

**IMPLEMENTACIÓN DE LA PRUEBA DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO
PARA LA DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE MEMBRANA
MEDIANTE CORRELACIÓN CON LA SELECTIVIDAD IÓNICA
EN ROCAS ARCILLOSAS**

JHOAO ALEXANDER VILLABONA CAMACHO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2009**

**IMPLEMENTACIÓN DE LA PRUEBA DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO
PARA LA DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE MEMBRANA
MEDIANTE CORRELACIÓN CON LA SELECTIVIDAD IÓNICA
EN ROCAS ARCILLOSAS**

JHOAO ALEXANDER VILLABONA CAMACHO

**Proyecto de grado presentado como requisito
parcial para optar al título de Químico.**

**Director: Enrique Mejía, Químico, Ph.D.
Co-Director: Sergio Orozco, Ing. Petróleos.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2009**

DEDICATORIA

A Jesucristo mi Único y Suficiente Salvador, mi Padre Eterno y Amigo Ideal que nunca falla, por darme la vida, la sabiduría, el amor y la hermosa oportunidad de conocerle, te ADORO.

A mis padres Luis Eduardo y Ruth Maria por todo su amor, por colocar en mi vida hermosos y valiosos valores, por su esfuerzo, trabajo y ardua lucha para darme todo lo que tengo, los AMO.

A mi negrita hermosa Damarys por amarme tal como soy, por creer en mi y en mis capacidades, por su incondicional apoyo, te AMO.

A mis hermanos Sandra y Anderson por ser mis compañeros de aventura en esta vida de triunfos y derrotas, por que han sido mi compañía y el motivo de mi lucha, los AMO.

Jhoao Alexander Villabona Camacho

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander nuestra *Alma Mater* por permitir nuestro crecimiento intelectual y facilitar el desarrollo de nuestras capacidades, siempre la llevaremos en nuestro corazón.

Al Instituto Colombiano del Petróleo por abrir sus puertas y darnos la oportunidad de desarrollar la investigación, por los recursos dados, sin los cuales no se hubiese podido llevar a cabo la investigación.

A los Ingeniero Néstor Saavedra, Darwin Mateus, Reynel Corzo, Alexander Martínez, José Humberto Cantilla, Jenny Carvajal, por sus valiosos aportes y comentarios, y a todos los compañeros del Grupo de Estabilidad de Pozo por acompañarme en el desarrollo de esta investigación.

Al Doctor Enrique Mejía y al Ingeniero Sergio Orozco por sus grandes, valiosas y oportunas colaboraciones, por ser guía en el desarrollo del trabajo.

A todos mis hermanos y amigos Emerson, Wilmar, Juan, Reynel, Edwin, Javier, Andrés, Nilson, Yesith's por acompañarme en esta etapa de mi vida.

A Visión Mundial Colombia por creer en la niñez colombiana, por colocar ese granito de arena en la construcción de vidas, por su apoyo económico y social desde mis comienzos.

Y a mis compañeros de la U, Nathaly, Natalia, Fernando, Manuel, Carlos, Angelita, por apoyarme y enseñarme, por esos momentos compartidos, por esas jornadas de estudio y esos momentos de relajación.

Jhoao Alexander Villabona Camacho

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. ESTADO DEL ARTE	4
1.1 LA ESTABILIDAD DE POZO	4
1.2 DESARROLLO HISTÓRICO	5
1.3 FLUIDOS DE PERFORACIÓN	8
1.4 LAS ROCAS ARCILLOSAS	9
1.5 PROPIEDADES DE LAS ROCAS	11
1.5.1 Permeabilidad	12
1.5.2 Porosidad	13
1.5.3 Capacidad de adsorción	13
1.5.4 Capacidad de intercambio catiónico	14
1.5.5 Composición mineralógica	15
1.6 ÓSMOSIS QUÍMICA	16
1.6.1 Ósmosis por difusión	17
1.7 SELECTIVIDAD IÓNICA	18
1.7.1 Potencial de unión líquida	19
1.7.2 Potencial de Nerst	21
1.8 EFICIENCIA DE MEMBRANA	21
1.8.1 Prueba de potencial electroquímico	23
1.8.2 Potencial de Asimetría	24
1.8.3 Prueba de transmisión de presión	24
1.8.4 Correlación entre la SI y la EM	25
2. PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1 SELECCIÓN DE LA CELDA DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO	27
2.2 SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS	29
2.3 CARATERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	30
2.3.1 Establecimiento del contenido inicial de agua	30

2.3.2	Determinación de la composición mineralógica	31
2.3.3	Determinación de la permeabilidad	31
2.3.4	Determinación de la capacidad de intercambio catiónico	31
2.4	PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES	32
2.5	DETERMINACIÓN DE LOS VALORES DE SI	33
2.6	ESTABLECIMIENTO DE LA CORRELACIÓN ENTRE LA SI Y LA EM	35
2.7	DETERMINACIÓN DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN	36
3.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
3.1	LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN	37
3.2	POTENCIALES DE ASIMETRÍA	37
3.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	38
3.4	SELECTIVIDAD IÓNICA DE LAS MUESTRAS	41
3.5	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y DEL TIPO DE SAL SOBRE LA SI	43
3.6	EFFECTO DE LA CIC Y LA k SOBRE LA SI	46
3.7	CORRELACIÓN ENTRE LA SI Y LA EM	47
4.	CONCLUSIONES	51
5.	RECOMENDACIONES	54
	BIBLIOGRAFÍA	56
	ANEXOS	63

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. La ósmosis química es el proceso en el cual existe flujo de solvente. La dirección de flujo es dependiente de la concentración del soluto.	17
Figura 2. En la interacción fluido - roca la roca funciona como una membrana semipermeable no ideal (ya que permite el paso de iones a través de ella), se comporta como una membrana cationicamente selectiva.	18
Figura 3. La selectividad iónica mide la tendencia de la membrana para restringir el paso de aniones a través de ella.	19
Figura 4. Efecto de la EM sobre el peso de lodo mínimo necesario para perforar una formación arcillosa.	22
Figura 5. Esquema del equipo de la prueba de potencial electroquímico para el cálculo de selectividad iónica.	23
Figura 6. Medición de la eficiencia de membrana en rocas, prueba de transmisión de presión, haciendo uso de la celda de difusión.	25
Figura 7. Valores de selectividad iónica de la muestra A durante la interacción con las sales y actividades usadas en el análisis.	44
Figura 8. Valores de selectividad iónica de la muestra B durante la interacción con las sales y actividades usadas en el análisis.	44
Figura 9. Valores de selectividad iónica de la muestra C durante la interacción con las sales y actividades usadas en el análisis.	45
Figura10. Valores de selectividad iónica de la muestra D durante la interacción con las sales y actividades usadas en el análisis.	45

Figura11.	Efecto de la k sobre los valores de SI de las muestras con soluciones de NaCl de diferentes actividades.	46
Figura12.	Efecto de la CIC sobre los valores de SI de las muestras con soluciones de NaCl de diferentes actividades.	46
Figura 13.	Efecto de la relación CIC/ k sobre los valores de SI de las muestras con soluciones de NaCl de diferentes actividades.	47
Figura 14.	Relación entre los valores de EM y los valores de SI de las muestras analizadas cuando interactúan con diversas sales.	49

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Coeficiente de difusión para los iones utilizados en la implementación de la prueba de potencial electroquímico a 20 °C.	20
Tabla 2.	Valores de selectividad iónica y eficiencia de membrana de muestras de rocas arcillosas usadas en el trabajo de investigación de AL-Bazali <i>et al.</i>	26
Tabla 3.	Muestras utilizadas en la implementación de la prueba de potencial electroquímico con sus características generales.	30
Tabla 4.	Relación entre los valores de concentración y los valores de actividad acuosa para soluciones de NaCl, KCl y CaCl ₂ . Los valores finales de actividad acuosa indican los puntos de saturación de cada una de las sales.	32
Tabla 5.	Matriz de pruebas para la estandarización de la prueba de potencial electroquímico. Número de pruebas realizadas a cada una de las muestras.	34
Tabla 6.	Números de transporte de los iones de las sales de NaCl, KCl y CaCl ₂ , determinados a 25 °C.	35
Tabla 7.	Ecuaciones de las líneas de tendencia generadas por los valores de EM y SI de muestras de rocas arcillosas tomados del trabajo de AL-Bazali <i>et al.</i>	35
Tabla 8.	Límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) de la SI para las diferentes sales y concentraciones usadas en el análisis.	37
Tabla 9.	Potenciales de asimetría de las muestras de roca y blancos, determinadas con soluciones de actividad acuosa 0,96.	38

Tabla 10.	Determinación de la actividad acuosa, permeabilidad y capacidad de intercambio catiónico de las muestras usadas en el análisis.	39
Tabla 11.	Valores de concentración de roca total determinados a través de la prueba de DRX para las muestras usadas en el análisis.	40
Tabla 12.	Valores de concentración de fracción menor de 2 micras determinados a través de la prueba de DRX para las muestras usadas en el análisis.	41
Tabla 13.	Determinación de los valores de caída de potencial y SI para las muestras y blancos usados en el análisis.	42
Tabla 14.	Correlación entre los valores de SI con los valores de EM de las muestras usadas en el análisis, a través de líneas de tendencia.	48

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Celda de potencial electroquímico, conjunto de piezas correspondientes a las semiceldas y el portamuestra. Vistas frontal, lateral y superior del acople.	64
ANEXO B. Semiceldas de vidrio de la celda electroquímica. Vista general y lateral, en las cuales se pueden observar los tipos de boquillas que poseen.	64
ANEXO C. Portamuestra de la celda electroquímica, construido en material polimérico y en acero inoxidable. a. Partes del portamuestra. b. Abrazadera con llave de ajuste para el ensamble del portamuestra con las semiceldas.	65
ANEXO D. Balón de tres bocas, requerido para la calibración y mantenimiento de los electrodos de referencia. Balón con porta-electrodos y electrodo de acero, con solución de llenado de KCl.	65
ANEXO E. Soporte de los electrodos de referencia para la celda electroquímica (porta-electrodos); construido en vidrio, hueco en su interior, con un extremo en punta fina y el otro en tapa rosca hueca y con barriga esmerilada.	65
ANEXO F. Soporte de la celda electroquímica, construido en acero inoxidable y con empaques poliméricos, para la acople de las semiceldas.	66
ANEXO G. Resultado de la prueba de adsorción isotérmica realizada a la muestra B, en el laboratorio de TOP del ICP.	66
ANEXO H. Celda de potencial electroquímico. Disposición de las semiceldas para el desarrollo de las pruebas, semicelda 1 ubicada a la izquierda y semicelda 2 ubicada a la derecha de la foto.	67

ANEXO I.	Caída de potencial en función del tiempo para el blanco de muestra, sales de KCl, NaCl y CaCl ₂ , con actividades acuosas 0,96 – 0,93 y 0,96 – 0,85.	67
ANEXO J.	Caída de potencial en función del tiempo para la muestra A, sales de KCl, NaCl y CaCl ₂ , con actividades acuosas 0,96 – 0,93 y 0,96 – 0,85.	69
ANEXO K.	Caída de potencial en función del tiempo para la muestra B, sales de KCl, NaCl y CaCl ₂ , con actividades acuosas 0,96 – 0,93 y 0,96 – 0,85.	70
ANEXO L.	Caída de potencial en función del tiempo para la muestra C, sales de KCl, NaCl y CaCl ₂ , con actividades acuosas 0,96 – 0,93 y 0,96 – 0,85.	72
ANEXO M.	Caída de potencial en función del tiempo para la muestra D, sales de KCl, NaCl y CaCl ₂ , con actividades acuosas 0,96 – 0,93 y 0,96 – 0,85.	73
ANEXO N.	Correlaciones entre la eficiencia de membrana y la selectividad iónica en rocas arcillosas, en presencia de soluciones de NaCl, KCl y CaCl ₂ .	75
ANEXO O.	Composición de roca total de las muestras usadas en el análisis, obtenidas a través de DRX.	75
ANEXO P.	Composición de fracción de roca menor a 2 micras de las muestras usadas en el análisis, obtenidas a través de DRX.	76
ANEXO Q.	Difractogramas de las muestras usadas en el análisis, prueba desarrollada en el laboratorio de DRX del ICP.	76

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AAT	<i>Acetate Ammonium Test</i> (Prueba de Acetato de Amonio).
AFNOR	Asociación Francesa de Normalización.
ANH	Asociación Nacional de Hidrocarburos de Colombia.
API	<i>Americam Petroleum Institute</i> (Instituto Americano del Petróleo).
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales).
A₁	Actividad del fluido de la formación.
A₂	Actividad del fluido o lodo de perforación.
B	Pendiente de la recta.
CIC	Capacidad de intercambio catiónico.
CV	Coefficiente de variación.
DRX	Difracción de Rayos X.
ECOPETROL	Empresa Colombiana del Petróleo S. A.
EM	Eficiencia de membrana.
equi	Equivalentes.
<i>et al.</i>	<i>Et alii</i> (y otros).
GEP	Grupo de Investigación en Estabilidad de Pozo.
ICP	Instituto Colombiano del Petróleo.
<i>k</i>	Permeabilidad.
lb	Libra.
LD	<i>Limit of Detection</i> (Límite de detección).
LQ	<i>Limit of Quantification</i> (Límite de cuantificación).
MBT	<i>Methylene Blue Test</i> (Prueba de Azul de Metileno).
OBM	<i>Oil Based Mud</i> (Fluido Base Aceite).
pH	Potencial de hidrógeno.
PPE	Prueba de potencial electroquímico.
ppg	<i>Pounds per galon</i> (libras por galón).

ppm	Partes por millón.
PTP	Prueba de transmisión de presión.
p/p	Porcentaje peso - peso.
R²	Coefficiente de correlación.
SD	<i>Standard Deviation</i> (Desviación estándar)
SI	Selectividad iónica.
SPE	<i>Society of Petroleum Engineers</i> (Sociedad de Ingenieros de Petróleos).
TOP	Tecnologías Operacionales.
UIS	Universidad Industrial de Santander.
USA	<i>United States of America</i> (Estados Unidos de América)
WBM	<i>Water Based Mud</i> (Fluido Base Agua).
<X>	Promedio.
μD	Microdarcy.

RESUMEN:

TITULO: IMPLEMENTACIÓN DE LA PRUEBA DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE MEMBRANA MEDIANTE CORRELACIÓN CON LA SELECTIVIDAD IÓNICA EN ROCAS ARCILLOSAS*

Autor: JHOAO ALEXANDER VILLABONA CAMACHO**

Palabras claves: eficiencia de membrana, selectividad iónica, prueba de potencial electroquímico, estabilidad de pozo, interacción química, ósmosis, rocas arcillosas, actividad acuosa.

En la presente investigación se implementó la prueba de potencial electroquímico para la determinación de la eficiencia de membrana mediante correlación con la selectividad iónica en muestras de rocas arcillosas. Las muestras usadas en el análisis corresponden a rocas de diversos pozos colombianos de interés geológico como el Castilla Norte 33, el Petrolea 224 y el Liria YZ-10. Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), permeabilidad (k) y capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Los resultados de este estudio muestran los valores de selectividad iónica (SI) de diversas muestras de rocas arcillosas. La evaluación del efecto del tipo y de la concentración de sal sobre estos valores y la evaluación de la relación entre los valores de SI y propiedades de la roca tales como la composición mineralógica, la k y la CIC. Las soluciones de NaCl con actividades de 0,85 y 0,93 generaron los valores más altos de SI en todas las muestras analizadas. Los valores de SI tienen una relación directamente proporcional con la k y la CIC. Los valores de SI variaron entre 3,1 % y 76,7 %. Las muestras del pozo Liria YZ-10 (10700,27 pies) y del pozo Petrolea 224 (1302,71 pies) mostraron los mayores valores de SI. La muestra obtenida del pozo Petrolea 224 (1062,33 pies) presentó los menores valores de SI con las diversas combinaciones de sal y concentración, los cuales estuvieron por debajo de los límites de detección con las soluciones de CaCl_2 .

Finalmente, fueron determinados los valores de eficiencia de membrana (EM) mediante correlación con los valores de SI a través de ecuaciones de líneas de tendencia de datos de literatura para cada una de las muestras. Los valores de EM variaron entre 0,3 % y 3,5 %. La muestra obtenida del pozo Liria YZ-10 presentó los mayores valores de EM con soluciones de CaCl_2 0,93 y de NaCl 0,85. El comportamiento de los valores de SI es el mismo presentado por la EM, de tal forma que el aumento de la SI implica el aumento de la EM. Los bajos valores obtenidos de EM permiten proponer la realización de un estudio donde se usen emulsiones que conlleven al aumento de la fase oleosa y por consiguiente de los valores de EM.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Enrique Mejía O., Sergio Orozco O.

ABSTRACT

TITLE: IMPLEMENTATION OF THE ELECTROCHEMICAL POTENTIAL TEST FOR THE DETERMINATION OF THE EFFICIENCY OF MEMBRANE BY MEANS OF CORRELATION WITH THE IONIC SELECTIVITY IN LOAMY ROCKS*

Author: JHOAO ALEXANDER VILLABONA CAMACHO**

Keywords: membrane efficiency, ionic selectivity, electrochemical potential test, wellbore stability, chemical interaction, osmosis, loamy rocks, watery activity.

In the present investigation the electrochemical potential test was implemented for determination of the membrane efficiency by means of correlation with the ionic selectivity on samples of loamy rocks. Samples used in the analysis correspond to rocks of several Colombian wells of geologic interest as Castilla Norte 33, Petrolea 224 and Liria YZ-10. Samples were characterized by means of rays X diffraction (RXD), permeability (k) and cationic exchange capacity (CEC).

Results of this study shows the values of ionic selectivity (IS) of several samples of loamy rocks. The evaluation of the effect of the type and the concentration of salt on these values and also the evaluation of the relationship between the IS values and properties of the rock such as the mineralogical composition, the k and the CEC. The solutions of NaCl with activities of 0,85 and 0,93 generated the highest values of IS in all the analyzed samples. The values of IS have a direct proportional relationship with the k and the CEC. The values of IS varied between 3,1 % and 76,7 %. The samples of the well Liria YZ-10 (10700,27 feet) and of the well Petrolea 224 (1302,71 feet) showed the highest values of IS. The obtained sample of the well Petrolea 224 (1062,33 feet) presented the lowest values of IS with the diverse combinations of salt and concentration, which were below the detection limits with the solutions of CaCl_2 .

Finally, the values of membrane efficiency were determined (ME) by means of correlation with the values of IS with the use of equations of lines of tendency of literature data, for each one of the samples. Thus the values of ME varied between 0,3 % and 3,5 %. The obtained sample of the well Liria YZ-10 presents the highest values in ME with solutions of CaCl_2 0,93 and of NaCl 0,85. The behavior of the values of IS are the same ones presented by the ME, in such a way that the increase of the IS implies the increase of the ME. The low obtained values of ME allow to propose that the study can be carried out using emulsions that permits the increase of the oleaginous phase and consequently the increase of the values of ME.

