se realizó en un equipo marca **Grace Instruments**, de propiedad del Laboratorio de Química de Producción, a la temperatura del yacimiento, siguiendo la siguiente ecuación:

$$\gamma = 1.44 \times 10^{-7} (\Delta\rho) (D)^3 (\theta)$$

Ecuación 9

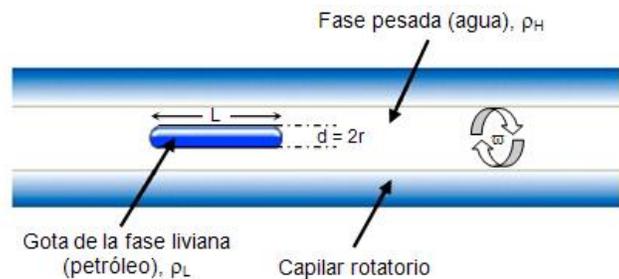
Dónde:

$\Delta\rho$: diferencia de densidades de los dos fluidos a la temperatura de interés

D: diámetro de la gota leído en el equipo (mm)

θ : revoluciones por minuto a la que gira el capilar del equipo (rpm)

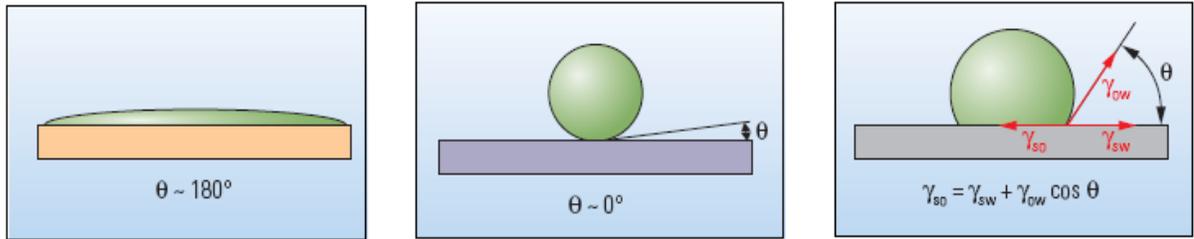
Figura 61 : Principio de medición de tensión interfacial por la gota giratoria.



D2: MOJABILIDAD VISUAL

El término mojabilidad describe la preferencia de un sólido por estar en contacto con un fluido en lugar de otro. Un fluido no mojante será desplazado de la superficie del sólido por el fluido mojante, y este último a su vez se extenderá por toda la superficie (Figura 62. a). Al contrario si un fluido no mojante cae sobre una superficie cubierta de fluido mojante, formara gotas, minimizando su contacto con el sólido. (Figura 62.b). Si la condición no es fuertemente mojable por agua ni por petróleo, el equilibrio de las fuerzas del sistema petróleo-agua-sólido dará como resultado un ángulo de contacto θ (Figura 62.c).

Figura 62 : Angulo de contacto en la mojabilidad. a. Superficie mojable por petróleo. b. Superficie mojable por agua. c. Superficie con mojabilidad intermedia.



Fuente: Abdallah, Wael. et al. Wettability Fundaments

Esta prueba se realiza, siguiendo la norma API RP 42, y bajo el instructivo de ensayo código CLX-LQP-I-002. Que se describe a continuación.

Para la prueba se tomó arena, (referencia *Ottawa* malla 20/40) se puso en contacto con un volumen del fluido de fractura a evaluar completamente degradado y se agitó manualmente de manera leve hasta lograr contacto. Se dejó por 1 hora, a temperatura ambiente y después se retiró el exceso de tratamiento drenándolo por la parte superior, quedando la arena impregnada.

Aparte, se tomaron 2 probetas en las cuales se adicionó varsol (fase aceite) y agua en cada una. Posteriormente, se tomó una muestra de la arena tratada y se vertió en cada una de las probetas, observando su comportamiento a medida que descendía. La dispersión de la arena en una determinada fase indica que está mojada preferencialmente por dicha fase, por el contrario la aglomeración de la arena al contacto con la fase, indica que no muestra mojabilidad en este medio. Si se observa la dispersión de la arena en ambas fases se considera que la mojabilidad visual es mixta y según la norma API RP 42, para una mejor definición del comportamiento, se recomienda realizar pruebas específicas como la prueba de “ángulo de contacto”.

ANEXO E: DESPLAZAMIENTO EN MEDIO POROSO Y BALANCE DE MASA

Con el objetivo de evaluar la eficiencia de recuperación del fluido de fractura, usando los trazadores químicos seleccionados hasta esta etapa, se realizaron tres ensayos de desplazamiento en medios porosos. Para ello, se preparó muestras de Berea y fluido fractura Delta frac 140 dosificado con uno o dos trazadores seleccionados como se describe en la. Tabla 32

Tabla 32: Ensayo de desplazamientos en medio poroso

# de Prueba (Berea)	Trazador	Concentración Trazador (ppm)	Diámetro Berea (cm)	Longitud Berea (cm)	Longitud de la fractura (cm)	Ancho de la fractura (cm)	Volumen poroso Berea (cm ³)	Permeabilidad absoluta Berea (mD)
1	FLU	4,5	3,81	9,6	4,8	0,3	23,3	65,55
2	FLU/TIO	4,5/50	3,81	9,6	4,8	0,3	19,9	51,63
3	EOS/TIO	4,5/50	3,81	9,6	4,8	0,3	23,3	56,41

Se realizaron ensayos de desplazamiento a través de medios porosos, *coreflooding*, que simulaban una roca fracturada. El procedimiento usado está basado en el trabajo conducido por Carrascal, Pachón & Molina, 2013^[19]. Las pruebas se realizaron en un equipo completamente automatizado, *AFS 200 AUTOFLOOD* y con características específicas.