* College thesis

** Faculty of Science. School of Chemistry. Directed by Enrique Mejía O., Sergio Orozco O.

INTRODUCCIÓN

La única manera de determinar la existencia de petróleo en un sitio donde una investigación geológica propone que podría existir, es llevando a cabo la perforación de un pozo; este proceso requiere la selección del equipo de perforación más adecuado, de acuerdo con la profundidad del pozo, los tipos de formaciones que se van a atravesar y a las condiciones propias del subsuelo. El equipo de perforación consiste en un sistema mecánico o electromecánico compuesto por diversas partes y equipos, que permiten el movimiento de un conjunto de tuberías y herramientas denominado sarta de perforación, el cual permite, entre otras funciones, la circulación de los fluidos de perforación [1]. Durante el proceso de perforación las formaciones rocosas sufren variaciones como consecuencia de los diversos esfuerzos a los cuales son sometidas, debido a su diversa y compleja composición mineralógica y a las propiedades de los fluidos usados, generando problemas de inestabilidad de pozo como el colapso del pozo, pega de la tubería, escasa limpieza del pozo, fracturamiento, pérdida de circulación, entre otros.

Los esfuerzos son producidos no solo por medios físicos, sino también por medios químicos que se generan directa o indirectamente a través de la interacción entre los fluidos de perforación o lodos, con los fluidos de poro o de formación. Los fluidos de formación están presentes en algunas rocas porosas del subsuelo, que van desde soluciones acuosas hasta otro tipo de fluidos como lo son el gas y el petróleo. En el caso de las soluciones acuosas, éstas pueden presentarse en diferentes formas: como fluido móvil (fluido libre), fluido retenido o absorbido y fluido constitutivo [2]. La interacción se da específicamente por procesos de ósmosis (química o por difusión) donde el fluido de poro y el fluido de perforación se mezclan generando las modificaciones al entorno y el desequilibrio a través de la cara del pozo por el comportamiento de membrana que presentan las rocas arcillosas. Es

importante conocer la eficiencia de membrana (EM) de la roca y la composición del fluido de poro, con el propósito de diseñar un lodo que produzca un gradiente de presión osmótico efectivo muy alto cuando interactúe con la formación, lo cual lleve a minimizar los problemas de inestabilidad del pozo al alcanzar los siguientes objetivos: minimizar el influjo de agua del lodo de perforación hacia la roca y así evitar hinchamientos, al asegurar que su potencial químico (la adición de sales) funcione adecuadamente; minimizar la difusividad hidráulica (altos valores de EM impiden el paso de sales a través de la roca) [3]. Entre los factores que influyen en la EM se encuentran dos que son determinantes: 1) La relación entre el radio efectivo del ion/ soluto hidratado y el radio promedio de garganta de poro de la arcilla; esta relación depende de parámetros de fluido como tipo de ion y concentración, así como también de parámetros de la mineralogía de la roca como, su grado de consolidación, permeabilidad (k) y capacidad de intercambio catiónico (CIC), entre otros. 2) Las interacciones electrostáticas entre las láminas de arcilla cargadas negativamente y los solutos iónicos [4].

En Colombia son muy pocos los estudios relacionados con el aporte químico en el fenómeno de estabilidad de pozo y su impacto en los procesos de perforación en la industria petrolera; esto ha generado un gran interés por implementar una prueba de potencial electroquímico (PPE) que permita determinar la EM mediante correlación cualitativa con la selectividad iónica (SI) en rocas arcillosas, evaluar el efecto del tipo y concentración de sal sobre los valores de SI y evaluar el efecto de las propiedades de las rocas (tales como k y CIC) sobre sus valores de SI.

Estos son los principales objetivos que se han planteado en este trabajo de investigación, donde se realizó la determinación de la EM a cuatro muestras de rocas arcillosas obtenidas de diversos pozos colombianos como el Petrolea 224, Castilla Norte 33 y Liria YZ-11. Las muestras obtenidas fueron cortadas, adecuadas y caracterizadas mediante pruebas de k , CIC, adsorción isotérmica y difracción de rayos X (DRX); posteriormente se determinaron sus valores de

SI, el efecto del tipo de sal, de la concentración y de sus propiedades sobre sus valores de SI; y finalmente se determinó su EM. La PPE (la cual fue realizada en una celda de potencial diseñada y construida dentro de la metodología de esta investigación con el apoyo de un Ingeniero Mecánico y del Laboratorio de Materiales del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP)).

Los resultados de las pruebas demostraron que es posible determinar la EM de muestras de rocas arcillosas mediante correlación cualitativa con la SI. Los valores de SI variaron entre $3,1 \pm 0,3 \%$ y $76,7 \pm 0,9 \%$. Los valores de EM variaron entre $0,3 \pm 0,002 \%$ y $3,5 \pm 0,26 \%$, siendo la muestra B la que presentó mayores valores de SI y EM. Los mayores valores de SI fueron obtenidos con la solución de NaCl con actividad de 0,85 y los mayores valores de EM fueron obtenidos con la de CaCl₂ de 0,93. Así como evaluar el efecto de la variación de la concentración y del tipo de sal sobre los valores de SI (la variación del tipo de sal genera grandes cambios en los valores de SI, mientras que la variación de la concentración genera pequeños cambios) y evaluar el efecto en los valores de SI de las propiedades de la roca tales como CIC, k y la relación CIC/ k (los valores de SI aumentan al aumentar los valores de CIC y de k y disminuyen al aumentar los valores de la relación CIC/ k).

El presente trabajo consta de 96 páginas, 5 capítulos, 14 tablas, 14 figuras, 17 anexos y 52 referencias bibliográficas, y su desarrollo se llevó a cabo en el laboratorio de Tecnologías Operacionales (TOP) del ICP, como proyecto de investigación del Grupo de Investigación en Estabilidad de Pozo (GEP) del convenio de cooperación tecnológica entre la Universidad Industrial de Santander y el ICP.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1 LA ESTABILIDAD DE POZO

En las operaciones de perforación de pozos petroleros alrededor del mundo el tópico más problemático, costoso y devorador de tiempo es el relacionado con la estabilidad de la formación en la cara del pozo. Los problemas de estabilidad de pozo le cuestan a la industria entre 400 y 600 millones de dólares anuales sólo en problemas asociados con formaciones arcillosas [4, 5]. Además, en aproximadamente las tres cuartas partes de la perforaciones que se realizan en el mundo las rocas arcillosas (rocas sedimentarias características de ambientes muy profundos, que permiten la deposición química o mecánica de los minerales) son la mayor fuente de inestabilidad de pozo (cerca del 90 % de todos los casos) [6].

Los factores que pueden ocasionar problemas de estabilidad en la perforación son muchos, pero la mayoría están relacionados con las formaciones arcillosas y su interacción químico-mecánica con el lodo de perforación por procesos como la ósmosis química o la ósmosis por difusión. La naturaleza semipermeable de algunas rocas arcillosas parece ser un punto clave en la explicación del fenómeno osmótico al interior del pozo. En muchos estudios se ha encontrado que éstas no actúan como membranas semipermeables ideales, por lo que se estableció un nuevo concepto para describir este comportamiento denominado eficiencia de membrana [7]. Estos estudios involucran la integración de parámetros mecánicos y químicos de los diversos componentes presentes en una perforación petrolera, como lo son la composición, las propiedades y características de las formaciones geológicas a perforar, la dirección y profundidad del pozo, el tipo de broca, el tipo de lodo, sus características, propiedades y composición química, entre otros. La determinación de estos factores contribuye a la disminución de costos y tiempo de perforación, haciéndolo cada vez más eficiente. Adicionalmente, el estudio de la incidencia de los fenómenos químicos sobre los fenómenos físicos, como

resultado de la variación de las condiciones naturales de equilibrio de la roca al llevarse a cabo su interacción con los fluidos de perforación, lo que se conoce como la variación del esfuerzo efectivo (el esfuerzo efectivo en cualquier punto del pozo se describe en tres componentes principales: radial, tangencial y axial).

Estos sucesos hacen necesario el análisis de esfuerzos durante la perforación teniendo en cuenta aspectos como la inclinación del pozo, el medio poroso, la anisotropía de la roca y las condiciones no isotérmicas que se generan durante el proceso de perforación. El comportamiento de las rocas durante la perforación esta representado por una combinación de procesos mecánicos, hidráulicos, químicos, térmicos y eléctricos, pero la explicación de cada uno de ellos solo es posible si se toman de forma independiente [8, 9].

1.2 DESARROLLO HISTÓRICO

La ósmosis ha sido reconocida por mucho tiempo como el medio para extraer agua fuera de las rocas, cuando la actividad acuosa de la formación es mayor que la del fluido de perforación. En ausencia de un gradiente de presión hidráulico el movimiento del lodo dentro de la roca es gobernado por la diferencia de potencial químico entre el fluido de poro y el fluido de perforación, lo cual produce el transporte osmótico de agua [10]. Sin embargo, se ha demostrado recientemente que el potencial osmótico generado entre la roca y el fluido de perforación es influenciado por el flujo de iones dentro o fuera de la roca debido a los desbalances de concentraciones iónicas, por lo tanto el efecto osmótico es a menudo menor que el potencial osmótico [11]. Esto ha generado el interés en cuantificar el impacto del flujo iónico sobre el potencial osmótico y ha llevado a introducir el concepto de eficiencia de membrana [12].

✓ Staverman (1952), fue uno de los primeros investigadores en estudiar la EM de la roca, presento un modelo en el cual mostró que los valores de presión osmótica obtenidos usando membranas no ideales son diferentes a los valores

determinados termodinámicamente. Además, determinó que los valores de presión osmótica son dependientes de la k de la membrana [13].

✓ Low y Anderson (1958), presentaron teorías que sugieren la osmosis como un mecanismo para generar presión de hinchamiento en rocas. Estas investigaciones estaban enfocadas en la verificaron del transporte osmótico de las rocas y establecieron medidas cualitativas de la EM, pero no determinaron valores cuantitativos [14].

✓ Fritz y Marine (1983), usaron la teoría osmótica para explicar el movimiento de agua e iones desde y hacia la superficie arcillosa durante la perforación. Concluyeron que las rocas no son membranas ideales semi-permeables y que su grado de idealidad es función de la CIC, la porosidad y de la concentración de fluido de poro [15].

✓ Ballard *et al.* (1992), expusieron el comportamiento no ideal de la membrana de roca usando trazadores radiactivos de ^{36}Cl , ^{22}Na y ^{45}Ca para registrar su movimiento en la roca. Dedujeron que las rocas son membranas imperfectas (permiten el flujo iónico) [16].

✓ Jin y Sharma (1994), presentaron una fórmula que relaciona la conductividad de una arena arcillosa con el potencial electroquímico de membrana (PE). Mostraron que las mediciones del PE se relacionan con la CIC de la roca (el modelo es aplicado tanto a arenas saturadas como a parcialmente saturadas). Mostraron relaciones entre el índice de resistividad y la saturación de agua, expresadas en términos de mediciones de potencial de membrana. Además, concluyeron que es posible determinar la saturación de agua en arenas arcillosas a partir de la medición de potencial de membranas, a una salinidad conocida junto con un conjunto de registros de resistividad [17].

✓ Van der Zwaag (1995), midió los potenciales electroquímicos a través de muestras de roca bajo diferentes cargas y condiciones atmosféricas. Su

objetivo fue determinar la EM de la roca evaluando los números de transferencia iónica [18].

✓ Van Oort *et al.* (1996), uso la prueba de transmisión de presión (PTP) para medir la EM. Determinaron que la EM depende de parámetros del fluido como el tamaño de hidratación de los solutos, y de parámetros de la roca, como, tamaño de garganta de poro, CIC y área superficial; y que sus valores en arcillas son bajos (en rangos entre 1-10 %) [4].

✓ Ewy *et al.* (2000), continuaron con el trabajo de Van Oort *et al.*, simulando las condiciones de fondo (esfuerzos, saturación total, muestra preservada, entre otros). Concluyeron que las rocas actúan como membranas semipermeables no-ideales. Los valores de EM para las arcillas en contacto con fluidos salinos fueron entre 2 y 4 % [10].

✓ Lomba *et al.* (2000), evaluaron la EM de arcillas nativas midiendo el potencial electroquímico (el cual es función de la composición del fluido de poro de la arcilla y es cercano al generado por una membrana cationicamente selectiva). También desarrollaron un modelo matemático que estima la EM y el PE modificado basado en parámetros físicos de la roca y el fluido de perforación. Los cálculos de la EM se basaron en la comparación de la medida de potencial de difusión con el potencial de difusión máximo esperado [19].

✓ Mody *et al.* (2002), desarrollaron un novedoso fluido de perforación base agua (WBM, por sus siglas en Inglés) que posee altos valores de EM a través del entendimiento fenómeno osmótico de la roca. Llevaron a cabo la identificación y evaluación de los componentes usados en los WBM que generan altos valores de EM sobre la cara del pozo [3].

✓ Schlemmer *et al.* (2003), mostraron progresos en los WBM basados en los componentes químicos como un posible camino para el reemplazo de los fluidos base aceite (OBM, por sus siglas en Inglés). Usaron la PTP para

estudiar la presión osmótica generada por cada uno de los componentes de los fluidos de perforación [20].

✓ AL–Bazali *et al.* (2005), desarrollaron una rápida prueba *rig-site* para la determinación del potencial de membrana de arcillas. La EM fue determinada mediante correlaciones cualitativas con la SI medida a través de la PPE. Establecieron que la EM y la SI presentan la misma tendencia para un mismo tipo de muestra es decir, que la EM incrementa cuando la SI incrementa [21].

✓ AL–Bazali *et al.* (2006), determinaron la EM de la roca cuando interactúa con fluidos base agua y con fluidos base aceite (la EM fue determinada a través de la PTP). Establecieron la dependencia de la EM de la roca con el tipo de ion y su concentración en los fluidos de perforación, usando diferentes cationes y aniones sobre un rango de concentraciones. También determinaron la influencia de la k de la roca sobre la EM en 4 rocas diferentes [12].

✓ Yaroshchuck *et al.* (2007), definieron potenciales de concentración controlando la concentración salina sobre diafragmas (discos reconstituidos) hechos a partir de varias arcillas fuertemente compactadas (montmorillonita, illita y caolinita) dichos diafragmas estaban equilibrados con solución salina 0,1 M de NaCl [22].

1.3 FLUIDOS DE PERFORACIÓN

El término fluido o lodo de perforación esta relacionado con los fluidos que circulan a través del pozo y que cumplen funciones de remoción (de los detritos generados en la perforación), lubricación (de la broca o herramienta de corte) y generación de estabilidad de pozo, entre otros [23]. Por estas razones, los fluidos de perforación son considerados como elemento vital del pozo y se realizan estudios continuamente para su desarrollo y adecuación [24].

Las características, la composición, la clase y todos los demás aspectos relacionados con los fluidos de perforación, dependen de las características del pozo, por lo que no existe un lodo especial o más avanzado que otro, sino uno más adecuado para cada perforación. Es decir, que los fluidos de perforación deben poseer propiedades físicas y químicas que le permitan adaptarse al medio donde van a ser usados (para satisfacer sus variadas condiciones), por ello se requiere una composición más variada y que sus propiedades sean analizadas continuamente. Existen diversos tipos de fluidos clasificados generalmente en dos grandes grupos: los fluidos base aceite (OBM, por sus siglas en Inglés) y los fluidos base agua (WBM, por sus siglas en Inglés). En diversos estudios se ha demostrado que los OBM poseen mejor desempeño que los WBM aunque su uso en ocasiones está restringido por factores ambientales [25].

1.4 LAS ROCAS ARCILLOSAS

Las rocas son agregados naturales compuestos de uno o más minerales, cristalinos o amorfos, que presentan características homogéneas y constituyen cuerpos geológicamente independientes sobre la tierra. Las rocas se dividen, según su modo de formación, en tres grupos (95 % de la corteza terrestre está compuesto por rocas ígneas y metamórficas y 5 % por rocas sedimentarias):

1. Las rocas ígneas o magmáticas son el producto final de la consolidación de un magma, masa fundida de composición principalmente silíceo, rica en elementos volátiles, y formada en las profundidades terrestres por la fusión de las masas sólidas preexistentes.
2. Las rocas sedimentarias, que componen las tres cuartas partes de la superficie emergida, son producto de la transformación de rocas preexistentes, debido a la actuación de la gravedad, de los agentes atmosféricos y de la actividad de algunos organismos vivos.

3. Las rocas metamórficas son producto de las reacciones químicas y físicas en estado sólido mediante las cuales todo tipo de rocas se adecua a un nuevo ambiente.

No todas las rocas tienen uso industrial, ya que se requieren ciertas propiedades geológicas y físicas tales como resistencia, duración y factibilidad de extracción. Las rocas que corrientemente se emplean en las industrias son el granito y rocas afines como caliza, mármol, pizarra, arenisca y arcillas, las cuales tienen más de una aplicación [26].

Entre los diversos tipos de rocas sedimentarias están las rocas arcillosas, las cuales son sustancias terrosas formadas principalmente por silicatos aluminicos con materia coloidal y trozos de fragmentos de rocas, que generalmente se hacen plásticas cuando están húmedas y pétreas por la acción del fuego. Las rocas arcillosas no son un mineral sino un agregado de minerales y de sustancias coloidales que se han formado mediante la desintegración química de las rocas aluminicas. Está compuesta principalmente por sílice, alúmina y agua; también contienen otras sustancias como fragmentos de otro tipo de rocas, óxidos hidratados de hierro, álcalis y materiales coloidales. En algunas de ellas los elementos alcalinos se presentan como constituyentes en otras el magnesio, el hierro o ambos elementos sustituyen total o parcialmente al aluminio. La mayoría de las rocas arcillosas se han formado por la desintegración de otros tipos de rocas con un alto contenido de alúmina; otras son producto del metamorfismo, las cuales aparecen sólo en pequeñas cantidades.

Los constituyentes químicos esenciales de los minerales de las rocas arcillosas varían no sólo en cantidad sino también en el modo en que se combina o se presentan en los diferentes minerales. Los minerales arcillosos más importantes se encuentran en el grupo de las caolinitas y de las montmorillonitas. Las rocas arcillosas son el resultado de la meteorización de rocas ígneas y metamórficas. En condiciones de escasa precipitación, el

magnesio de las rocas ígneas máficas permanece en la zona de meteorización y la roca arcillosa producida es montmorillonita. Si la precipitación es considerable se efectúa una lixiviación completa de la roca, el magnesio es separado y el producto de la meteorización es caolinita. A partir de una roca ígnea ácida se origina illita y montmorillonita en condición de meteorización, con tal que ocurra retención de potasio y magnesio, pero se formaría caolinita de prevalecer una lixiviación excesiva. Dentro de estos minerales arcillosos aparecen una clase especial, conocida como los silicatos (minerales que se caracterizan porque su unidad estructural básica son tetraedros de silicio y oxígeno (SiO_4)⁴⁻), además aparece una subclase de estos silicatos conocida como los filosilicatos, en ellos los tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita y fórmula (Si_2O_5)²⁻ (capa tetraédrica), que constituyen su unidad fundamental. La disposición de los tetraedros en la lámina da lugar a anillos senarios, allí entra un ión OH^- . Ahora un catión puede situarse en coordinación 6 con dos oxígenos y un hidroxilo de cada una de dos capas enfrentadas de tetraedros. La coordinación es por tanto octaédrica (capa o). Por tanto, la estructura básica de los filosilicatos consiste en conjuntos de capas de tipo "t-o" o de tipo "t-o-t" unidas entre sí (a veces tan sólo por fuerzas de *Van der Waals*). Los filosilicatos se clasifican de acuerdo con la cantidad de láminas que formen, es decir, en bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos, a la vez que cada grupo tiene una carga laminar característica [27].

1.5 PROPIEDADES DE LAS ROCAS

Algunas rocas arcillosas tienen importantes aplicaciones industriales debido a sus propiedades fisicoquímicas, las cuales se derivan principalmente de su tamaño de partícula, su morfología laminar y las sustituciones isomórficas (a través de las cuales se da lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio inter-laminar). Como consecuencia de estos factores, algunas de ellas presentan, un valor elevado de área superficial y la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con

enlaces no saturados. Estas propiedades las hace susceptibles a interactuar con diversas sustancias (en especial compuestos polares) y a presentar un comportamiento plástico en mezclas roca-agua con elevada proporción sólido-líquido (lo cual genera hinchamientos), con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas. Estas propiedades fisicoquímicas permiten observar que las rocas sufren cambios al interactuar con los fluidos de perforación de acuerdo con su composición, por lo que se hace necesario describir, en forma general, sus cambios y características [28].

1.5.1 Permeabilidad. La k de la roca es una propiedad del medio poroso que cuantifica la capacidad de un material para transmitir fluidos (es decir es una medida de la conductividad de un medio poroso para un fluido), en otras palabras, se refiere a su capacidad de permitir el flujo de fluidos a través del sistema de poros interconectados. La k absoluta es una propiedad solo de la roca, mientras que la k efectiva es una propiedad de la roca y de los fluidos presentes en la roca. Generalmente la k usada en la industria del petróleo es una constante en la ecuación de Darcy, donde se toma en cuenta la tasa de flujo, gradiente de presión y propiedades de flujo, y es descrita a través de la siguiente ecuación:

$$\left| q = -\frac{k}{\mu}(\Delta p - \rho * g) \right| \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde: q = flujo de fluido volumétrico; k = k absoluta del medio poroso; μ = viscosidad dinámica del fluido; p = presión del fluido; ρ = densidad del fluido y g = aceleración gravitacional.

Si no existen poros interconectados en una roca ésta es impermeable, por lo que puede afirmarse que existe una correlación entre la k y la porosidad efectiva, razón por la cual se usan los registros de pozo para estimar la k mediante correlaciones con la porosidad [29].

1.5.2 Porosidad. La porosidad constituye una parte de la roca y representa el espacio vacío. La porosidad absoluta (ϕ_a) se define como la relación entre el volumen vacío total (poros conectados y no conectados) ($V_{p(i-a)}$) y el volumen total de la roca (V_b) y la porosidad efectiva (ϕ_{a_e}) implica la relación entre el volumen poroso interconectado ($V_{p(i)}$) y el volumen total de la roca (V_b) y se pueden expresar por las siguientes ecuaciones:

$$\left| \phi_a = \frac{V_{p(i-a)}}{V_b} \right| \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\left| \phi_{a_e} = \frac{V_{p(i)}}{V_b} \right| \quad \text{Ecuación 3}$$

La porosidad efectiva depende de varios factores como el tipo de roca, heterogeneidad del tamaño de grano, textura de la roca (*sorting*), empaque de los granos, cementación, volumen de hidratación, entre otros. La porosidad se define localmente como un promedio sobre la base de un volumen de un elemento representativo del medio poroso en estudio. La porosidad es una propiedad estadística que depende del volumen de roca tomado en consideración. Si el volumen tomado es muy pequeño, la porosidad calculada puede desviarse del verdadero valor estadístico promedio [29].

1.5.3 Capacidad de adsorción. La capacidad de adsorción es una propiedad que muestran algunas rocas de contener de forma física o química (fisisorción, interacciones del tipo electrostático y quimisorción, interacciones producto de reacciones químicas entre el adsorbente y el adsorbato) agua u otras moléculas en su interior (en su espacio inter-laminar, como las esmectitas, o en sus canales estructurales como la sepiolita y la paligorskita). Estos fluidos hacen que las rocas presenten actividad acuosa, la cual se define como una medida de la concentración de sustratos presentes en los fluidos de formación. La determinación de la actividad de formación (A_F) constituye una variable de interés en la industria de perforación, y su determinación se lleva a cabo a

través de la prueba de adsorción isotérmica desarrollada por Osisanya *et al.* en 1987 [30]. La prueba de adsorción isotérmica permite la determinación de los valores de actividad acuosa de las muestras por medio de curvas de adsorción isotérmica, donde se relacionan el porcentaje de agua adsorbido con su valor de actividad. El porcentaje de agua es determinado por medio de la siguiente ecuación:

$$\left| \% \text{ Agua Adsorbida} = \left(\frac{W_f - W_i}{W_i} \right) * 100 \right| \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde: W_f = peso final que adquirió la muestra al adsorber el agua una vez alcanzado el equilibrio; W_i = peso inicial, es decir, el peso registrado después del secado. Este porcentaje se calcula para cada muestra.

Para la realización de esta prueba se requiere que la muestra mantenga lo más intacto posible el porcentaje de agua *in-situ*. Adicionalmente, requiere del uso de desecadores con válvula de vacío y soluciones salinas sobresaturadas de actividad conocida [30].

1.5.4 Capacidad de intercambio catiónico. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la cantidad de cationes intercambiables requeridos para balancear la deficiencia iónica de partículas de roca, expresada como lb de arcilla equivalentes por 100 lb de roca seca. Cada tipo de mineral rocoso es caracterizado por un rango de valores de CIC, pero las condiciones ambientales como el pH y la presencia de sales solubles pueden variar esta propiedad [31]. La determinación de la CIC esta dada básicamente por dos métodos principalmente: la prueba de azul de metileno (MBT, por sus siglas en Inglés) [32, 33] y la prueba de acetato de amonio (AAT, por sus siglas en Inglés) [34]. La MBT es la prueba usada como referencia por la AFNOR (Asociación Francesa de Normalización), la ASTM (*American Society for Testing and Materials*) y es considerada una norma API (*American Petroleum Institute*) [35]. La estimación de la roca reactiva es de gran valor en el análisis

de la variación de los cationes durante la invasión iónica de los fluidos de perforación en la roca y la eventual alteración de su estructura que genera la desestabilización de la formación [36, 37].

1.5.5 Composición mineralógica. Las formaciones geológicas presentes en la naturaleza poseen una serie de propiedades y composiciones que varían en gran manera de un sitio geográfico a otro. Estas formaciones siempre están presentes en los procesos de exploración y perforación petrolera, razón por la cual se generan investigaciones que involucran su caracterización. Dentro de esta caracterización está contemplada la determinación de la composición mineralógica, la cual es necesaria para el diseño adecuado del fluido de perforación en la perforación como de un pozo. La determinación de esta propiedad se lleva a cabo a través de técnicas analíticas como la difracción de rayos X (DRX), la DRX es una de las técnicas más usadas para realizar la caracterización mineralógica de rocas, porque permite determinar de manera semicuantitativa sus diferentes constituyentes. Ésta técnica empleada en el estudio de sustancias cristalinas, se basa en su estado cristalino (en el caso mineralógico depende de la disposición de los átomos en la molécula) y en la regularidad en la disposición de sus átomos (lo cual genera la formación de retículos de planos equidistantes llamados planos reticulares), (la distancia entre estos planos controla la propiedad de difracción). Cuando los rayos X penetran los planos reticulares y se dispersan en todas las direcciones experimentan una interferencia positiva es decir, se refuerzan. La reflexión de estos rayos cumple una condición conocida como la Ley de Bragg, quien demostró que dos rayos están en fase si la diferencia entre ellos es igual a un número entero n de longitud de onda λ . La ley de Bragg cumple la siguiente formula:

$$|\theta = d * \text{sen}(3n)| \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde: d = la distancia entre los planos reticulares; n = el orden de difracción (número entero); y θ = el ángulo de incidencia del rayo medido a partir de los planos reticulares [38].

Este tipo de análisis comprende dos fases principales: pruebas de *bulk* (arroja la composición total de la roca) y pruebas de fracción inferior a 2 micras (fracción de arcilla), la cual permite conocer de manera detallada la tipología de arcillas en porcentajes. La prueba de *bulk* no muestra diferencias entre los grupos específicos de minerales, simplemente establece la composición mineralógica elemental de la muestra.

1.6 ÓSMOSIS QUÍMICA

La ósmosis química es el proceso a través del cual dos soluciones de diferente concentración, separadas por una membrana semipermeable, tienen un intercambio de solvente al generarse un flujo de la solución de menor concentración (mayor actividad acuosa) hacia la solución de mayor concentración (menor actividad acuosa), ver **Figura 1** [39]. En las rocas la ósmosis es el proceso por medio del cual el agua puede fluir a través de sus poros entre dos puntos de diferentes actividades, mientras que los iones hidratados no pueden o están substancialmente impedidos [40]. El flujo causa una presión sobre la membrana permeable que se conoce como presión o potencial osmótico teórico ($\Delta\mu$), el cual puede calcularse a través de la siguiente ecuación [12]:

$$\left| \Delta\mu = 101.3 * \frac{RT}{\bar{V}} * \ln \frac{A_1}{A_2} \right| \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde: R = constante de los gases; T = temperatura absoluta; \bar{V} = volumen molar de agua; A_1 = actividad de la formación; A_2 = actividad del lodo de perforación. Esta expresión se puede aplicar para calcular la presión osmótica generada en la roca, cuando entra en contacto con un fluido de perforación.

El potencial osmótico teórico generado entre la roca y el fluido de perforación esta influenciado por el flujo de iones no hidratados dentro o fuera de la formación debido a la diferencia en las concentraciones iónicas, de tal forma el efecto osmótico real es menor que el potencial osmótico teórico. En diversos

estudios se ha demostrado que al usar los OBM la película de aceite actúa como una membrana semipermeable en la cara del pozo, previniendo el paso de iones de la fase acuosa del lodo a la roca. Por otro lado, al usar WBM es la misma roca la que actúa como una membrana semipermeable debido a su muy pequeño tamaño de poro y a la superposición de campos eléctricos de las láminas de la arcilla [12].

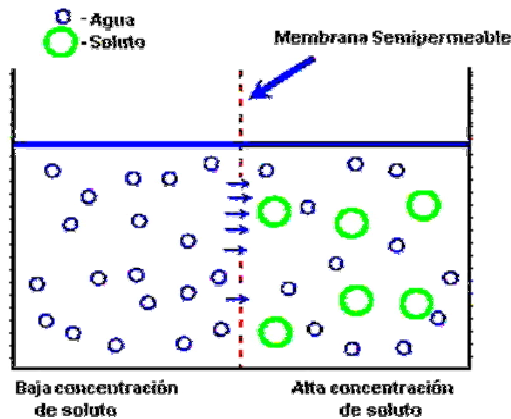


Figura 1. La ósmosis química es el proceso en el cual existe flujo de solvente. La dirección de flujo es dependiente de la concentración del soluto.

1.6.1 Ósmosis por difusión. En la transferencia de agua y otras sustancias en el fondo del pozo existen dos fuerzas impulsoras involucradas, las cuales son la diferencial de presión hidráulica y la fuerza osmótica química. También se ha determinado que existe otra fuerza impulsora, denominada la ósmosis por difusión, la cual está determinada por la diferencia de concentraciones de los solutos del fluido de perforación y de la roca [36].

La ósmosis por difusión resulta de la transferencia de solutos y solvente en la dirección de la solución de alta concentración a la solución de baja concentración, contraria a la dirección del flujo en la ósmosis química (en la cual la dirección del desplazamiento va de las soluciones diluidas a las soluciones más concentradas), ver **Figura 2**. Si la fuerza osmótica por difusión excede la fuerza osmótica química, la invasión de iones y agua pueden

umentar la presión del poro y el contenido de agua de las rocas cerca de la cara del pozo. Adicionalmente, los iones invasores pueden causar reacciones de intercambio catiónico que alteran la estructura de las rocas. Se ha establecido que la ósmosis por difusión y la ósmosis química se dan simultáneamente [40].

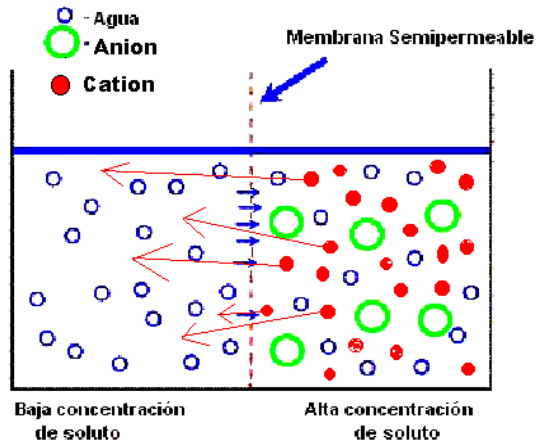


Figura 2. En la interacción fluido - roca la roca funciona como una membrana semipermeable no ideal (ya que permite el paso de iones a través de ella), se comporta como una membrana catiónicamente selectiva.

1.7 SELECTIVIDAD IÓNICA

Cuando dos soluciones acuosas de diferente concentración iónica están separadas por un medio poroso permeable a cationes y aniones se desarrolla un potencial eléctrico. Este potencial eléctrico es debido a la separación de cargas negativas y positivas a través de la membrana causando la movilidad iónica (tasa de difusión). Los iones atraviesan la membrana en función de su tamaño molecular, su naturaleza polar y la diferencia de concentración entre las soluciones es decir, iones pequeños y monovalentes tienen mayor movilidad que iones divalentes y grandes [6]. La SI es la habilidad que poseen algunas rocas para restringir el paso de aniones y permitir el paso de cationes, y es determinada al definir la caída de voltaje en una celda de potencial electroquímico a través de la siguiente ecuación [21]:

$$SI = \left\{ \frac{(V_M - V_{LJ})}{(V_N - V_{LJ})} \right\} * 100$$

Ecuación 7

Donde: V_M = potencial medido, a través de la PPE; V_{LJ} = potencial de difusión o potencial de unión líquida, producido en membranas no selectivas; V_N = potencial de difusión modificado o potencial de Nerst, producido en membranas selectivas, ver **Figura 3**.

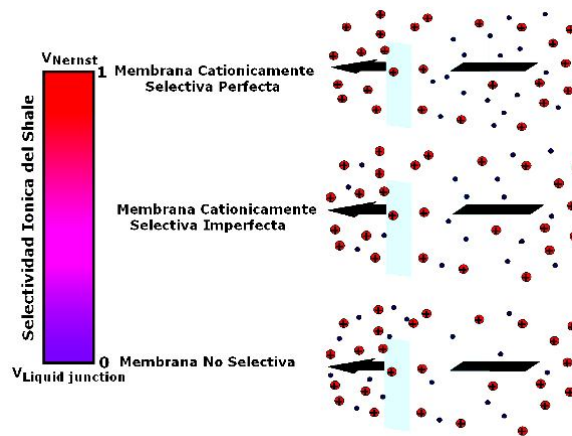


Figura 3. La selectividad iónica mide la tendencia de la membrana para restringir el paso de aniones a través de ella.

Un valor de SI igual a 1 (100 %) indica que es una membrana cationicamente selectiva perfecta (permite el paso de cationes pero restringe el paso de aniones), valores de SI entre 0 y 1 indican que es una membrana cationicamente selectiva imperfecta y un valor de SI igual a 0 indica que es una membrana iónicamente no selectiva (permite el flujo de todo tipo de iones sin restricción). La **Ecuación 7**, sólo es aplicable a soluciones de un mismo tipo de sal, por esta razón no puede ser aplicada directamente a fluidos de perforación (ya que este posee diferentes especies iónicas) [21].

1.7.1 Potencial de unión líquida. El potencial de unión líquida o potencial de difusión (V_{LJ}) es el potencial producido en membranas no ideales no selectivas. La magnitud del potencial de unión líquida depende de la diferencia entre los

números de transporte de cationes y aniones y la relación entre las actividades a ambos lados de la membrana y se determina a través de la siguiente ecuación:

$$\left| V_{LJ} = (t^+ - t^-) * \left(\frac{RT}{F} \right) * \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \right| \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde: t^+ y t^- = números de transporte de cationes y aniones en solución; R = constante de los gases; T = temperatura absoluta; F = constante de Faraday; A_1 y A_2 = actividades iónicas. La determinación de los números de transporte se lleva a cabo haciendo uso de las siguientes expresiones matemáticas:

$$\left| t^+ + t^- = 1 \right| \quad \text{Ecuación 9}$$

$$\left| t_i = \frac{|z_i|^2 u_i c_i}{\sum_j |z_j|^2 u_j c_j} = \frac{|z_i|^2 D_i c_i}{\sum_j |z_j|^2 D_j c_j} \right| \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde: i y j = especies iónicas presentes; Z_k = carga del ión ' k '; u_i = movilidad absoluta ($u_k = D_k / R * T$, siendo D_k el coeficiente de difusión, particular para cada tipo de ión, ver **Tabla 1**) y c_i = concentración (mol/ cm³). Conocidos los valores de carga, concentración y coeficiente de difusión, se calcula para cada ion el valor correspondiente al número de transporte [22].

Tabla 1. Coeficiente de difusión para los iones utilizados en la implementación de la prueba de potencial electroquímico a 20 °C [41].

Ion	Promedio del Diámetro Hidratado (Å)	Coeficiente de Difusión (m ² /s) *
Sodio (Na ⁺)	8,35	1,33
Potasio (K ⁺)	6,12	1,96
Calcio (Ca ²⁺)	19	0,79
Cloruro (Cl ⁻)	5,12	2,03

* Valores por 10⁻⁹.

1.7.2 Potencial de Nerst. El potencial de *Nerst* o potencial de difusión modificado (V_N) es el potencial producido en membranas ionicamente selectivas (las arcillas son cationicamente selectivas). El potencial de *Nerst* es la máxima diferencia de potencial posible en una membrana ionicamente selectiva perfecta y esta definido por la siguiente ecuación:

$$\left| V_N = \left(\frac{RT}{F} \right) * \text{Ln} \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \right| \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde: R = constante de los gases; T = temperatura absoluta; F = constante de *Faraday*; A_1 y A_2 = actividades iónicas. La ecuación de Nerst es un caso especial de la ecuación de unión líquida (ver **Ecuación 8**), donde el número de transporte del anión es igual a 0 y el número de transporte del catión es igual a 1 [22].