Los procesos que se llevan a cabo cuentan con un registro continuo de las condiciones de prueba y de las variables involucradas en cada una de las etapas del desplazamiento; además, los datos son almacenados en tiempo real, permitiendo un análisis completo a lo largo de la prueba realizada.

Medio poroso empleado

Los medios porosos fueron preparados utilizando bereas de 9,6 centímetros de longitud, 3,8 cm de diámetro. Se simularon fracturas abriendo una hendidura vertical de 0,3 cm de espesor con longitud de 4,8 cm, correspondiente a la mitad de la longitud total de la muestra de la berea utilizada. La hendidura ó fractura se rellenó con propante denominado *Brady Sand 16/30*, que corresponde al propante a utilizar en la campaña de fracturamiento para el campo Tibú. Los medios porosos se les determino las siguientes propiedades básicas.

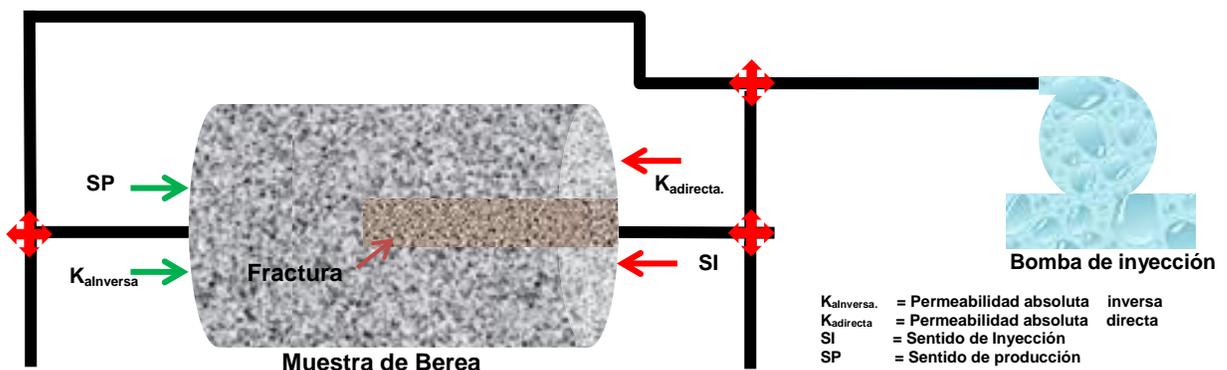
- *Porosidad*: En términos generales, la porosidad representa el volumen disponible para el almacenamiento de fluidos en el medio poroso. Se calcula de la relación existente entre el espacio vacío que puede contener fluidos y el volumen total del medio poroso. Existen dos maneras para definirla: la primera se denomina porosidad absoluta y cuantifica el espacio vacío dentro de un medio poroso que puede ser ocupado por fluidos (interconectados o no), la segunda se denomina porosidad efectiva y representa los espacios comunicados que contienen fluidos dentro del medio poroso. La porosidad es afectada por variables como el tamaño y la forma de los granos, así como por la forma de empaquetamiento del medio poroso.
- *Permeabilidad absoluta*: La permeabilidad es una medida de la facilidad con que fluye un fluido en el medio poroso. Al igual que la porosidad su valor depende del material empleado y la forma de empaquetamiento.

Procedimiento de desplazamiento en medios porosos.

El procedimiento empleado se divide en varias etapas, como se describe a continuación.

Acondicionamiento del equipo

Figura 63: Esquema Básico de los desplazamientos en medio poroso



* Cuando se calcula la permeabilidad en sentido de inyección, se calcula la permeabilidad directa.

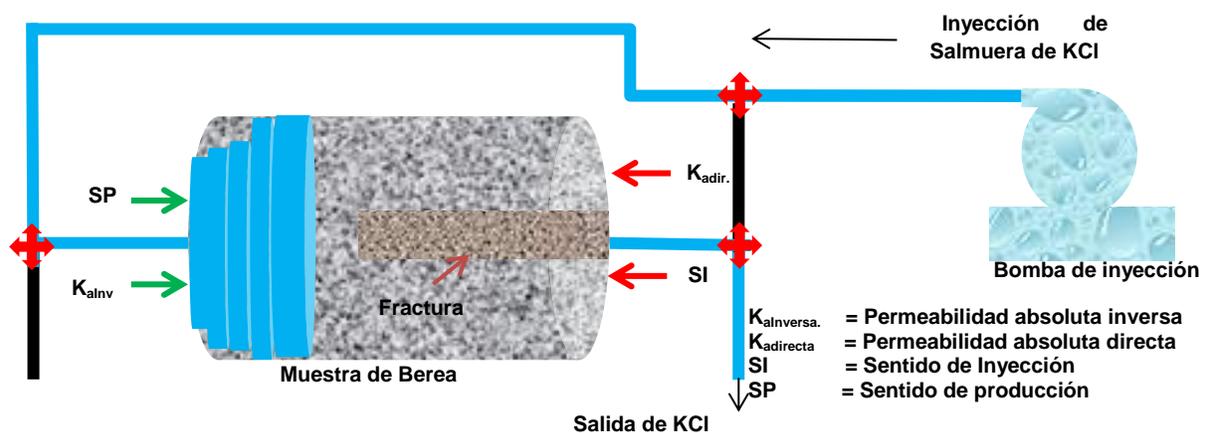
** Cuando se calcula la permeabilidad en sentido de producción, se calcula la permeabilidad inversa.