1.8 EFICIENCIA DE MEMBRANA

La naturaleza semipermeable de algunas rocas (arcillas en general) es el punto clave en la explicación del fenómeno osmótico al interior del pozo, razón por la cual se han desarrollado estudios donde se han combinado los enfoques eléctrico e hidráulico para comprender el comportamiento de membrana de las rocas [42]. En muchos estudios se ha encontrado que las arcillas no actúan como membranas semipermeables ideales (es decir, que no sólo permiten el flujo de solvente en el proceso osmótico), lo que hizo necesario el establecimiento de un nuevo concepto para describir este comportamiento, denominado eficiencia de membrana (EM). La EM es una medida de cómo las arcillas pueden prevenir el movimiento iónico, y es una función tanto de las propiedades del lodo de perforación como de las propiedades de la formación. La EM se calcula empleando la siguiente ecuación [42]:

$$\left| \sigma = \frac{\Delta P}{\Delta \mu} \right| \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde: σ = eficiencia de membrana; ΔP = caída de presión real; $\Delta\mu$ = presión osmótica teórica. La determinación de ΔP se realiza a través de la prueba de transmisión de presión [6]. La $\Delta\mu$ es definida en el **Numeral 1.6**, ver página 16.

Una membrana semipermeable ideal solo permite el paso de solvente, tiene una EM con un valor de 1 (ó 100 %). Las membranas no ideales permiten el paso parcial del soluto y tienen una EM entre 0 y 1. Los materiales arcillosos tienen un comportamiento intrínseco de membrana no ideal, que dependen del fluido que entre en contacto con su superficie. Las arenas (altamente permeables) poseen valores de EM cercanos a cero. En los últimos años se han realizado diversas investigaciones donde se han desarrollado técnicas experimentales para la determinación de la EM en rocas, en donde se incluyen los métodos de análisis, correspondientes a la prueba de potencial electroquímica (PPE) y la prueba de transmisión de presión (PTP) [6].

La EM tiene un efecto sobre el peso del lodo mínimo (expresado en unidades de densidad, ppg) requerido para prevenir la inestabilidad del pozo en la línea de colapso durante la perforación, de tal forma que altos valores de EM implica la disminución en el valor del peso del lodo mínimo, ver **Figura 4** [43].

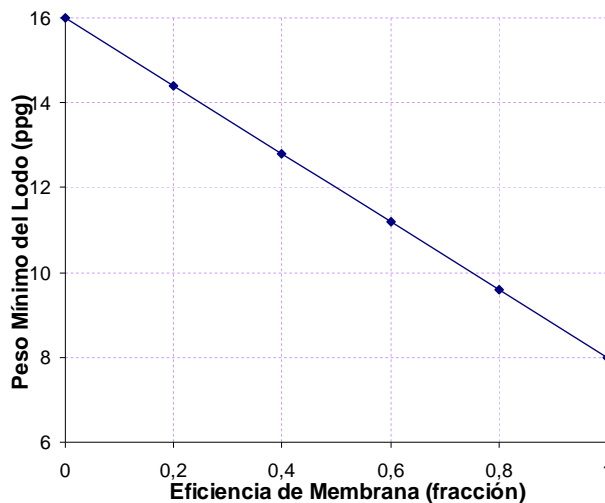


Figura 4. Efecto de la EM sobre el peso de lodo mínimo necesario para perforar una formación arcillosa.

El trabajo de investigación de Abas *et al.* [43], realizado con un lodo WBM de actividad acuosa de 0,8, estableció que el valor del peso de lodo mínimo es de 16 ppg para perforar una formación arcillosa con un valor de EM igual a 4 %; si se usa un OBM y se considera la EM igual al 50 %, entonces el peso requerido es 11,4; si finalmente se usa un lodo totalmente oleoso con una EM teórica de 100 %, el peso de lodo mínimo puede ser de 8 ppg.

1.8.1 Prueba de potencial electroquímico. La PPE es una prueba relativamente sencilla y rápida (en comparación con la PTP), la cual se puede realizar en el sitio de perforación sobre discos de núcleos de roca corazonada (prueba *rig-site*) y es una herramienta simple en la evaluación de las rocas como membranas [19]. En la realización de esta prueba la muestra se coloca en medio de dos soluciones electrolíticas (es decir, que la roca cumple la función de membrana al permitir el intercambio de sustancias entre las dos soluciones por fenómenos osmóticos) de la misma sal, pero de diferente concentración. Posteriormente, con el uso de un multímetro de alta impedancia conectado a dos electrodos de referencia (generalmente plata/ cloruro de plata), ubicados en cada compartimiento, se mide la diferencia de potencial eléctrico (V_M) en función del tiempo. Los compartimientos deben ser llenados de forma simultanea para evitar generación de flujo por convección, ver **Figura 5** [42].

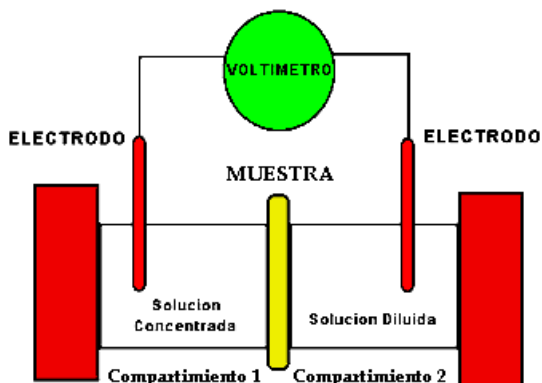


Figura 5. Esquema del equipo de la prueba de potencial electroquímico para el cálculo de selectividad iónica.

El signo del voltaje estabilizado depende de que ion se difunde más rápido, en principio la membrana permitirá el paso de cationes y aniones desde la solución mas concentrada a la mas diluida, si los cationes y aniones difunden a una velocidad diferente debido a sus diferentes movilidades iónicas entre los dos lados de la membrana. La magnitud del potencial eléctrico desarrollado esta relacionado con los valores de SI y con la EM de la roca. Los resultados de esta prueba permiten desarrollar correlaciones empíricas y cualitativas, que relacionen la SI determinada con la EM para diferentes sistemas roca-fluido de perforación [19].

1.8.2 Potencial de Asimetría. Si se colocan soluciones idénticas y electrodos de referencia idénticos a uno y otro lado de la membrana la diferencia de potencial entre V_1 y V_2 debe ser cero, sin embargo, generalmente se forma un pequeño potencial, llamado potencial de asimetría. Además, el potencial de asimetría asociado con un electrodo de vidrio dado, cambia lentamente con el tiempo. Las causas del potencial de asimetría no son claras, incluyen factores como: las diferencias de tensión producidas dentro de las dos superficies del vidrio durante la fabricación de la membrana, el ataque mecánico o químico de la superficie y la contaminación de la superficie externa durante el uso, entre otros. Es también un factor de corrección de las lecturas de potencial con soluciones de diferente concentración [44].

1.8.3 Prueba de transmisión de presión. La PTP compara la caída de presión osmótica medida o real con la presión osmótica teórica para así estimar la EM de forma directa; es una prueba realizada en laboratorio sobre un corazón debidamente preservado y con equipo especializado que simula presiones de fondo de pozo. En esta prueba la muestra es sometida a un gradiente osmótico y uno hidráulico, en exposición directa con fluidos de perforación (WBM u OBM), ver **Figura 6** [45].

La presión osmótica generada a través de la muestra de roca es medida en respuesta a ambos gradientes de presión. La presión generada es convertida a

EM usando la ecuación de el **Numeral 1.8**, ver página 21. Cuando la muestra de roca interactúa con fluidos WBM es determinada la EM de la roca (se asume que la roca presenta un comportamiento de membrana semipermeable), sin embargo, cuando la muestra de roca interactúa con fluidos OBM se asume que estos proveen las características de membranas semipermeables y la medida de la EM corresponde al lodo de perforación [46].

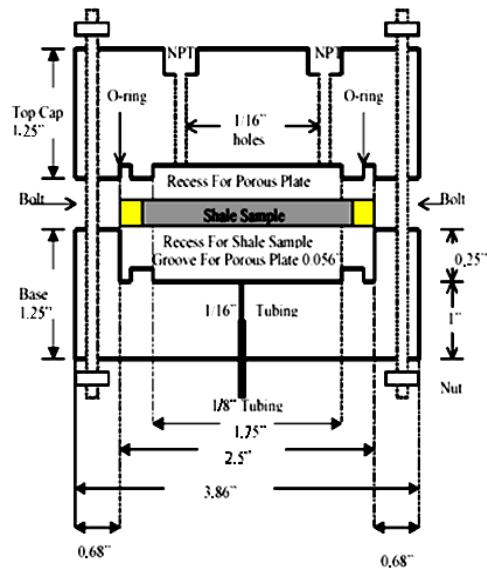


Figura 6. Medición de la eficiencia de membrana en rocas, prueba de transmisión de presión, haciendo uso de la celda de difusión.

1.8.4 Correlación entre la SI y la EM. Investigaciones anteriores [19, 21, 31] han determinado que existe una correlación cualitativa entre la SI y la EM para un mismo tipo de muestra en condiciones similares de trabajo y con las mismas soluciones y concentraciones salinas (la SI puede ser determinada a través de la PPE y la EM puede ser determinada a través de la PTP, pero no existe una relación directa entre la SI y la EM). AL-Bazali *et al.* [21], realizaron pruebas con 4 diferentes tipos de arcillas que fueron sometidas a 4 tipos de sales (con diferentes propiedades como tamaño y carga de ion) en diversas concentraciones, a las cuales les determinaron por separado y usando las técnicas antes mencionadas la SI y la EM, ver **Tabla 2**; y pudieron establecer que tienen la misma tendencia, es decir, que la EM aumenta cuando la SI

aumenta (este resultado era de esperarse ya que altos valores de EM son atribuidos a altos valores de CIC de arcillas que generan la exclusión de aniones o altos valores de SI). Esta relación cualitativa entre la SI y la EM valida el uso de la PPE como una prueba sencilla para la determinación indirecta de la EM a través de medidas de SI.

Tabla 2. Valores de selectividad iónica y eficiencia de membrana de muestras de rocas arcillosas usadas en el trabajo de investigación de AL-Bazali *et al.*

Sal	Actividad	Shale C1		Shale C2		Pierre		Arco China	
		SI	EM	SI	EM	SI	EM	SI	EM
NaCl	0,93	43,36	2,2	77,63	3,05	43,36	1,19	83,65	3,89
	0,85	39,41	1,06	61,62	1,69	38,03	0,9		
KCl	0,93	13,92	0,57	36,95	1,77	13,1	0,28	42,48	1,93
	0,85	15	0,49	23,11	0,54	8,96	0,18		
CaCl ₂	0,93	9,63	0,96	31,50	3,5	20,8	1,14	38,73	
	0,85	7,71	0,99	20,33	3,38	17,63	1,75		

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 SELECCIÓN DE LA CELDA DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO

La selección del equipo (la celda de potencial electroquímico) se llevo a cabo por medio de la realización del diseño basado en las características operacionales requeridas para el desarrollo de las pruebas en diversas etapas:

1. Diseño en papel con base en los modelos del equipo para la medición del potencial electroquímico desarrollados en el grupo de estabilidad de pozo en el convenio de investigación UIS-ICP. Durante las investigaciones del efecto químico en la estabilidad de pozo se han desarrollado tres (3) modelos de equipo de la celda de potencial, los cuales han sido el avance y la adecuación del anterior respectivamente. El diseño incluye las mejoras de las anteriores versiones con base en las recomendaciones operativas tales como: ensamble del equipo, ubicación de la muestra, tiempo de ensamblaje, hermeticidad, entre otros.
2. Construcción del equipo diseñado en el laboratorio de materiales del ICP basado en el diseño en papel. Las piezas en vidrio fueron realizadas en la sección de tallaje de vidrio del ICP y las piezas en teflón y en acero inoxidable fueron realizadas en el laboratorio de mecánica industrial.
3. Ensamblaje y adecuación de las partes del equipo. Se hizo necesario el ensamblaje de cada una de las piezas construidas para el equipo lo cual hizo posible la identificación de algunos desperfectos en algunas de las piezas. Estos desperfectos fueron corregidos adecuadamente en el laboratorio de materiales del ICP, ver **Anexo A**.

Con base en estos parámetros operacionales se diseñó y construyó un equipo que comprende:

- ✓ Dos semiceldas de vidrio refractario (Duran 500, 3,2 mm de espesor) con un volumen interno de aproximadamente 300 mL cada una, con tres bocas alineadas y ubicadas en la parte superior, una de ellas en forma de embudo (para realizar el llenado con las soluciones salinas), una tapa rosca para la adaptación del termómetro u otro equipo de medida de propiedades de las soluciones tal como el *pHmetro*, y una boca esmerilada para la ubicación de la base del electrodo de referencia para realizar la medición de la caída de potencial, ver **Anexo B**.

- ✓ Un portamuestra que consta de dos partes específicas: una construida en teflón de forma cilíndrica hueca de 10,6 cm de diámetro externo, 4,1 cm de diámetro interno (hueco) y 2,3 cm de grosor con un espacio para muestras de ¼ de pulgada de grosor y de 1 ½ pulgadas de diámetro, separada a su vez en dos partes que se unen por un sistema tornillo-rosca (con empaques de neopreno para asegurar la hermeticidad del equipo) en medio del cual se introduce el disco de muestra recubierto, y otra parte correspondiente a una abrazadera construida en acero inoxidable (número 304) con recubrimiento polimérico interno que la permite tener resistencia mecánica y flexibilidad en el momento de desarrollarse la presión de ajuste al equipo, que además posee un sistema de cierre por llave, ver **Anexo C**.

- ✓ Un balón de fondo plano con tres bocas, una de ellas con tapa rosca hueca para la ubicación de un electrodo de acero que sirve como referencia para la calibración de los electrodos de plata - cloruro de plata y las otras dos con bocas esmeriladas para la ubicación de los porta electrodos. El balón y los porta-electrodos deben contener solución de llenado de los electrodos, una solución saturada de KCl para mantener las propiedades e integridad de los electrodos de referencia, ver **Anexo D**.

- ✓ Cuatro soportes o porta-electrodos (dos de reemplazo para procesos de limpieza y adecuación habitual de los electrodos) fabricados en vidrio con un extremo fino doblado para que se ubiquen perpendicularmente y lo más

cercano posible a la superficie de la muestra, y el otro extremo con tapa rosca (con tapón hueco) para la ubicación de los electrodos que se hará por presión leve a través de empaques de caucho. En el cuerpo del porta electrodos se tiene una barriga esmerilada para la ubicación del sistema electrodo porta-electrodo en las semiceldas electroquímicas y también en el balón de tres bocas para su calibración y mantenimiento, ver **Anexo E**.

- ✓ Un soporte metálico construido en acero inoxidable (número 304) con dimensiones 16,1 x 8 x 8 cm para las semiceldas de vidrio, de baja altura para permitir que las semiceldas estén lo mas cerca posible a la placa de agitación (ya que la prueba requiere la agitación de las soluciones para que haya homogeneidad en las lecturas del potencial) y con empaques poliméricos para que las semiceldas encajen en él por leve presión, ver **Anexo F**.

2.2 SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS

La no disponibilidad de material de referencia (membranas semipermeables con valores de SI específica) que contara con especificaciones requeridas como tamaño, k , carácter iónico, entre otras, hizo necesario el uso de muestras de rocas arcillosas para la realización de la estandarización de la PPE, y la comparación de los resultados obtenidos con los resultados reportados en la literatura. Las muestras utilizadas fueron discos obtenidos de *plugs* de núcleos de rocas corazonadas, un total de 4 arcillas (*shales*) de diferentes propiedades, almacenadas a temperatura y presión ambiente, proporcionadas por la Litoteca Nacional de Colombia de la Agencia Nacional de Hidrocarburos de Colombia (ANH), las muestras fueron seleccionadas por su disponibilidad en el momento de llevarse a cabo el estudio y características geológicas que las clasificaba como arcillas, ver **Tabla 3**.

Después de seleccionar las muestras, fueron recubiertas con resina epóxica (diepoxi (bis-fenol A con epiclorhidrina) + diamina) y un endurecedor (anhídrido

+ aminas) obtenidos de forma comercial, para evitar que se generara un flujo en dirección radial y así evitar fugas al llevar a cabo la prueba, y cortadas en pequeños discos de ¼ de pulgada de grosor. Ensayos anteriores han establecido que este tipo de recubrimiento es el más sencillo de usar [47].

Tabla 3. Muestras utilizadas en la implementación de la prueba de potencial electroquímico con sus características generales.

Muestra	Pozo	Formación	Cuenca	Campo	Profundidad (ft)
A	Castilla Norte 33	San Fernando T2	Llanos Orientales	Castilla	7337,83
B*	Liria YZ 10	Carbonera C6	Piedemonte	Cupiagua	10700,27
C	Petrolea 224	Cogollo Zona 3	Catatumbo	Petrolea	1062,33
D	Petrolea 224	Cogollo Zona 4	Catatumbo	Petrolea	1302,71

* *Plug* extraído de núcleo de roca corazonada preservado en aceite mineral, en el laboratorio de mecánica de rocas del ICP.

En los datos que se muestran a continuación, se usa la convención (A, B, C y D) para cada una de las muestras utilizadas en el análisis.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

2.3.1 Establecimiento del contenido inicial de agua. Para la determinación del contenido específico de agua, las muestras fueron sometidas a un proceso de secado a 60 °C por 30 min para eliminar el agua presente en el espacio poroso; posteriormente, las muestras fueron expuestas a un ambiente de actividad acuosa controlada (0,96 aproximadamente) en un desecador con sales de NaH₂PO₄ conectado a una bomba generadora de vacío, este proceso se llevo a cabo por 24 horas tiempo necesario para que las muestras alcanzaran el equilibrio con el ambiente del desecador (según estudios realizados con anterioridad [47]) y obtuviesen una actividad acuosa cercana a

este valor, el cual se asume como el valor de la actividad acuosa del fluido de poro de cada una de las muestras y está relacionado con la concentración de las sales presentes en él. Este procedimiento fue llevado a cabo debido a que solo una de las cuatro muestras se encontraba preservada de tal forma que fuese posible determinar su actividad acuosa real. La determinación de la actividad acuosa de la muestra B (preservada en aceite mineral en el laboratorio de Mecánica de Rocas del ICP) se llevo a cabo a través del método de absorción isotérmica según la norma técnica PTE 14012 del laboratorio de TOP del ICP [48], ver **Anexo G**.

2.3.2 Determinación de la composición mineralógica. La determinación de la composición mineralógica de las muestras se llevó a cabo en dos fases principales: la prueba *bulk* (para la determinación de la composición mineralógica elemental de las muestras) y la prueba fracción inferior a 2 micras o fracción de arcilla (para la determinación de los diferentes tipos de minerales presentes en las muestras). Estas pruebas fueron llevadas a cabo en el laboratorio de DRX del ICP con base en la norma técnica PTE 06.001 [49] (prueba *bulk*) y la norma técnica PTE 06.002 (prueba fracción de arcilla) [50].