- ✓ Preparación de los fluidos a utilizar en el desplazamiento: (Salmuera de KCl desairada, soluciones de trazadores, Fluido de Fractura dosificado con trazador, solución de hipoclorito).
- ✓ Estabilizar la muestra en un porta núcleos de 5 pulgadas a condiciones de prueba (Ty: 62°C, presión de confinamiento: 1000 psi y presión de producción: 200 psi).
- ✓ Se hace vacío en el sistema durante un período de cuatro horas con el fin de garantizar que en las líneas y el arreglo de núcleos no quede aire, para obtener una medición exacta del volumen poroso.
- ✓ Determinar el volumen poroso de la Berea por saturación con salmuera de KCl.

Determinación de la permeabilidad base.

Mediante desplazamiento de salmuera de KCl al 2% P/V, en sentido de producción (SP) (Q: 1mL/min) (Ver figura 64) se determinó la permeabilidad absoluta (K_{alnv}) de cada una de las muestras de bereas con la fractura creada y empacada con el apuntalante. Se obtuvieron permeabilidades absolutas de 66,55, 51,63 y 56,41 mD respectivamente

Figura 64: Esquema básico para la determinación de la permeabilidad base



Cálculo de parámetros

Volumen poroso. El volumen poroso de cada empaque de arena se calcula teniendo en cuenta la diferencia de peso antes y después de la saturación inicial con salmuera. (Ver tabla 2)

$$V_P = \frac{M_{\text{Sat}} - M_{\text{Sin sat}}}{\rho} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde,

V_P = Volumen poroso (cm³)

M_{Sat} = Peso del medio poroso saturado con salmuera (g)

$M_{\text{Sin sat}}$ = Peso del medio poroso sin saturar (g)

ρ = Densidad de la salmuera sintética (1,0 g/mL aprox.)

Volumen total y porosidad. El volumen total es calculado a partir del diámetro y la longitud del medio poroso usando la fórmula para el volumen de un cilindro.

$$V_T = \frac{\pi}{4} D^2 L \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde,

V_T = Volumen total del medio poroso (cm³)

D = Diámetro del medio poroso (cm)

L = Longitud del medio poroso (cm)

La porosidad fue calculada dividiendo el volumen poroso entre el volumen total del medio poroso

$$\Phi = \frac{V_P}{V_T} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde,

Φ = Porosidad

V_P = Volumen poroso (cm³)

V_T = Volumen total (cm³)

Permeabilidad. La permeabilidad absoluta del medio poroso es calculada mediante la Ley de Darcy usando las características del medio poroso, la razón de flujo y el diferencial de presión empleados durante la inyección del fluido en estado estacionario, después de saturar el medio poroso con salmuera.

La permeabilidad puede expresarse como

$$k = \frac{C_2 Q \times \mu \times L}{C_1 \Delta P \times A} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde,

Q = Razón de flujo (cm³/seg)

ΔP = Diferencial de presión (psi)

A = Área (cm²)

μ = Viscosidad (cP)

L = Longitud (cm)

k = Permeabilidad (mD)

C₁ = 0,068046 y C₂ = 1000, constantes de proporcionalidad para hacer la ecuación dimensionalmente consistente según la Norma API RP40.

Tabla 33: Determinación de la porosidad y permeabilidad absoluta de la Berea

# de Berea	Trazador	Diámetro Berea (cm)	Longitud Berea (cm)	Volumen total Berea (cm ³)	Peso Berea sin saturar (g)	Peso Berea saturada (g)	Densidad salmuera KCl (g/(cm ³))	Area Transversal Berea (cm ²)	Volumen poroso Berea (cm ³)	Tiempo transcurrido (min)	Volumen de KCl desplazados (ml) (VP)	Permeabilidad absoluta Berea (mD)
1	FLU	3,81	9,6	109,4	263,2	286,5	1	11,4	23,3	277,1	277,1 11,9	65,55
2												
3												

Etapa 1. Desplazamiento del fluido de fractura

- ✓ Se inyectaron 3 volúmenes porosos (VP) del fluido de fractura armado y dosificado con fluoresceína a una concentración de 4,5 ppb, en el sentido de inyección (SI) de la Berea, sin superar el diferencial de presión. (Ver figura 65) Se recolecto los efluentes para calcular el contenido de polímero y trazador.

- ✓ Se dio un tiempo de cierre de 2 horas después de la inyección del fluido de fractura para garantizar rompimiento parcial del fluido de fractura y crear daño en la berea fracturada.

Figura 65: Esquema Básico para la Inyección del fluido de Frac.