2.3.3 Determinación de la permeabilidad. La determinación de la permeabilidad de las muestras se realizó a través de la prueba de permeabilidad por sonda en el laboratorio de Petrofísicos Básicos del ICP, con base en la norma API - RP 40 [51]. El valor asumido es el promedio de las lecturas en diversos puntos de la muestra y es conocida como la permeabilidad *klinkenberg*.

2.3.4 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico. La determinación de la capacidad de intercambio catiónico de las muestras se llevo a cabo por medio de la prueba de azul de metileno en el laboratorio de TOP del ICP, con base en el procedimiento técnico del ensayo PTE 14016 [52].

2.4 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES SALINAS

Para la preparación de las soluciones salinas de NaCl (99,5 %, Merck, Darmstadt, Alemania), KCl (99 %, Carlo Erba *Reagents*, Milán, Italia) y CaCl₂ (92 %, Carlo Erba *Reagents*, Milán, Italia) con actividades de 0,96, 0,93 y 0,85, requeridas para el desarrollo la prueba de potencial electroquímico, se pesaron por separado y usando una balanza electrónica PREASA 6100C *SuperBal-series* (6100 ± 0,01 g) determinadas cantidades de sales y posteriormente se adicionaron cantidades de agua destilada (Tipo I) hasta completar el porcentaje en peso requerido para cada una de las actividades necesarias. La relación entre los valores de concentración representados en porcentajes peso-peso con los valores de actividad acuosa se llevo a cabo con datos reportados en literatura, ver **Tabla 4**.

Tabla 4. Relación entre los valores de concentración y los valores de actividad acuosa para soluciones de NaCl, KCl y CaCl₂. Los valores finales de actividad acuosa indican los puntos de saturación de cada una de las sales [41].

Concentración de sal		Actividad acuosa		
(ppm)	(% p/p)	NaCl	KCl	CaCl ₂
0	0	1,00	1,00	1,00
10000	1	1,00	1,00	1,00
30000	3	0,98	0,99	0,99
50000	5	0,97	0,98	0,99
70000	7	0,96	0,97	0,97
90000	9	0,94	0,96	0,96
110000	11	0,93	0,95	0,94
120000	12	0,92	0,94	0,93
140000	14	0,90	0,93	0,91
180000	18	0,85	0,91	0,86
190000	19	0,84	0,90	0,85
250000	25	0,76	0,85	0,74
260000	26	0,75	0,84	0,72

Continuación, **Tabla 4.**

280000	28	0,68
300000	30	0,64
320000	32	0,59
340000	34	0,55
360000	36	0,50
380000	38	0,44
400000	40	0,39

2.5 DETERMINACIÓN DE LOS VALORES DE SI

Para la determinación de los valores de SI a través de la prueba de potencial electroquímico se llenaron simultáneamente las dos semiceldas, cada una con 250 mL de solución de la misma sal con actividades de 0,96, 0,93 y 0,85.

Inicialmente los dos semiceldas fueron llenas con soluciones de concentración de 0,96 para cada una de las sales con el fin de determinar el potencial de asimetría de las soluciones, definido en el **Numeral 1.8.2**, ver página 24.

Posteriormente se midieron los potenciales generados por las soluciones con actividades de 0,93 y 0,85, ubicando siempre en la semicelda 1 (semicelda de la izquierda, ver **Anexo H**) las soluciones con actividad de 0,96 (equivalente a la actividad acuosa de la muestra con base en el pre-tratamiento realizado en los desecadores con sales de NaH_2PO_4) y en la semicelda 2 (semicelda de la derecha, ver **Anexo H**) las soluciones con actividades de 0,93 y 0,85. Las soluciones fueron agitadas continuamente con una placa de agitación COLE-PARMER *Instrument Company* (Model 4658, Chicago-Illinois, USA) con el fin de obtener una concentración homogénea en toda la solución y lecturas confiables de caída de potencial. En la **Tabla 5**, es posible observar la matriz de pruebas para cada una de las muestras y blancos, cada uno de estos ensayos se realizó por triplicado.

Tabla 5. Matriz de pruebas para la estandarización de la prueba de potencial electroquímico. Número de pruebas realizadas a cada una de las muestras.

Número de Ensayo	Tipo de fluido		Actividad acuosa	
	Solución 1	Solución 2	Solución 1	Solución 2
1	NaCl	NaCl	0,96	0,96
2	NaCl	NaCl	0,96	0,93
3	NaCl	NaCl	0,96	0,85
4	KCl	KCl	0,96	0,96
5	KCl	KCl	0,96	0,93
6	KCl	KCl	0,96	0,85
7	CaCl ₂	CaCl ₂	0,96	0,96
8	CaCl ₂	CaCl ₂	0,96	0,93
9	CaCl ₂	CaCl ₂	0,96	0,85

Las lecturas de caída de potencial entre las dos soluciones se registraron cada 30 s hasta los 15 min, tiempo en el cual no se observaba variación significativa en las lecturas (estudios anteriores muestran que después de 10 min las lecturas de caída de potencial se estabilizan [19, 21, 46]), con el uso de un cronómetro marca CASIO (con precisión $\pm 0,01$ s, Japón); estas se llevaron a cabo con un multímetro electrónico de verdadero valor eficaz con función de registro de datos *Trend-Capture* FLUKE 289 (con precisión $\pm 0,025$ % + 5, USA), conectado a través de pinzas aisladas a los extremos de dos electrodos de referencia plata – cloruro de plata (Ag/ AgCl) GAMRY 930-15 (Pennsylvania, USA) los cuales estaban introducidos en cada una de las soluciones.

Los valores de SI fueron determinados a través de las ecuaciones mostradas en el **Numeral 1.7**, ver página 18. Las gráficas que muestran la variación del potencial con el tiempo de cada una de las muestras y blancos con las diversas sales y actividades analizadas pueden observarse en los **Anexos I - M**. El valor puntual de la caída de potencial usado para la determinación de la SI fue calculado como el promedio de las lecturas registradas en el intervalo de 10 a 15 min (basado en recomendaciones bibliográficas y observaciones

experimentales). Los números de transporte fueron calculados para cada una de las sales usadas en el análisis y son mostrados en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Números de transporte de los iones de las sales de NaCl, KCl y CaCl₂, determinados a 25 °C.

Sal	Ion	Número de transporte
NaCl	Na ⁺	0,396
	Cl ⁻	0,604*
KCl	K ⁺	0,491
	Cl ⁻	0,509*
CaCl ₂	Ca ⁺²	0,494
	Cl ⁻	0,506*

* Varía dependiendo del catión enlazado.

2.6 ESTABLECIMIENTO DE LA CORRELACIÓN ENTRE LA SI Y LA EM

Para el establecimiento de una correlación entre la SI y la EM se tomaron los resultados del trabajo de investigación de AL-Bazali *et al.* [21], mencionados en el **Numeral 1.8.3**, ver página 24. Posteriormente se construyeron gráficas de EM contra SI para cada una de las sales usadas en las pruebas, ver **Anexo N**. Finalmente, se establecieron líneas de tendencia de los puntos generados (establecidas de acuerdo con los valores del coeficiente de correlación R²), ver **Tabla 7**. Estas ecuaciones son solo dependientes del tipo de sal usada en cada uno de los análisis y no de las concentraciones.

Tabla 7. Ecuaciones de las líneas de tendencia generadas por los valores de EM y SI de muestras de rocas arcillosas tomados del trabajo de AL-Bazali *et al.*

Sales	Ecuación *	R ²
NaCl	$y = 0,3099e^{0,0295x}$	0,9835
KCl	$y = 0,1453e^{0,064x}$	0,8828
CaCl ₂	$y = 0,6057e^{0,0502x}$	0,8847

* $y = EM (%)$ y $x = SI (%)$.

2.7 DETERMINACIÓN DE LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

La determinación del límite de detección (LD) y del límite de cuantificación (LC) de los valores de SI establecidos a través de la PPE en rocas arcillosas se realizó usando como muestras blanco discos sintéticos de Aloxitá de 2 ½ pulgadas de diámetro, ¼ pulgada de espesor y 5 µm de diámetro de poro FANN (Houston, USA) (estos discos no cuentan con valores específicos de selectividad iónica debido a que esta propiedad depende de las cargas iónicas presentes en las membranas y no del tamaño de la garganta de poro [46]), midiendo la variación de potencial a través del tiempo para cada una de las sales (NaCl, KCl y CaCl₂) y cada una de las combinaciones de actividad (0,96 - 0,93 y 0,96 - 0,85) y determinando los valores de SI generados. Los parámetros de análisis fueron los mismos descritos en el **Numeral 2.5**, ver página 33. Se usó un disco para cada tipo de sal para evitar la contaminación cruzada y el análisis se realizó por triplicado. Finalmente para cada una de las determinaciones se utilizaron las siguientes expresiones:

$$\left| LD = \bar{x} + 3 \times t(SD / \sqrt{n}) \right| \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\left| LC = \bar{x} + 10 \times t(SD / \sqrt{n}) \right| \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde: LD = Límite de detección; LC = Límite de cuantificación; \bar{x} = Promedio de las mediciones; SD = Desviación estándar; n = Número de mediciones; t = Parámetro “t de *student*” para un 95 % de confianza y n-1 grados de libertad.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La parte experimental del proyecto constó de dos etapas. En la etapa inicial se llevo a cabo el diseño y selección del equipo y la selección las muestras, así como su pretratamiento y caracterización. La etapa posterior consistió en el desarrollo de la pruebas de potencial electroquímico para la determinación de la EM mediante correlación cualitativa con la SI. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en el experimento.

3.1 LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

En la **Tabla 8**, se muestran los resultados obtenidos para la determinación de los límites de detección y cuantificación según lo descrito en el **Numeral 2.7**, ver página 36.

Tabla 8. Límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) de la SI para las diferentes sales y concentraciones usadas en el análisis.

Soluciones	Actividad	LD*	LC*
NaCl	0,93	13,6	23,8
	0,85	8,03	10,4
KCl	0,93	0,69	1,1
	0,85	1,66	1,97
CaCl ₂	0,93	1,17	2,02
	0,85	0,49	1,06

* Intervalo de confianza, 95%

3.2 POTENCIALES DE ASIMETRÍA.

Los potenciales de asimetría fueron determinados con cada una de las sales usadas en el análisis, ver **Tabla 9**. Estos valores fueron usados como factor de corrección en las lecturas de potencial para las actividades de 0,93 y 0,85 que

posteriormente fueron usados para la determinación de la SI. Además, estos resultados permiten observar que los valores de potencial no solo dependen del tipo de sal y actividad, también dependen del tipo de membrana (en nuestro caso del tipo de roca).

Tabla 9. Potenciales de asimetría de las muestras de roca y blancos, determinadas con soluciones de actividad acuosa 0,96.

Muestra	NaCl		KCl		CaCl ₂	
	Pot. Asimetría (mv)*	CV (%)	Pot. Asimetría (mv)*	CV (%)	Pot. Asimetría (mv)*	CV (%)
Blancos	0,114 ± 0,011	9,2	0,941 ± 0,036	3,8	0,513 ± 0,006	1,1
A	-0,505 ± 0,003	0,5	-0,347 ± 0,007	2,1	-0,727 ± 0,008	1,0
B	-2,037 ± 0,025	1,2	-1,222 ± 0,02	1,6	0,129 ± 0,002	1,2
C	-0,605 ± 0,007	1,2	-0,601 ± 0,025	4,2	-0,661 ± 0,036	5,4
D	-0,331 ± 0,018	5,4	-0,282 ± 0,008	2,9	-0,248 ± 0,013	5,1

* Promedio ± SD (n = 3); CV = Coeficiente de Variación.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

La caracterización de las muestras a través de las pruebas descritas en el **Numeral 2.3** (ver página 30) permitió conocer de forma general las propiedades de las muestras usadas y estimar el comportamiento de los valores de potencial y de SI que deben generar cada una de ellas, además establecer relaciones entre los valores de SI y propiedades tales como CIC, k y la relación CIC/ k . Los resultados obtenidos son mostrados en la **Tabla 10**, solo los valores de CIC de la muestra blanco fueron determinados experimentalmente, los valores de actividad y de k hacen parte de las características dadas por el fabricante.

Los resultados de la determinación de la k permiten observar que las muestras son casi impermeables (exceptuando la muestra blanco), siendo la muestra D

la que posee el mayor valor de k (9,7 μD), seguida de la muestra B (1,6 μD). La muestra C es la que posee menores valores de k (0,01 μD). Los bajos valores de permeabilidad de las muestras se traducen en un comportamiento de membrana ya que restringen el flujo de iones a través de ellas por efecto del tamaño y el flujo es gobernado por el fenómeno osmótico (esto genera una mayor diferencia de potencial entre las soluciones y un mayor valor de SI).

Los resultados de la determinación de la CIC permiten observar que las muestras B y D se encuentran muy cerca al punto crítico de contenido de arcillas reactivas (15 lb de arcilla equivalente/ 100 lb de arcilla), lo que las clasifica como arcillas medianamente reactivas. Las muestras A y C, son clasificadas como arcillas poco reactivas. La reactividad de las arcillas genera el aumento en la magnitud de la carga negativa sobre la superficie de sus láminas lo que se traduce la restricción eléctrica al flujo aniónico, y por lo tanto mayores valores de SI. Cuando una membrana es capaz de formar una pantalla sobre los aniones se considera como una membrana de ion selectiva perfecta.

Tabla 10. Determinación de la actividad acuosa, permeabilidad y capacidad de intercambio catiónico de las muestras usadas en el análisis.

Muestra	Actividad (fracción)	k (μD) *	CIC (%) †
Blanco	1	2×10^4	5
A	0,96	0,2	8,6
B	0,91	1,6	14,3
C	0,96	0,01	5,7
D	0,96	9,7	14,3

* Permeabilidad Kinkleberg.
† Expresado como lb de arcilla equivalente / 100 lb de arcilla.

La determinación de la composición mineralógica realizada a través de la prueba de DRX en dos fases generó los siguientes resultados:

Análisis *Bulk*: en la **Tabla 11** y **Anexo O** se presentan los resultados obtenidos para las muestras analizadas. A continuación, se describen los aspectos relevantes observados en la caracterización mineralógica por DRX a nivel de roca total. Muestra A: altamente cuarzosa (77 % en peso), adicionalmente se observaron minerales accesorios que no exceden el 5 % en peso e incluso se encuentran a nivel de trazas, se reveló la posible presencia de yeso y halita y el contenido de minerales arcillosos es del 17 % en peso. Muestra B: los minerales predominantes corresponden a cuarzo y minerales arcillosos (65 % y 30 % en peso respectivamente), el 5 % restante de la roca total se encuentra constituido por minerales tales como carbonatos tipo calcita, óxido de titanio tipo anatasa, feldespatos potásicos y feldespatos sódicos o plagioclasas. Muestra C: presenta como principal constituyente carbonato de calcio tipo calcita (75 % en peso) y el cuarzo con el 12 % en peso y sólo se reveló con claridad la presencia de feldespato sódico o plagioclasa en sus constituyentes accesorios. Muestra D: se encuentra constituida principalmente por minerales arcillosos (55 % en peso) y cuarzo (30 % en peso), presenta gran variedad de constituyentes accesorios tales como pirita, anatasa, feldespato potásicos.

Tabla 11. Valores de concentración de roca total determinados a través de la prueba de DRX para las muestras usadas en el análisis.

Muestra	Arcillas % peso	Cuarzo % peso	Carbonatos % peso	Otros % peso
A	17	77	< 5	< 5
B	30	65	Tr.	< 5
C	8	12	75	5
D	55	32	8	< 5

Análisis Fracción menor de 2 micras: en la **Tabla 12** y **Anexo P** se presentan los resultados obtenidos de las muestras analizadas. A continuación, se describe los aspectos relevantes observados en la caracterización mineralógica a nivel de la fracción menor de 2 micras. Muestra A: los minerales arcillosos predominantes corresponden a caolinita e Illita (45 y 13 % en peso respectivamente) siendo en promedio la caolinita el mineral mayoritario,

aunque este valor se ve afectado por la presencia de cuarzo microcristalino (41 % en peso). Muestra B: los minerales arcillosos predominantes corresponden a caolinita e illita (36 % y 47 % en peso respectivamente), en baja proporción se observó cuarzo microcristalino y clorita (10 % en peso). Muestra C: los minerales arcillosos predominantes son la clorita (27 % en peso), la caolinita y calcita, adicionalmente, se observó la presencia de cuarzo microcristalino (14 % en peso). Muestra D: los minerales arcillosos mayoritarios corresponden a caolinita e illita (31 % y 32 % en peso respectivamente), adicionalmente, se encontró illita e interestratificados illita/ esmectita y cuarzo microcristalino. En el **Anexo Q**, son mostrados los difractogramas de cada una de las muestras analizadas.

Tabla 12. Valores de concentración de fracción menor de 2 micras determinados a través de la prueba de DRX para las muestras usadas en el análisis.

Muestra	Clorita % peso	Interestratificado % peso	Illita % peso	Caolinita % peso	Cuarzo % peso	Calcita % peso
A	-	-	13	45	41	1
B	7	-	36	47	10	-
C	27	7	8	19	14	25
D	-	18	32	31	19	-

3.4 SELECTIVIDAD IÓNICA DE LAS MUESTRAS

Una vez establecidos los potenciales de asimetría mostrados en el **Numeral 3.2** (ver página 37) y llevando a cabo el procedimiento descrito en el **Numeral 2.5** (ver página 33), fueron determinados los valores de caída de potencial y de SI (en porcentaje, %) de las muestras y blancos en función de cada una de las sales y las actividades usadas en el análisis; estos valores corresponden al promedio de 3 lecturas y son expresados en relación con la desviación estándar (SD) y el coeficiente de variación (CV). Los valores son mostrados en la **Tabla 13** (los valores de SI de la muestra blanco estuvieron por debajo del LD de la prueba).

Tabla 13. Determinación de los valores de caída de potencial y SI para las muestras y blancos usados en el análisis.