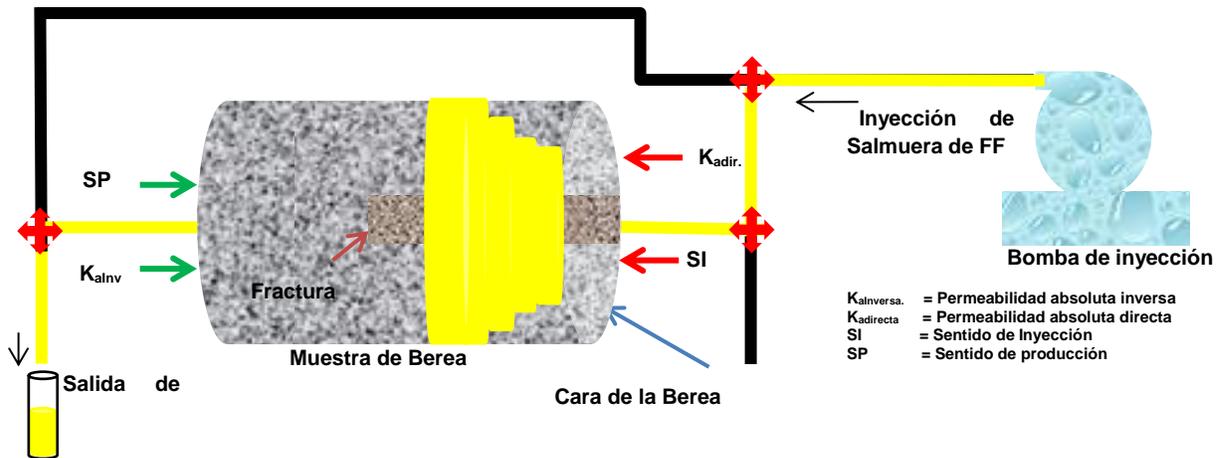


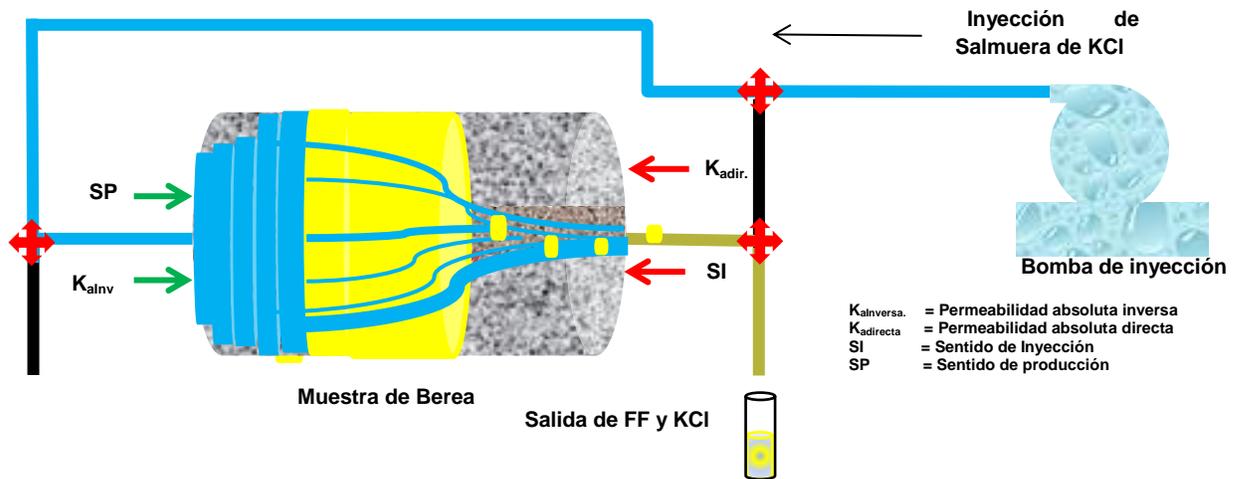
Tabla 34: Fluido de fractura desplazado

Observación	Tiempo	Volumen de KCl desplazados	
	(min)	(ml)	(VP)
Volumen Fluido de Fractura desplazado hasta la cara de la Berea	12,3	12,3	0,52
Volumen Fluido de Fractura que ingreso a la Berea	58,6	58,6	2,51
Volumen Fluido de Fractura total desplazado	70,9	70,9	3,03

- ✓ Se recirculan 40 ml de KCl por bypass para recolectar fluido de fractura que queda en el tubing. Realizado el bypass queda un remanente de fluido de fractura en el tubing de aproximadamente 2,5 ml que equivale a 0,02 VP.
- ✓ Posteriormente se desplazó salmuera de KCl al 2% P/V (SP, Q: 1mL/min) hasta obtener estabilidad del diferencial de presión durante 10 volúmenes porosos continuos como mínimo y se determinó el retorno de permeabilidad (ver figura 66). Los retornos de los fluidos de fractura desplazados a través de la berea fueron colectados y rotulados en fracciones consecutivas en una serie de tubos de ensayo graduados.

- ✓ Durante la recuperación con salmuera de KCl los retornos colectados fueron utilizados para determinar la concentración de los trazadores y de goma guar (polímero) cada volumen poroso.