Muestras	Soluciones	Actividad	Caída de potencial (mv)*	CV (%)	SI (%)*	CV (%)
Blancos	NaCl	0,93	1,167 ± 0,086	7,3	---	---
		0,85	3,237 ± 0,042	1,3	---	---
	KCl	0,93	0,142 ± 0,003	1,9	---	---
		0,85	0,051 ± 0,005	8,8	---	---
	CaCl ₂	0,93	0,024 ± 0,004	16,1	---	---
		0,85	0,163 ± 0,006	3,8	---	---
A	NaCl	0,93	-5,085 ± 0,33	6,4	52,1 ± 2,3	4,3
		0,85	-12,761 ± 0,38	3,0	57,5 ± 1,2	2,1
	KCl	0,93	-3,622 ± 0,073	2,0	32,6 ± 0,6	1,9
		0,85	-6,728 ± 0,1	1,5	27,1 ± 0,4	1,4
	CaCl ₂	0,93	-0,163 ± 0,02	12,3	3,1 ± 0,3	8,0
		0,85	-0,919 ± 0,15	16,6	6 ± 0,8	13,5
B	NaCl	0,93	-6,548 ± 0,17	2,6	62,2 ± 1,2	1,9
		0,85	-18,832 ± 0,29	1,6	76,7 ± 0,9	1,2
	KCl	0,93	-5,129 ± 0,14	2,7	45,4 ± 1,2	2,6
		0,85	-9,474 ± 0,25	2,7	37,5 ± 1	2,6
	CaCl ₂	0,93	-2,679 ± 0,12	4,6	34,6 ± 1,5	4,4
		0,85	-4,885 ± 0,28	5,8	27,1 ± 1,5	5,5
C	NaCl	0,93	-2,441 ± 0,21	8,6	34 ± 1,4	4,2
		0,85	-6,484 ± 0,12	1,8	37,7 ± 0,4	1,0
	KCl	0,93	-1,267 ± 0,039	3,1	12,5 ± 0,3	2,7
		0,85	-2,258 ± 0,032	1,4	10,2 ± 0,1	1,2
	CaCl ₂	0,93	1,219 ± 0,16	13,3	---	---
		0,85	2,103 ± 0,056	2,6	---	---
D	NaCl	0,93	-5,628 ± 0,099	1,8	55,9 ± 0,7	1,2
		0,85	-15,316 ± 0,36	2,4	65,6 ± 1,1	1,8
	KCl	0,93	-4,704 ± 0,22	4,6	41,8 ± 1,8	4,4
		0,85	-8,910 ± 0,3	3,4	35,4 ± 1,1	3,2
	CaCl ₂	0,93	-1,887 ± 0,08	4,0	24,7 ± 0,9	3,8
		0,85	-3,640 ± 0,16	4,3	20,5 ± 0,8	4,1

* Promedio ± SD (n = 3); CV = Coeficiente de Variación.

De los anteriores datos es posible establecer que las muestras analizadas no son membranas cationicamente selectivas perfectas, ya que ninguna obtuvo un valor de SI igual a 100 %. La muestra con los mayores valores de SI con cada una de las combinaciones de sal y actividad evaluadas es la muestra B (valores entre $27,1 \pm 1,5$ % para el CaCl_2 0,85 y $76,7 \pm 0,9$ % para el NaCl 0,85), debido posiblemente a su composición mineralógica con un 65 % en peso de cuarzo de su masa total (lo que la hace poseer un mayor carácter aniónico en su superficie y por lo tanto generar una mayor repulsión a las especies aniónicas en contacto y poseer una mayor afinidad a los especies catiónicas) y su medianamente alto valor de CIC (14,3 lb equi/ lb de arcilla), seguida por la muestra D (valores entre $20,5 \pm 0,8$ % para el CaCl_2 0,85 y $65,6 \pm 1,1$ % para el NaCl 0,85), debido posiblemente a su alto contenido de arcilla de 55 % en peso (lo cual la hace poseer características de membrana) y su medianamente alto valor de CIC (14,3 lb equi/ lb de arcilla), y por la muestra A (valores entre $3,1 \pm 0,3$ % para el CaCl_2 0,93 y $57,5 \pm 1,2$ % para el NaCl 0,85). La muestra C presentó los menores valores de SI (valores por debajo del LD para el CaCl_2 y un valor máximo de $37,7 \pm 0,4$ % para el NaCl 0,85) debido posiblemente a su composición mineralógica con un 75 % en peso de carbonatos de su masa total (lo que la hace tener mayor comportamiento de roca calcárea y no de roca arcillosa. La roca calcárea esta compuesta principalmente por carbonato cálcico), a su baja CIC (5,7 lb equi/ lb de arcilla), la menor en comparación con las demás muestras, lo que la hace poco reactiva, y por su muy baja k (0,01 μD), la más baja en comparación con las demás muestras analizadas. Los altos valores de SI de la muestra B, en comparación con las demás muestras, le dan la mayor habilidad de actuar como una membrana cationicamente selectiva.

3.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y DEL TIPO DE SAL SOBRE LA SI

En las **Figuras 7 - 10**, se muestran los resultados del análisis de la variación de los valores de SI de las muestras con las diversas actividades y sales usadas en el análisis. En ellas se observa de forma general que los valores de SI varían con el tipo de sal y de actividad. La variación del tipo de sal genera

cambios más significativos en los valores de SI en comparación con los cambios generados por la variación de las actividades. Estos resultados son coherentes con las diferencias entre las movilidades iónicas de los cationes de las sales usadas en el análisis, ya que los iones pequeños se mueven más rápido que los grandes y los monovalentes más que los divalentes, lo cual explica las diferencias en los valores de SI para un mismo tipo de muestra y a una misma actividad al variar el tipo de sal [19].

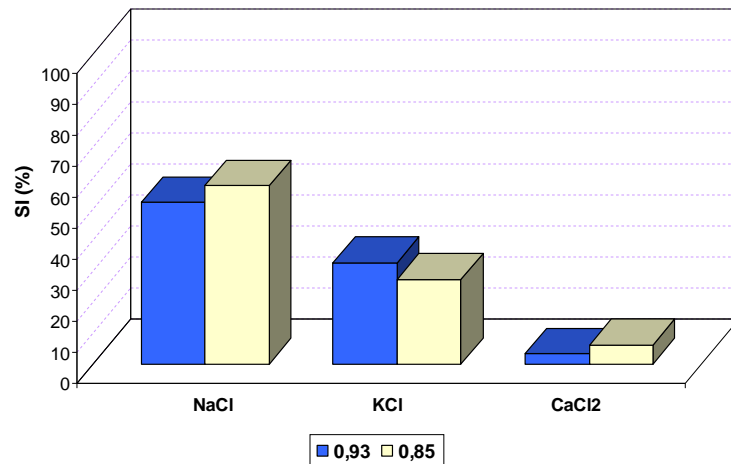


Figura 7. Valores de selectividad iónica de la muestra A durante la interacción con las sales y actividades usadas en el análisis.

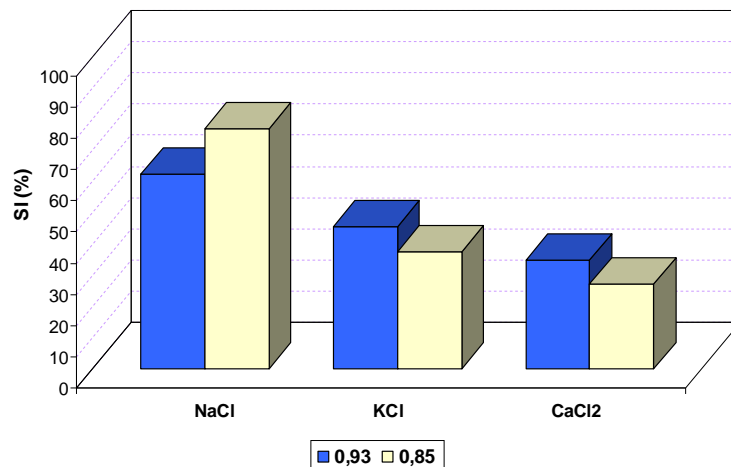


Figura 8. Valores de selectividad iónica de la muestra B durante la interacción con las sales y actividades usadas en el análisis.

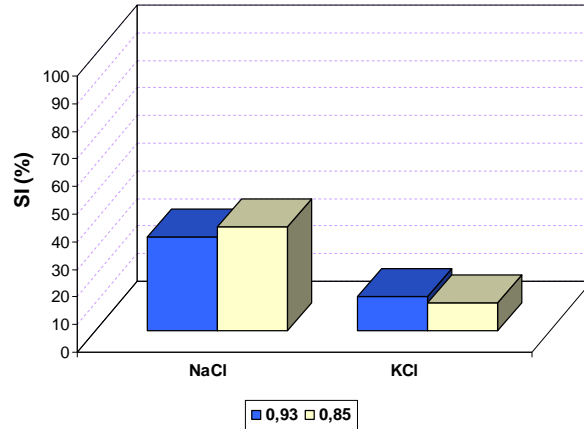


Figura 9. Valores de selectividad iónica de la muestra C durante la interacción con las sales y actividades usadas en el análisis.

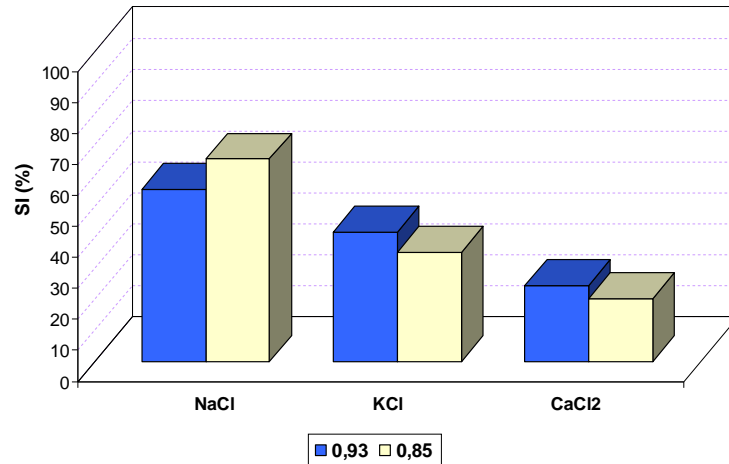


Figura 10. Valores de selectividad iónica de la muestra D durante la interacción con las sales y actividades usadas en el análisis.

De las anteriores figuras es posible establecer que el NaCl con una actividad de 0,85 es la sal que generó los mayores valores de SI, seguida del NaCl con actividad de 0,96 y del KCl con actividad de 0,93. Además, que el CaCl₂ es la sal que generó los menores valores de SI (valores inferiores al LD en la muestra C) no mostrando un comportamiento homogéneo entre los dos valores de actividad analizados.

3.6 EFECTO DE LA CIC Y LA k SOBRE LA SI

A continuación, se muestran las figuras correspondientes al análisis del efecto de los valores de k , de CIC y de la relación CIC/ k (mostrados en el **Numeral 3.3**, ver página 38) sobre los valores de SI de la muestras generados por las soluciones de NaCl con actividades de 0,93 y 0,85 (esta es la sal que generó los mayores valores de SI en todas las muestras en general). Los valores de SI generados con las demás sales muestran el mismo comportamiento.

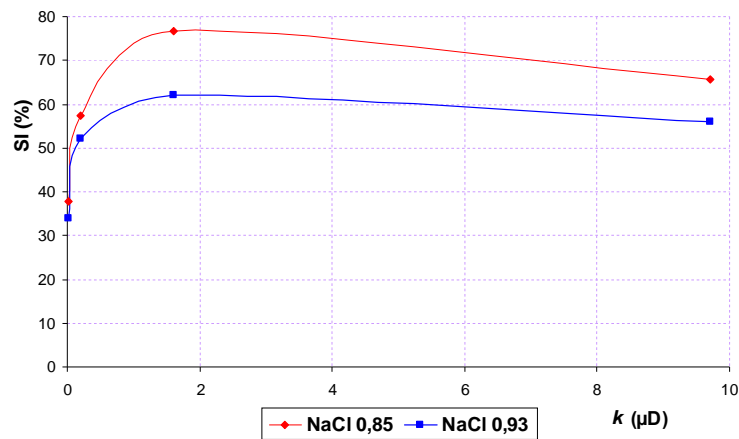


Figura 11. Efecto de la k sobre los valores de SI de las muestras con soluciones de NaCl de diferentes actividades.

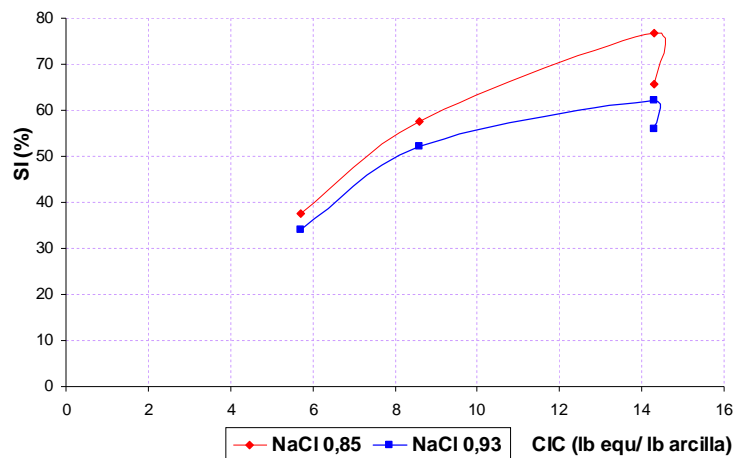


Figura 12. Efecto de la CIC sobre los valores de SI de las muestras con soluciones de NaCl de diferentes actividades.

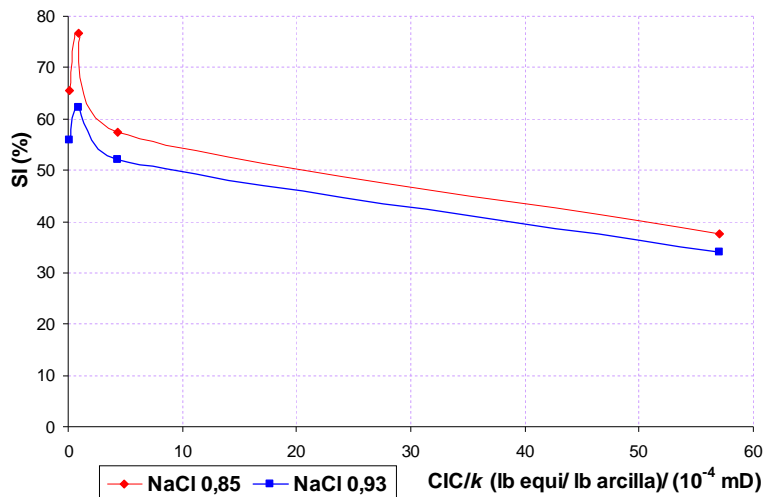


Figura 13. Efecto de la relación CIC/ k sobre los valores de SI de las muestras con soluciones de NaCl de diferentes actividades.

Como se puede observar en las figuras anteriores, la SI aumenta cuando la k aumenta y cuando la CIC aumenta (la muestra D muestra un valor por debajo de esta tendencia, pero su valor de SI es en general mayor que el mostrado por otras muestras con valores menores de k). Además, es posible observar que la SI disminuye cuando la relación CIC/ k aumenta. Estas tendencias mostradas por los valores de SI respecto a los valores de CIC y k son coherentes con las características que presentan las muestras descritas en el **Numeral 3.3**, ver página 38.

3.7 CORRELACIÓN ENTRE LA SI Y LA EM

A continuación en la **Tabla 14**, se muestran los valores de EM determinados a partir de correlaciones con valores de SI de las muestras usadas en el análisis a través de las ecuaciones mostradas en el **Numeral 2.6**, ver página 35. Estos resultados permiten observar que los valores de EM variaron entre $0,3 \pm 0,002$ % (muestra C con soluciones de KCl 0,85) y $3,5 \pm 0,26$ % (muestra B con soluciones de CaCl₂ 0,93). En general los mayores valores de EM fueron los generados por las sales de NaCl 0,85 y 0,93 respectivamente. Los valores de EM determinados son muy pequeños en comparación con los valores de SI;

esto es razonable debido a que la EM en rocas arcillosas en contacto con soluciones acuosas tiene valores entre 0,1 y 10 %, mientras que los valores de EM en contacto con soluciones oleosas es cercano al 100 % [12]. La muestra C con soluciones de CaCl₂ no reportó valores de EM debido a que los valores de SI determinados estuvieron por debajo del LD.

Tabla 14. Correlación entre los valores de SI con los valores de EM de las muestras usadas en el análisis, a través de líneas de tendencia.

Muestra	Soluciones	Actividad	EM (%)	CV (%)
A	NaCl	0,93	1,4 ± 0,1	6,7
		0,85	1,7 ± 0,06	3,5
	KCl	0,93	1,2 ± 0,05	3,9
		0,85	0,8 ± 0,02	2,4
	CaCl ₂	0,93	0,7 ± 0,01	1,3
		0,85	0,8 ± 0,03	4,1
B	NaCl	0,93	1,9 ± 0,07	3,4
		0,85	3,1 ± 0,08	2,7
	KCl	0,93	2,7 ± 0,2	7,6
		0,85	1,6 ± 0,1	6,2
	CaCl ₂	0,93	3,5 ± 0,26	7,5
		0,85	2,4 ± 0,18	7,4
C	NaCl	0,93	0,8 ± 0,04	4,2
		0,85	0,9 ± 0,01	1,1
	KCl	0,93	0,3 ± 0,007	2,2
		0,85	0,3 ± 0,002	0,8
	CaCl ₂	0,93	---	---
		0,85	---	---
D	NaCl	0,93	1,6 ± 0,03	2,0
		0,85	2,1 ± 0,07	3,4
	KCl	0,93	2,1 ± 0,24	11,5
		0,85	1,4 ± 0,1	7,2
	CaCl ₂	0,93	2,1 ± 0,1	4,8
		0,85	1,7 ± 0,07	4,2

* Promedio ± SD (n = 3); CV = Coeficiente de Variación.

Con estos valores fue construida la **Figura 14**, donde se puede observar la relación entre los valores de EM y los de SI para cada una de las sales usadas. La EM tiene la misma tendencia que la SI de tal forma que la EM aumenta cuando la SI lo hace; esto era de esperarse ya que los altos valores de EM son producidos por altos valores de CIC, los cuales son responsables de la exclusión aniónica de la membrana que se traduce en altos valores de SI (lo cual relaciona el aumento de la EM con el de la SI).

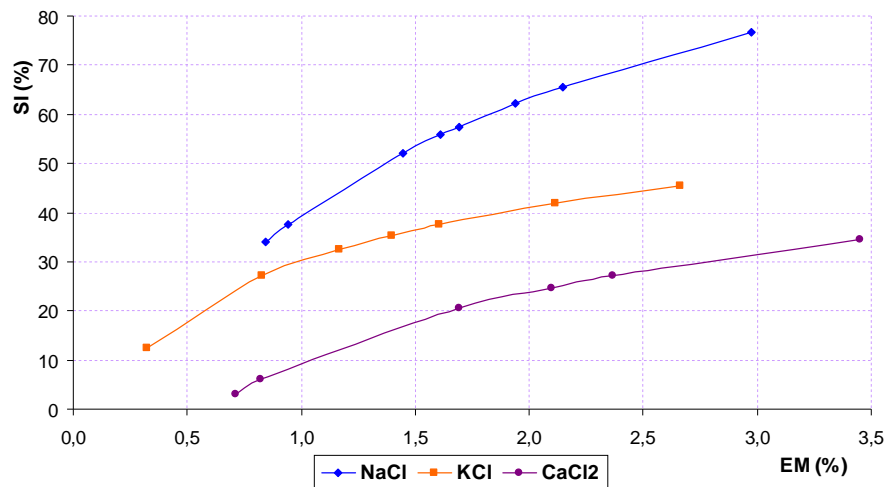


Figura 14. Relación entre los valores de EM y los valores de SI de las muestras analizadas cuando interactúan con diversas sales.

Cabe mencionar que el aporte de la EM a la estabilidad de pozo esta ligado al tipo de lodo de perforación usado ya que la variación de los valores de EM en rocas sometidas a fluidos WBM no es mayor al 10 % (como se puede ver en los resultados anteriores, donde los valores de EM fueron menores al 4 % para muestras en contacto con soluciones acuosas), mientras que en fluidos OBM este valor es cercano al 100 % [43]. En la industria generalmente se usan diversas relaciones entre los WBM y los OBM durante el proceso de perforación, de tal forma que al aumentar el porcentaje de OBM en la composición del lodo se pueden incrementar los aportes de los valores de EM en la estabilidad al minimizar el influjo de agua en la roca y con ello prevenir el colapso del pozo (por factores como el hinchamiento de arcillas y las

sustituciones isomórficas de sus cationes estructurales), y en el mejor de los casos al generar la extracción osmótica de agua de la roca (esto permite su deshidratación y la redistribución de esfuerzos en la cara del pozo con lo cual aumenta su resistencia mecánica al proceso de perforación) [19, 21].

4. CONCLUSIONES

- ✓ La prueba de potencial electroquímico es una herramienta útil en la determinación de los valores de selectividad iónica y de los valores de eficiencia de membrana (a través de correlaciones con los valores de selectividad iónica), en rocas arcillosas sometidas a soluciones acuosas de una misma sal con diferentes concentraciones.
- ✓ A través de la prueba de potencial electroquímico fueron determinados los valores de selectividad iónica de las muestras. Los valores variaron entre 3,1 % para la muestra A con solución de CaCl_2 0,93, y 76,7 % para la muestra B con solución de NaCl 0,85. Se alcanzaron límites de detección y de cuantificación bajos, entre 0,49 y 1,06 para la muestra D con solución de CaCl_2 0,85, y 13,6 y 23,8 para la muestra A con solución de NaCl 0,93. Los valores de selectividad iónica de los blancos y de la muestra C con soluciones de CaCl_2 estuvieron por debajo de los límites de detección. Las mediciones se llevaron a cabo con alta precisión (coeficientes de variación inferiores al 9 %, exceptuando la muestra A con solución de CaCl_2 0,85 la cual mostró un valor de 13,5 %). En general, ninguna de las muestras es una membrana cationicamente selectiva perfecta ya que no se presentaron valores de selectividad iónica iguales al 100 %.
- ✓ Los valores de eficiencia de membrana determinados mediante correlación con los valores de selectividad iónica son muy bajos en comparación con los valores de selectividad de las muestras, pero están dentro del rango reportado en la literatura para muestras sometidas a soluciones acuosas (entre 0,1 y el 10 %). Los valores variaron entre 0,3 % para la muestra C con solución de KCl 0,85, y 3,5 % para la muestra B con solución de CaCl_2 0,93. La muestra C con soluciones de CaCl_2 no reportó valores de eficiencia de membrana debido a que sus valores de selectividad iónica estuvieron por debajo del límite de detección. Las determinaciones se realizaron con alta precisión (coeficientes de variación inferiores al 12 %).

- ✓ La solución de NaCl 0,85 generó los mayores valores de selectividad iónica en cada una de las muestras. La muestra B presentó los mayores valores de selectividad iónica (76,7 %), seguida de la muestra D (65,6 %), de la muestra A (57,5 %) y de la muestra C (37,7 %). Los valores de selectividad iónica son afectados directamente por el tipo de sal y por la concentración, aunque el valor de la concentración tiene una influencia menos marcada a la generada por el tipo de sal.
- ✓ La solución de NaCl 0,85 generó los mayores valores de eficiencia de membrana en cada una de las muestras (exceptuando la muestra B en donde el mayor valor de eficiencia fue producido por la solución de CaCl₂ 0,93, igual al 3,5 %). La muestra B presentó los mayores valores de eficiencia (3,1 %), seguida de la muestra D (2,1 %), de la muestra A (1,7 %) y por la muestra C (0,9 %).
- ✓ La muestra C no posee un comportamiento de membrana cationicamente selectiva debido a que reportó valores muy bajos de selectividad iónica, mostrando niveles inferiores al LD con las sales de CaCl₂. Esto se debe posiblemente a que posee características de roca calcárea y no de roca arcillosa (los resultados de las pruebas de difracción de rayos X mostraron un 75 % en peso de carbonatos, su permeabilidad es la más baja (0,01 μD), al igual que su capacidad de intercambio catiónico (5,7 lb equi/ lb de arcilla), en comparación con las demás muestras).
- ✓ El NaCl es la sal que generaría mayor estabilidad de pozo durante la perforación de rocas arcillosas desde el punto de vista químico (al generar los mayores valores de selectividad iónica y de eficiencia de membrana) y por lo tanto podría ser un aditivo recomendable para la formulación de un lodo de perforación; aunque es necesario estudiar otras de sus propiedades, tales como su gravedad específica y su punto de saturación (importantes para la selección de aditivos para lodos de perforación, debido

al aumento descontrolado de la viscosidad y el aporte al incremento de la densidad del lodo).

- ✓ Las propiedades de las rocas, tales como la capacidad de intercambio catiónico y la permeabilidad tienen efectos sobre los valores de selectividad iónica, de tal forma que la selectividad iónica aumenta cuando la permeabilidad y la capacidad de intercambio catiónico lo hacen y disminuye cuando la relación entre la capacidad de intercambio catiónico y la permeabilidad (CIC/k) aumenta. Estos resultados son coherentes con los reportes generados en la literatura y son un mecanismo de comprobación de los resultados obtenidos.

5. RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar la determinación de eficiencia de membrana de las muestras de rocas usadas en el análisis a través de la prueba de transmisión de presión, para obtener valores directos que permitan establecer una mejor correlación con los valores de selectividad iónica. Durante el desarrollo del trabajo se contactó al doctor Da Fontoura de la Universidad Pontificia de Río de Janeiro y se estableció la viabilidad del desarrollo de esta caracterización, pero no se llevó a cabo por factores económicos.
- ✓ Evaluar el efecto de la temperatura sobre los valores de selectividad iónica determinados a través de la prueba de potencial electroquímico que permitan tener un mayor acercamiento a los valores *in-situ* de esta propiedad, teniendo en cuenta factores como la profundidad de la muestra, el origen geológico y el gradiente geotérmico. El equipo desarrollado tiene la capacidad de soportar temperaturas hasta 80 °C aproximadamente.
- ✓ Realizar la prueba de potencial electroquímico a muestras de rocas arcillosas de diversos pozos con problemas de estabilidad desde el punto de vista químico, que permita crear una base de datos de diversos pozos de la región con valores de selectividad iónica y de eficiencia de membrana y contribuir al entendimiento de este fenómeno, para la generación de alternativas de solución tales como la formulación de lodos (usando sales como aditivos) y el establecimiento de densidades de lodo operativas (peso mínimo de lodo durante la perforación) que permitan el ahorro de dinero y tiempo.
- ✓ Realizar el ensayo simulando fluidos reales en el proceso de perforación, usando fluidos de formación reales y filtrados de lodo (de los lodos usados durante la perforación de la matriz de roca utilizada), evaluando la relación entre su composición y el establecimiento de los números de transporte de cada uno de ellos (requeridos en las ecuaciones de selectividad iónica) y las

correlaciones con la eficiencia de membrana (dependiente del tipo de sal de las soluciones en contacto).

- ✓ Estudiar el proceso de reconstrucción de cortes para la obtención de plugs u otro proceso que permita medir la selectividad iónica directamente sobre los cortes de perforación, de tal forma que sea implementada una metodología para el desarrollo de la prueba *rig-site*.
- ✓ Desarrollar el modelamiento del efecto químico sobre la estabilidad de pozo a través del establecimiento de ecuaciones, variables de entrada y salida y una interfaz de visualización, que permitan ver de una forma más directa el aporte químico en el modelo y establecer una ventana operacional de lodo mas adecuada (que refleje de mejor manera las condiciones reales durante el proceso de perforación).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] AZCONA, J. P.; **1997**, [Consultada en enero de 2008], Disponible en Internet: <http://www.monografias.com/trabajos11/pope>
- [2] PÉREZ, N.; Desarrollo de un algoritmo para evaluar el suministro de agua subterránea, Tesis Universidad Veracruzana, México, **2002**.
- [3] MODY, F. K.; TARE, U. A.; TAN, C. P.; DRUMMOND, C. J.; WU, B.; “Development of Novel Membrane Efficient Water-Based Drilling Fluids Through Fundamental Understanding of Osmotic Membrane Generation in Shales”, SPE Paper 77447, Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition in San Antonio, Texas, October, **2002**.
- [4] VAN OORT, E.; HOLE, A. H.; MODY, F. K.; ROY, S.; “Transport in Shales and the Design of Improved Water-Based Shale Drilling Fluids”, SPE 28309, *SPE Drilling & Completion*, September, **1996**, pp.137-146.
- [5] HALBOUTY, M. T.; KALDENBACH, N. A.; “Heaving shales”, *Oil Weekly*, October, **1938**.
- [6] FRYDMAN, M.; DA FONTOURA, S. A.; “Modeling Aspects of Wellbore Stability in Shales”, SPE Paper 69529, PUC-Rio and SPE, **2001**.
- [7] AL-BAZALI, T. M.; “Membrane efficiency behavior of shales”, Thesis University of Texas en Austin, USA, Mayo, **2003**.
- [8] MITCHELL, J. K.; “Fundamentals of Soil Behavior”, *John Willey & Sons, Inc.*, **1976**.

- [9] WONG, S. W.; HEIDUG, W. K.; "Borehole stability in shales: A Constitutive Model for the Mechanical and Chemical Effects of Drilling Fluid Invasion", Proc. EUROCK'94, **1994**, pp. 251-258.
- [10] EWY, R. T.; STANKOVICH, R. J.; "Pore pressure change due to shale-fluid interactions: Measurements under simulated Wellbore conditions", Proceedings Pacific Rocks 2000, Fourth North American Rock Mechanics Symposium, Seattle, Balkema, Rotterdam, July 31-August 3, **2000**, pp. 147-154.
- [11] ZHANG, J.; CHENEVERT, M. E.; AL-BAZALI, T. M.; SHARMA, M.; "A New Gravimetric-Swelling Test for Evaluating Water and Ion Uptake in Shales", SPE Paper 89831, Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition in Houston, Texas, 26-29 September, **2004**.
- [12] AL-BAZALI, M. T.; ZHANG, J.; CHENEVERT, M. E.; SHARMA, M.; "Factors Controlling the Membrane Efficiency of Shales when Interacting with Water-Based and Oil-Based Muds", SPE Paper 100735, Presented at the 2006 SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition in China held in Beijing, China, 5-7 December **2006**.
- [13] STAVERMAN, A. J.; Rec. Trav. Chim., **1952**, 71, p. 623.
- [14] LOW, P. F.; ANDERSON, D. M.; "Osmotic Pressure equations for Determination Thermodynamic Properties of Soil Water", *Soil Science*, **1958**, 86, pp. 251-258.
- [15] FRITZ, S. J.; MARINE, I. W.; "Experimental Support for a Predictive Osmotic Model of Clay Membranes", *Geochim. Cosmochim.*, **1983**, 47, pp. 1515-1522.

- [16] BALLARD, T. J.; BEARE, S. P.; LAWLESS, T. A.; “Fundamentals of Shale Stabilisation: Water Transport through Shales”, SPE Paper 24974, Presented at the European Petroleum Conference held in France, 16-18 November, **1992**.
- [17] JIN M.; SHARMA M.; “Shaly Sand Formation Evaluation Using a Single Membrane Potential Measurement”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **1994**, 99, pp.1-12.
- [18] VAN DER ZWAAG, C. H.; “Experimental Studies of Physicochemical Reactions Between Water-Based Drilling Fluids and Argillaceous Rock Formations”, Ph.D. dissertation, Norwegian Institute of Technology, The University of Trondheim, Norway, **1995**.
- [19] LOMBA, R. F.; CHENEVERT, M. E.; SHARMA, M.; “The ion-selective membrane behavior of native shales”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **2000**, pp. 9-23.
- [20] SCHLEMMER, R.; PATEL, A.; FRIEDHEIM, J.; YOUNG, S.; BLOYS, J. B.; “Progression of Water-Based Fluids Based on Amine Chemistry: Can the Road Lead to True Oil Mud Replacement”, AADE-03NTCE-36, Presented at AADE 2003 National Technology Conference, held in Houston, Texas, 1-3 April, **2003**.
- [21] AL-BAZALI, T. M.; ZHANG, J.; CHENEVERT, M. E.; Y SHARMA, M.; “A Rapid, Rigsite-Deployable Electrochemical Test for Evaluating the Membrane Potential of Shales”, SPE Paper 96098, Presented at the 2005 SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Dallas, Texas, 9-12 October, **2005**.

- [22] YAROSHCHUCK, A.; GRAUS, M. A.; VAN LOON, L. R.; “Studies of Electrochemical Properties of Compacted Cadiz by Concentration Potential Method” *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, **2007**.
- [23] REYES, R.; VARGAS, J.; “Análisis Del Fenómeno De Osmosis Entre Fluidos De Perforación Y Formaciones Arcillosas”, Tesis Pregrado Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, **2005**.
- [24] Baroid Industrial Drilling Products, **1992**. *Drilling Fluids Seminar*. Baroid Training School. Houston, Texas.
- [25] Infocuenca. Tipos de fluidos. [Consultada en marzo de 2007], Disponible en Internet: <http://www.infocuenca.com/Infocuenca/Upstream/Perforacion/Tutoriales/TIPOS%20%DE%20FLUIDOS.pdf>
- [26] GRIEM, W.; GRIEM-KLEE, S.; “Geología general - Textura de las rocas”, **2003**, [Consultada en abril de 2007], Disponible en Internet: <http://www.geovirtual.cl/geologia general / ggcap03a.htm>
- [27] LOBECK, A.; Geomorphology. *McGraw Hill* (Ed.), México, **1939**.
- [28] ROMERO, E.; BARRIOS, M.; Las arcillas: propiedades y usos, **2003**, Universidad Complutense de Madrid. [Consultada en agosto de 2007], Disponible en Internet: <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm>.
- [29] CARRILLO, L.; Descripción del reservorio, **2006**, [Consultada en agosto de 2007], Disponible en Internet: [http://Parte/02/Reservorios/Lucio/Carrillo/Descripcion\[1\].pdf](http://Parte/02/Reservorios/Lucio/Carrillo/Descripcion[1].pdf)

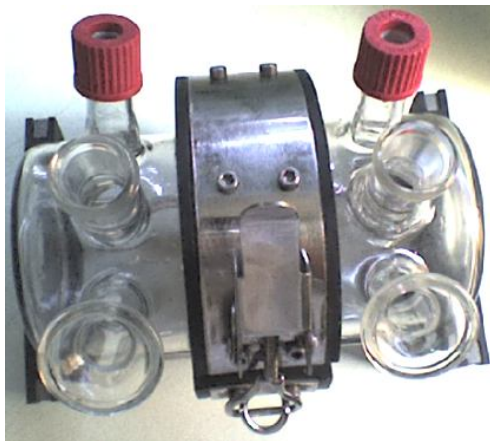
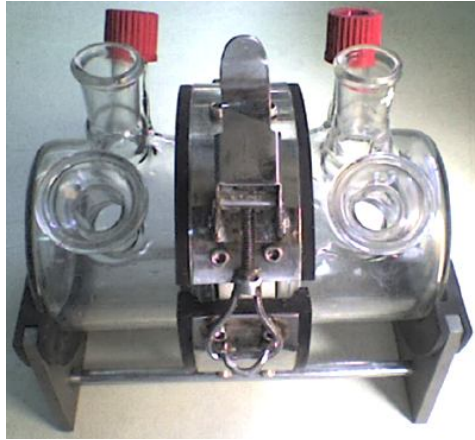
- [30] OSISANYA, S.; CHENEVERT, M.; “Rigsite Shale Evaluation Techniques for Control of Shale-Related Wellbore Instability Problems”, SPE Paper16054, **1987**.
- [31] DA FONTOURA, S. A.; RABE, C.; LOMBA, R. F.; “Characterization of Shales for Drilling Purposes”, SPE/ISRM 78218, SPE/ISRM Rock Mechanics Conference held in Irving, Texas, 20-23 October, **2002**.
- [32] COKCA, E.; BIRAND, A.; “Determination of Cation Exchange Capacity of Clayey Solids by the Methylene Blue Test”, *Geotechnical Testing Journal*, **1993**, 16, pp. 518-524.
- [33] OFI Testing Equipment, Inc., *Methylene Blue Test Kit*, 1006 West 34th Street Houston, Texas 77018 U.S.A., Copyright OFITE, **2007**.
- [34] SUMNER, M. E.; MILLER, W. P.; “Cation Exchange Capacity and Exchange Coefficients”, Chapter 40, In: *Methods of Soil Analysis*, Part 3, SSSA Book Series no. 5, **1996**, pp. 1201-1229.
- [35] CHIAPPONE, A.; MARELLO, S.; SCAVIA, C.; SETTI, M.; “Clay Mineral Characterization through the Methylene Blue Test: Comparison with other Experimental Techniques and Applications of the Method”, *Can. Geotech. J.*, **2004**, 41(6), pp. 1168–1178.
- [36] SIMPSON, J. P.; DEARING, H. L.; “Diffusion Osmosis-An unrecognized cause of shale instability”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, paper IADC/SPE 59190, 2000 IADC/SPE Drilling Conference, New Orleans, **2000**, pp. 1-14.
- [37] RABE, C.; DA FONTOURA, S. A.; DOS SANTOS, F.; “Experimental Study of Interaction Shale – Fluid Through Immersion Test”, *Ingeniería Térmica, Edición Especial*, **2002**, pp. 22-28.

- [38] MOORE, D.; REYNOLDS, R.; "X – Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals", Oxford University Press (Ed.), New York, **1989**, 332p.
- [39] CHENEVERT, M.; PERNOT, V.; "Control of shale swelling pressures using inhibitive water-base mud's", SPE Paper 49263, Septiembre, **1998**.
- [40] FAM, M.; DUSSEAULT, M.; "Borehole stability in shales: A physico-chemical perspective", SPE Paper 47301, Julio, **1998**.
- [41] HALE, A. H.; MODY, F. K.; SALLSBURY, D. P.; "The influence of Chemical Potential on Wellbore Stability", *SPE Drilling and Completion*, SPE 23885, **1993**.
- [42] AL-BAZALI, T. M.; "Experimental Study of the Membrane Behavior of Shale During Interaction With Water-Based and Oil-Based Mud's", Dissertation. University of Texas at Austin, USA, **2005**.
- [43] ABBAS, H.; SHEBATALHAMD, A.; KHAN, M.; AL-SHOBAILI, Y.; ANSARI, A.; ALI, S.; MEHTA, S.; "Wellbore Inestability of Shale Formation; *Zuluf Field*, SPE 106345, Saudi Arabia". **2006**.
- [44] HENQUIN, E.; PASLAWSKI, F.; TOZZI, E.; **1999**, "Movilidad de iones en solución", [Consultada en diciembre de 2008], Disponible en Internet: <http://www.visionlibros.com>
- [45] SCHLEMMER, R.; FRIEDHEIM, J. E.; GROWCOCK, F. B.; M-I, L. L.; BLOYS, J. B.; HEADLEY, J. A.; POLNASZEK, S. C.; "Chemical Osmosis, Shale, and Drilling Fluids", SPE/IADC paper 86912, Presented at the Conference of Drilling in Dallas, Texas, 26-28 Febrero, **2002**.