Figura 66: Esquema Básico para la recuperación del fluido de fractura mediante desplazamiento de salmuera de KCl



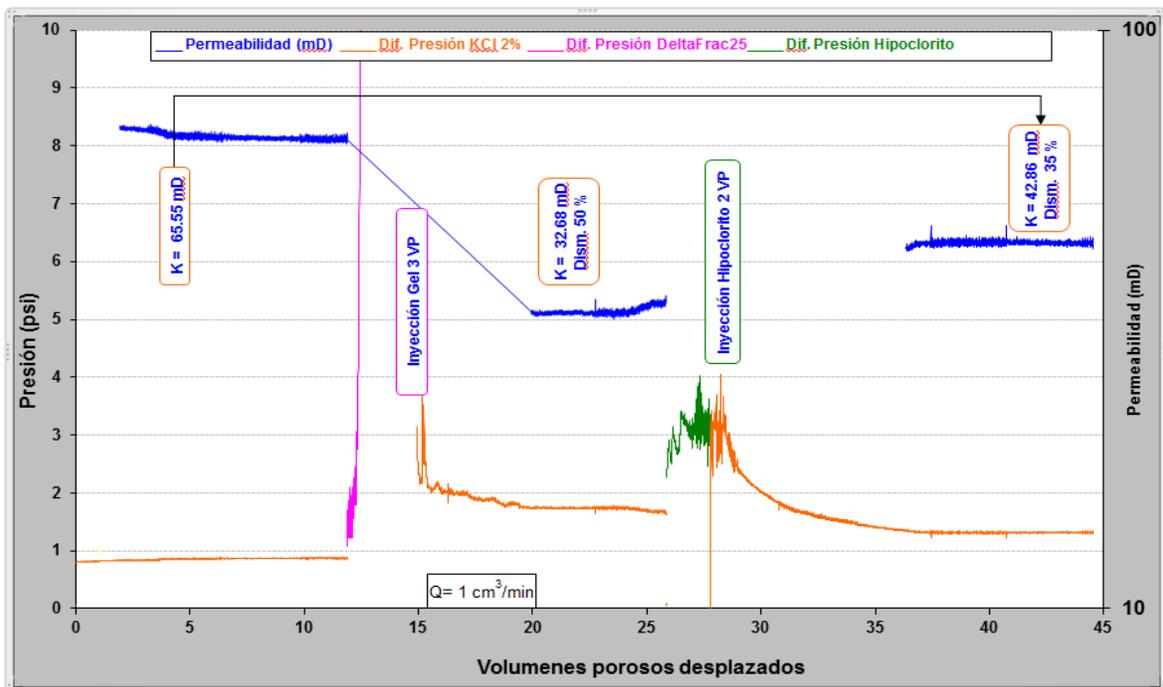
ETAPA 2. Aplicación del tratamiento pos- fractura

- ✓ Inyectar 2VP de solución de hipoclorito de sodio al 5,5% (hipoclorito comercial) en sentido de inyección. Se dio un tiempo de cierre de 2 horas después de la inyección del hipoclorito para garantizar rompimiento del fluido de fractura y retirar del sistema poroso el polímero remanente. Recoger todos los efluentes para cuantificar polímero y trazador removido.
- ✓ Desplazar salmuera estándar de KCl al 2% p/v (SP, Q: 1mL/min), en sentido de producción (SP) hasta alcanzar la estabilidad en el diferencial de presión.
- ✓ Los retornos colectados fueron utilizados para determinar la concentración de los trazadores y de goma guar (polímero) cada volumen poroso.

La figura muestra los resultados obtenidos. En la primera parte se observa el diferencial de presión y la permeabilidad absoluta base (65,55) obtenida con el desplazamiento de KCl; posteriormente se observa un aumento en diferencial de presión (mayor a 10 psi), causado por la inyección del fluido de fractura. A

continuación se inicia el retorno de permeabilidad con salmuera de KCl y el diferencial de presión disminuye. El polímero retenido causa una disminución en la permeabilidad del 50%. Seguido se inyecta el tratamiento pos – fractura, el cual causa un aumento pequeño y posterior disminución en el diferencial de presión. Finalmente el diferencial de presión se estabiliza con el desplazamiento de la salmuera de KCl. El tratamiento pos – fractura causa un aumento en la permeabilidad, pasando de 32,86 mD al 42,86mD.

Figura 67: Evaluación en condiciones dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - trazador fluoresceina berea # 3



BALANCE DE MASA

La masa de cada trazador y el polímero recuperado, junto con el volumen total de los efluentes retornados (“flowback”) se utilizaron para calcular la eficiencia de recuperación del fluido de fractura empleando los principios de balance de masas.

Tabla 35: Ecuación de balance de masa

Ecuación de balance de masa para los trazadores				
1	2	3	4	5
W de trazador retenido en el core	=	W de trazador desplazado	-	W de trazador que pasó el core
			-	W de trazador desplazado por bypass
				-
				W de trazador desplazado por KCl

La masa de trazador desplazado (en mg) (Segundo termino en la ecuación) se calculó multiplicando la concentración de trazador medida (en ppm) del fluido de fractura por el volumen de fluido de fractura desplazado en L. (ver tabla 36)

Tabla 36: Masa de trazador inyectado

Volumen Poroso Berea		Con. real del Trazador			FF Inyectados (3 VP)		Trazador Inyectado
(mL)	L	ppm	ppb	(mg)	(mL)	L	(mg)
23,3	0,023	4,473	4473	1,34	69,9	0,070	0,31

Los efluentes que corresponden a los términos tres y cuatro de la ecuación de balance de masa son recolectados en un solo recipiente. Posteriormente, se determina el volumen total recolectado y mediante la relación de absorbancia con la concentración, obtenidas con métodos espectrofotométricos (Ver anexo A2) se calcula la concentración de trazador en el efluente. La masa de trazador (en mg) se calculó multiplicando la concentración de trazador medida (en ppm) por el volumen de fluido recolectado en L.

Tabla 37: Volúmen de fluido de fractura remanentes

Volúmen Remanentes		
	mL	L
*Volúmen de Fluido de Fractura	88,0	0,088
Volúmen tratamiento pos- fracturara	25,1	0,0251

*Volúmen que de FF que paso el core durante el desplazamiento del fluido de fractura y fluido recuperado por bypass.

La cantidad de trazador en cada efluente (en mg) obtenido después del desplazamiento con KCl, se calculó multiplicando la concentración de trazador medida (en ppm) por el volumen de efluente (un VP). El total de trazador en los efluentes (en mg) se calcula sumando las cantidades de trazador en cada efluente (en mg). Los resultados alcanzados en la recuperación de trazador durante el desplazamiento, en masa como en porcentaje se observan en la tabla 38.

Tabla 38. Resultado de la evaluación en condiciones dinámicas - Fluido Delta Frac 25 - trazador fluoresceína Berea # 3.

ETAPA 1: NH4CL				
Volumen porosos desplazados	Trazador efluente	Trazador en el efluente	Trazador Recuperado	Trazador Recuperado Acumulado
	(ppb)	(mg)	%	%
1	594,6	0,0139	4,4%	4,4%
2	538,0	0,0125	4,0%	8,4%
3	499,1	0,0116	3,7%	12,2%
4	439,1	0,0102	3,3%	15,4%
5	400,7	0,0093	3,0%	18,4%
6	371,1	0,0086	2,8%	21,2%
7	348,7	0,0081	2,6%	23,8%
8	300,6	0,0070	2,2%	26,0%
9	283,4	0,0066	2,1%	28,1%
10	271,0	0,0063	2,4%	30,2%
11	261,5	0,0061	2,5%	32,1%
Paso de fluido y bypass	522,8	0,0460	14,7%	47,8%
	Total Recuperado	0,1464		
	Promedio	0,0122		
	% Recuperado (mg)	47,8%		

Finalmente reemplazando los valores en cada términos de la ecuación de balance de masa, se obtiene la cantidad de trazador retenido junto con el fluido de fractura en el medio poroso. La masa retenida es de 0,1634 mg equivalente al 52,2% del trazador inyectado, es decir que se recuperó el 47,8%, como se observa en la tabla 39.

Tabla 39. Fluido de fractura retenido en el medio poroso

Ecuación de Balance de masa para los trazadores								
1	=	2	-	3	-	4	-	5
W de trazador retenido en el core	=	W de trazador desplazado	-	W de trazador que pasó el core	-	W de trazador desplazado por <i>bypass</i>	-	W de trazador desplazado por KCl
W de trazador retenido en el core	=	0,3127	-		-	0,0460	-	0,1033
W de trazador retenido en el core		0,1634						

Posteriormente, se repite el procedimiento para calcular la cantidad de trazador recuperado durante la aplicación del tratamiento pos-fractura. Los resultados obtenidos se observan la tabla 40. De forma similar se realiza el cálculo del polímero, pero la concentración en los efluentes es determinada por el método del DNS. (ver Anexo F)

Tabla 40. Fluido de fractura retenido en el medio poroso

Etapa 1: Trazador (fluoresceína) recuperado con KCl	
Masa Inicial de trazador Desplazada	0,3127
Masa de trazador que paso y masa recuperada en el <i>bypass</i>	0,0460
Masa de Trazador. recuperado con KCl	0,1033
Masa Total de trazador recuperada en la etapa 1	0,1493
% de Trazador. recuperado en la etapa 1	47,8%
Etapa 2: Trazador (fluoresceína) recuperado con NaClO	
Masa de Trazador retenido en la berea Etapa 2	0,1634
Masa de trazador que paso y masa recuperada en el <i>bypass</i>	0,0108
Masa de Trazador recuperado con KCl después de NaClO	0,0420
Masa Total de trazador recuperada en la Etapa 2	0,0528
% de Trazador retenido recuperado en la etapa 2	32,3%
Masa de Trazador final Retenido	0,1106
% de trazador final retenido en el core	35,4%

ANEXO F: MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE POLIMERO

La concentración de polímero goma guar en el fluido de fractura se determinó mediante el colorimétrico DNS (Acido 3,5 dinitrosalicílico) usando el espectrofotómetro UV-VIS *Hach DR 5000*. El cual se basa en una reacción redox entre el ácido 3,5 dinitrosalicílico y los azúcares reductores presentes en la muestra.

El procedimiento experimental para la realización de la curva de calibración se describe a continuación:

- Preparar solución *Stock* de 5000 ppm de glucosa (C₆H₁₂O₆). 0,25 g de glucosa en 50 mL de agua.
- Preparar 50 mL de solución acuosa (estándares) conteniendo 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000 ppm de glucosa a evaluar.
- Tomar 0.5ml de cada solución estandar y mezclar con 0.5ml de DNS
- Llevar a baño de maría durante 10 min
- Enfriar las muestras en agua con hielo para detener la reacción.
- Agregar 5 mL de agua.
- Determinar la absorbancia de los estándares a una longitud de onda de 540 nm.

Tabla 41: Calibración método DNS

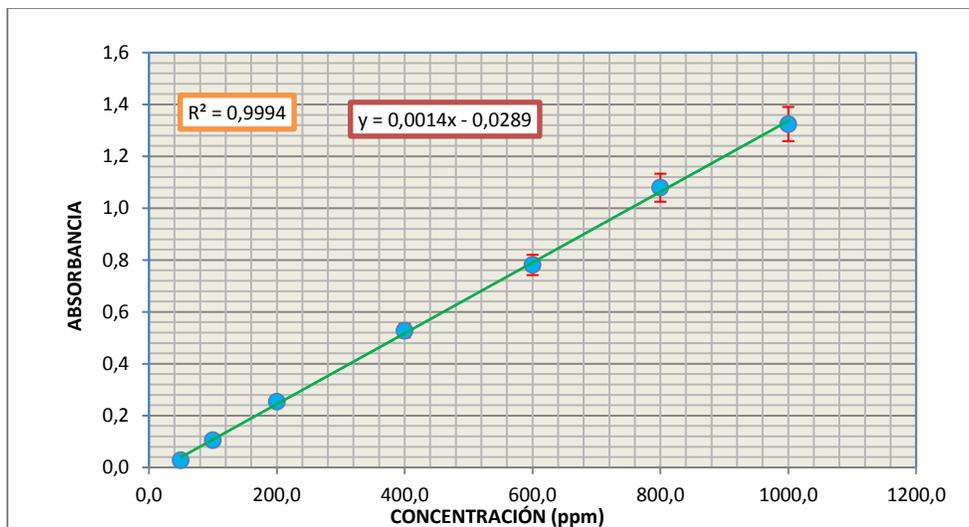
Conc (ppm)	Conc. (ppb)	Absorbancia			Media	Des. Estandar	CV	%C.V
		1	2	3				
50,0	50000	0,028	0,027	0,028	0,028	0,001	0,021	2,087
100,0	100000	0,100	0,110	0,105	0,105	0,005	0,048	4,762
200,0	200000	0,251	0,258	0,253	0,254	0,004	0,014	1,420
400,0	400000	0,524	0,525	0,534	0,528	0,006	0,010	1,044
600,0	600000	0,781	0,792	0,770	0,781	0,011	0,014	1,408
800,0	800000	1,085	1,077	1,075	1,079	0,005	0,005	0,490
1000,0	1000000	1,318	1,323	1,332	1,324	0,007	0,005	0,536

Determinación de la concentración de polímero en las muestras

- Tomar un mililitro de muestra de los efluentes previamente homogenizado en un tubo de ensayo.
- Adicionar un 1 mL de HCl al 20%
- Llevar a baño de marla por 20 min
- Enfriar en agua para detener la reacción.
- Llevar a pH básico o neutro adicionando NaOH concentrado.

- Determinar la cantidad de polímero usando la curva de DNS

Figura 68: Curva de calibración DNS



ANEXO G: METODOLOGÍA

Figura 69: Metodología para evaluar los trazadores



METODOLOGÍA

La metodología establecida para evaluar nuevas sustancias como posibles trazadores en un fluido de fractura estaba basada en cinco pilares mediante los cuales se evalúan, para que puede ser usado como medio para determinar la recuperación del fluido de fractura después del proceso de fracturamiento hidráulico.

- I. Selección del fluido de fractura y conocer sus características fisicoquímicas.
- II. Seleccionar de las sustancias con las características mínimas requeridas.
- III. Los métodos analíticos cuantitativos para detección y cuantificación deben ser sencillos, rápidos y económicos.
- IV. Los trazadores deben presentar mínima adsorción (<5%) con el propano los minerales y del yacimiento.

Una breve explicación del procedimiento usado se detalla a continuación.

I. Seleccionar de sustancias para ser evaluadas como posibles trazadores en el fluido de fractura.

Tabla 42. Criterios de selección de los trazadores.

No reaccionan entre si

No se degradan con la temperatura o tiempo

Son trazables y detectables a bajas concentraciones.

Son ambientalmente amigables

Manejo seguro y fácil disposición.

Fácilmente solubles en agua

Presenten un grado de adsorción mínimo.

Compatibles con los fluidos de fractura/yacimiento

Para realizar correctamente el trazado y realizar un análisis cuantitativo de datos fidedigno, los trazadores deben cumplir criterios de selección. Estos criterios se presentan en la tabla 42. Estos criterios deben considerando la compatibilidad de la sustancia con los fluidos y roca del yacimiento, así como éxito técnico y económico de la operación.

II. Determinar e implementar un método analítico cuantitativo apropiado junto con la metodología para la detección y cuantificación de cada uno de los trazadores químicos evaluados.

Teniendo en cuenta la disponibilidad de los equipos y características químicas de las sustancias seleccionadas, se estableció las técnicas espectroscópicas UV-Vis (Ultravioleta-Visible) y fluorospectrometría como base para determinar la concentración de trazador en el fluido de fractura. El procedimiento empleado se describe a continuación.

- Establecer la técnica más adecuada para cada trazador de acuerdo a sus propiedades. (Espectroscópicas UV-Vis o fluorospectrometría)
- Establecer el procedimiento detallado para la detección y cuantificación de cada trazador. (Ej. Para la determinación de Nitratos se usó el método de Método de Caron y Becquet que se describe con detalle en el Anexo A1)
- Verificar restricciones y condiciones del método.
- Calibración de los equipos empleados.
- Pruebas preliminares para determinar el rango de concentración en el cual es detectado el trazador con el método seleccionado, usando como fluido base el agua.
- Establecer curva base que relacione la absorbancia con la concentración del trazador teniendo como fluido base el agua.
- Verificar que la respuesta en la cuantificación de la concentración del trazador presente una tendencia lineal que se ajuste a la Ley de Beer Dado que la linealidad debe ser una condición de los métodos espectroscópicos para que se pueda hacer una relación directa y proporcional de la respuesta espectroscópica con la concentración.
- Repetir el procedimiento usando como base el fluido de fractura roto.

Los trazadores que no presentan una tendencia lineal en la relación de absorbancia con la concentración, son descartados.

III. Determinar la adsorción de los trazadores seleccionados en los minerales del yacimiento

Como los métodos de cuantificación de los trazadores químicos empleados están basados en la conservación de masa, la pérdida de trazador se traduce directamente en una menor exactitud de los resultados. Este efecto adverso puede producirse debido a la adsorción o reacciones químicas entre el trazador y el medio; por lo cual es indispensable reducir la incertidumbre de la medida, determinando la adsorción de los trazadores en la roca.

Los ensayos de adsorción se realizaron llevando a cabo un experimentos con soluciones de trazador a tres diferentes concentraciones para cada trazador sobre la mezcla de minerales constituida por 90% arena (referencia Ottawa malla 80/100) y 10% de caolinita y sobre la mezcla de minerales constituida por 90% arena natural (*Brady Sand* 16/30). La adsorción es determinada inicialmente en soluciones acuosas y posteriormente en soluciones de fluido de fractura roto.

Para este trabajo se establece que la cantidad de trazador adsorbida no debe ser mayor al 5% del trazador inyectado. Las sustancias que no superen los ensayos son descartadas.

IV. Evaluar el efecto de los trazadores químicos seleccionados sobre las propiedades fisicoquímicas del fluido de fractura

Al adicionar otro componente al fluido de fractura (trazador Químico) puede o no modificar las propiedades de este fluido; la caracterización tanto del fluido de fractura como de la mezcla fluido de fractura trazador, es un parámetro de calidad y un medio de monitoreo para garantizar que las sustancias químicas adicionadas no cambien las propiedades del fluido de fractura, por procesos de contaminación y/o reacciones debidas al medio que están expuestas.

Para el análisis se realizaron tres tipos de ensayos fluido-fluido, roca-fluido y reológicas. Para esto se realiza un análisis donde se comparan muestras de fluido de fractura preparado con trazador y otra sin trazador (blanco). Las pruebas realizadas se describen la tabla.

Tabla 43. Ensayos de compatibilidad fluido/trazador realizados

D. Pruebas de interacción fluido/fluido		
PRUEBA	DESCRIPCIÓN	OBJETIVO
Solubilidad	Se realiza durante la preparación del fluido de fractura y la adición del trazador al fluido de fractura. Y se realiza el seguimiento durante el rompimiento estático del fluido.	Observar si los aditivos empleados son solubles entre sí o por el contrario tienden a formar precipitados o turbidez.
Compatibilidad	Se toma como referencia la norma API RP 42. Se evalúa la compatibilidad entre el fluido de fractura + trazador y los fluidos de la formación (agua y crudo).	Se evalúa cualitativamente la separación de fases y la formación de emulsiones. Las mezclas se emulsionaron manualmente por 60 s y se llevaron a la temperatura del ensayo 143°F durante 2 horas.
Tensión interfacial	Se realiza por el método de la gota giratoria o <i>Spinning drop</i> , en un equipo marca Grace Instruments La prueba se realiza entre el fluido de fractura más trazador y los fluidos de la formación.	Determinar la tensión interfacial medida a temperatura y presión del yacimiento.
E. Pruebas de interacción Roca/fluido		
Mojabilidad visual	La determinación de la mojabilidad visual, se basa en la observación de la tendencia de arenas de formación a dispersarse o aglomerarse en medio acuoso o en aceite.	Determinar la tendencia que tiene un fluido de fractura preparado con trazador a cambiar la mojabilidad de la roca del yacimiento.
Detergencia	La finalidad de esta prueba es determinar de manera cualitativa la efectividad del surfactante en un fluido, por el grado de impregnación de crudo en las arenas.	Observar la impregnación del fluido preparado con trazador en las rocas del yacimiento.
F. Pruebas reológicas		
Prueba reológicas	Según procedimiento de la norma API -RP 13M.	Se mide el perfil de viscosidad y se busca establecer si el fluido de fractura más trazador tiene la capacidad de conservar su viscosidad en el tiempo.

Si no se observan cambios significativos en los resultados de las pruebas con respecto al fluido de fractura base, las sustancias son seleccionadas para continuar con los ensayos.

V. Desplazamiento en medio poroso

Con los trazadores seleccionados, se realizan pruebas de desplazamiento en medio porosos para determinar la cantidad de fluido de fractura retenido. Para ello se usa el siguiente procedimiento.

- Preparar los medios porosos simulando la fractura del yacimiento.
- Desplazamiento de fluido con trazador en medio poroso.
- Recuperación del fluido mediante desplazamiento de soluciones de KCl.
- Aplicación de tratamiento pos-fractura para recuperar el fluido retenido.
- Cuantificación del trazador recuperado usando los métodos implementados.
- Determinación de la eficiencia de fluido recuperado mediante el cálculo con trazadores, usando balance de masa. (ver anexo F)
- Comparar los resultados con el cálculo obtenido mediante el método del polímero recuperado.

Finalmente, observar si mediante el porcentaje de trazador recuperado está dentro del porcentaje aceptado (> al 85%) y describe los cambios en la permeabilidad, causados por el polímero y fluido de fractura retenido.