- [46] AL-BAZALI, T. M.; ZHANG, J.; CHENEVERT, M. E.; SHARMA, M. M.; "Measurement of the Sealing Capacity of Shale Cap rocks", SPE Paper 96100, Prepared for presentation at the 2005 SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Dallas, Texas, 9-12 October, **2005**, pp. 1-13.
- [47] FERNANDEZ, W. A.; "Determinación De La Eficiencia De Membrana En Rocas Arcillosas A Partir De La Selectividad Iónica Para La Obtención Del Gradiente De Presión Osmótico Efectivo", Tesis Pregrado Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, **2008**.
- [48] Norma Técnica de Laboratorio PTE 14012; Manual de Procedimientos, Laboratorio de Tecnologías Operacionales TOP, ICP.
- [49] Norma Técnica de Laboratorio PTE 06.001; Manual de Procedimientos, Laboratorio de Difracción de Rayos X DRX, ICP.
- [50] Norma Técnica de Laboratorio PTE 06.002; Manual de Procedimientos, Laboratorio de Difracción de Rayos X DRX, ICP.
- [51] Norma API - RP 40; Laboratorio de Petrofísicos Básicos, ICP, **2008**, capítulo 6.
- [52] Norma Técnica de Laboratorio PTE 14016; Manual de Procedimientos, Laboratorio de Tecnologías Operacionales TOP, ICP.

ANEXOS

ANEXO A. Celda de potencial electroquímico, conjunto de piezas correspondientes a las semiceldas y el portamuestra. Vistas frontal, lateral y superior del acople.



ANEXO B. Semiceldas de vidrio de la celda electroquímica. Vista general y lateral, en las cuales se pueden observar los tipos de boquillas que poseen.



ANEXO C. Portamuestra de la celda electroquímica, construido en material polimérico y en acero inoxidable. **a.** Partes del portamuestra. **b.** Abrazadera con llave de ajuste para el ensamble del portamuestra con las semiceldas.

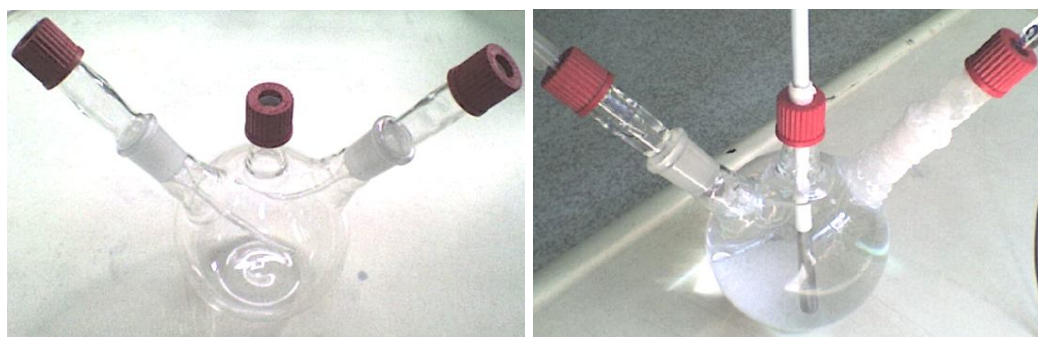


a



b

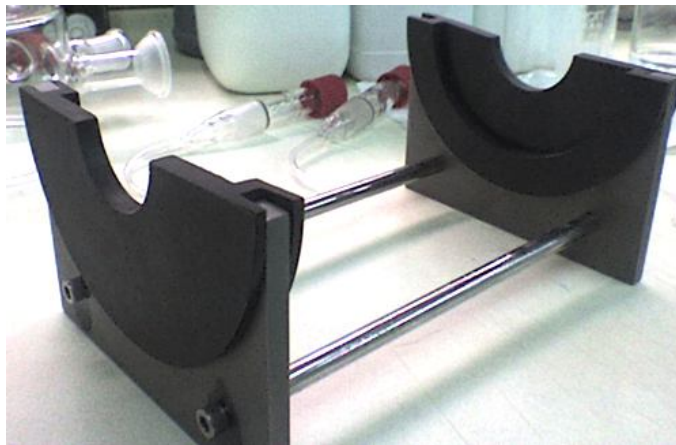
ANEXO D. Balón de tres bocas, requerido para la calibración y mantenimiento de los electrodos de referencia. Balón con porta-electrodos y electrodo de acero, con solución de llenado de KCl.



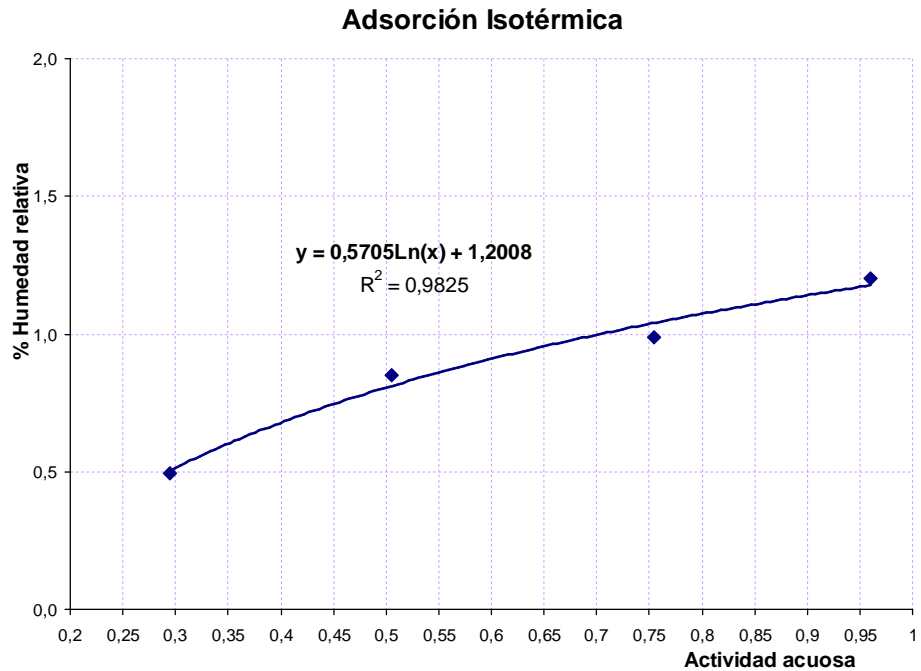
ANEXO E. Soporte de los electrodos de referencia para la celda electroquímica (porta-electrodos); construido en vidrio, hueco en su interior, con un extremo en punta fina y el otro en tapa rosca hueca y con barriga esmerilada.



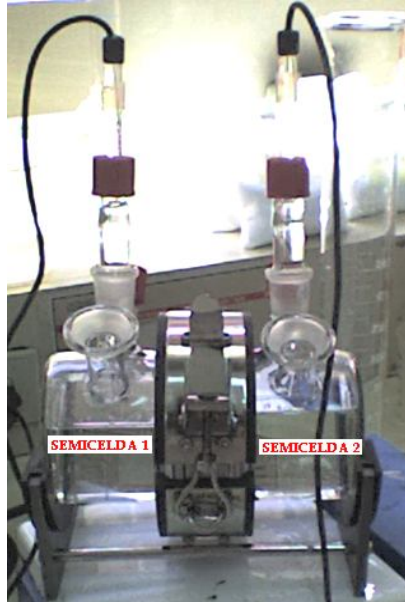
ANEXO F. Soporte de la celda electroquímica, construido en acero inoxidable y con empaques poliméricos, para la acople de las semiceldas.



ANEXO G. Resultado de la prueba de adsorción isotérmica realizada a la muestra B, en el laboratorio de TOP del ICP.

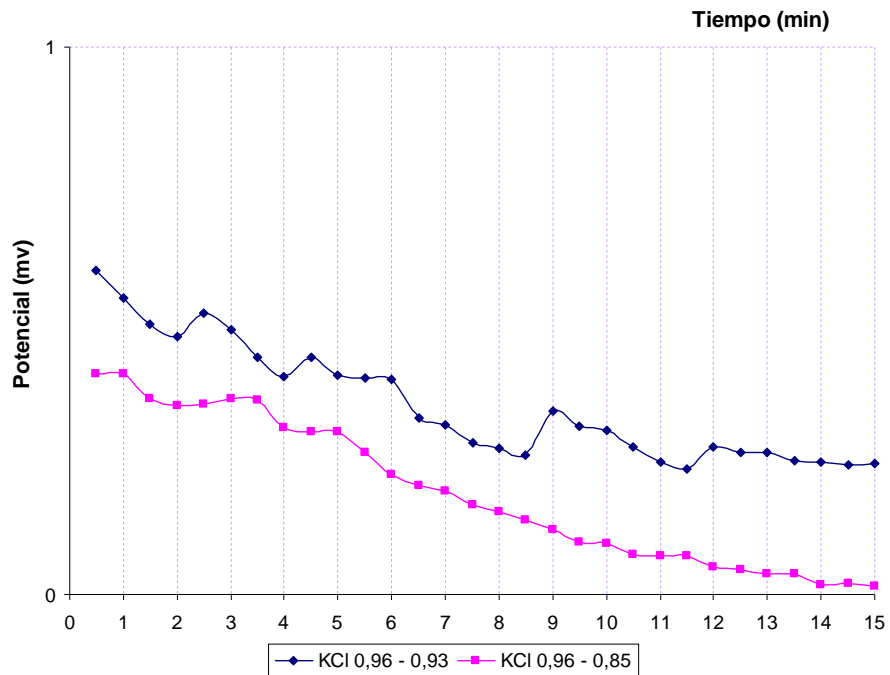


ANEXO H. Celda de potencial electroquímico. Disposición de las semiceldas para el desarrollo de las pruebas, semicelda 1 ubicada a la izquierda y semicelda 2 ubicada a la derecha de la foto.

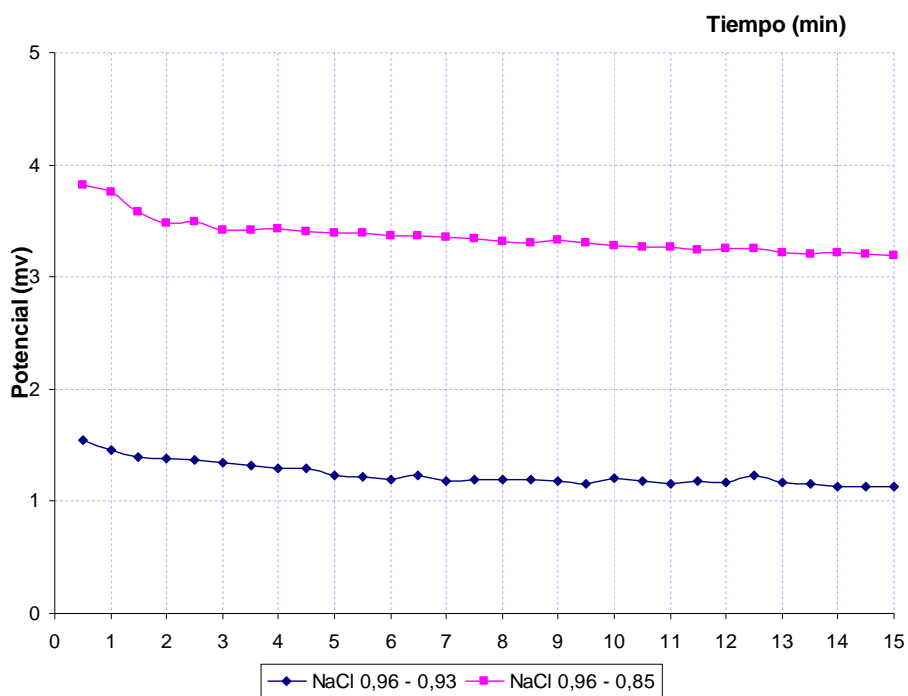


ANEXO I. Caída de potencial en función del tiempo para el blanco de muestra, sales de KCl, NaCl y CaCl₂, con actividades acuosas 0,96 – 0,93 y 0,96 – 0,85.

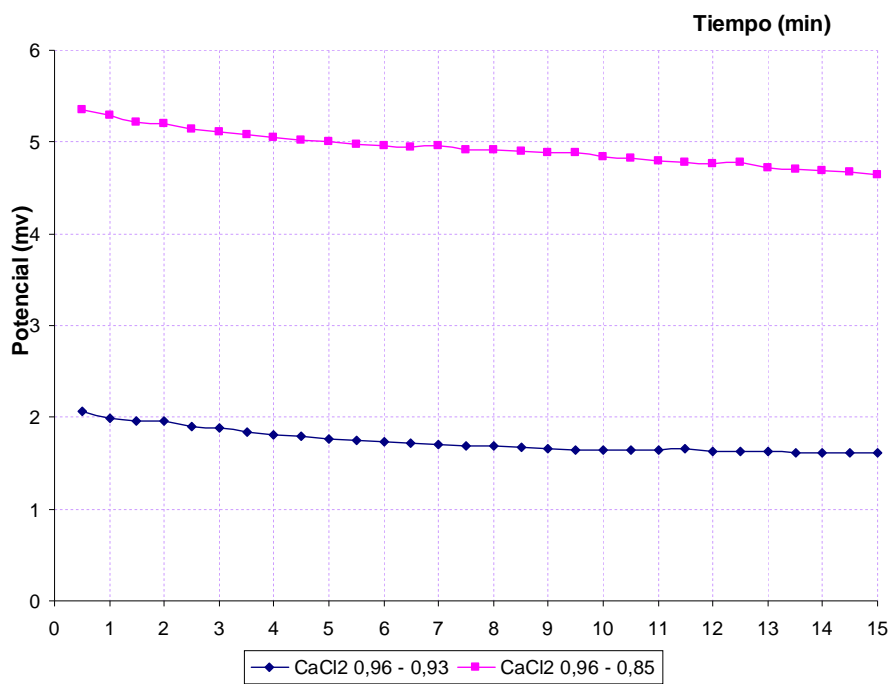
Caída de potencial soluciones de KCl Blanco



Caída de potencial soluciones de NaCl Blanco

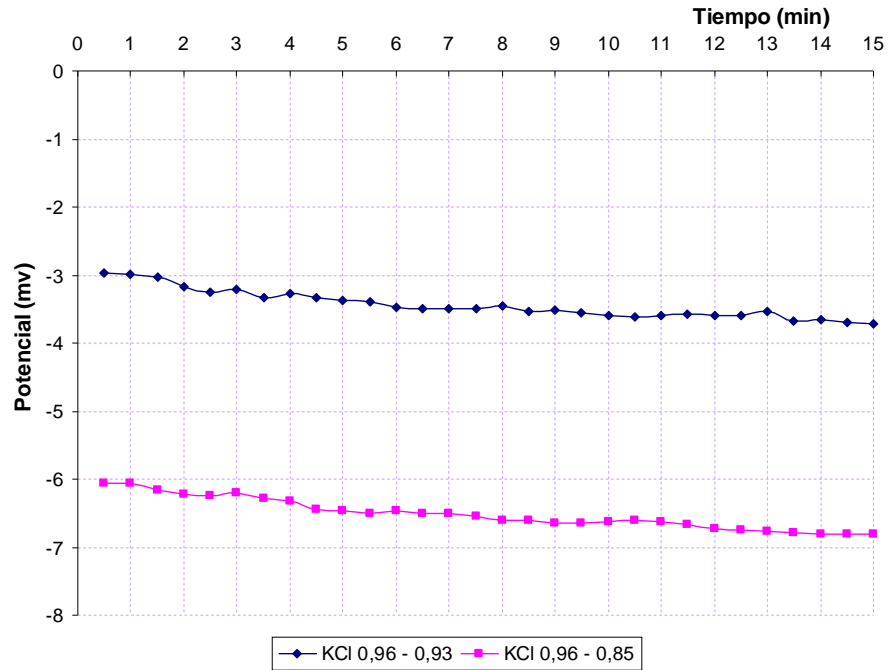


Caída de potencial soluciones de CaCl₂ Blanco

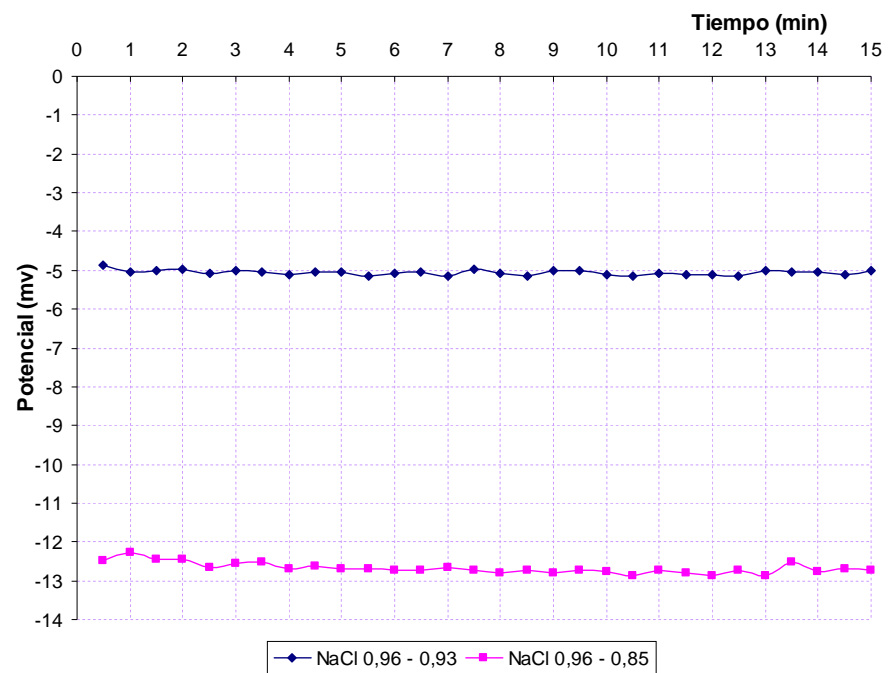


ANEXO J. Caída de potencial en función del tiempo para la muestra A, sales de KCl, NaCl y CaCl₂, con actividades acuosas 0,96 – 0,93 y 0,96 – 0,85.

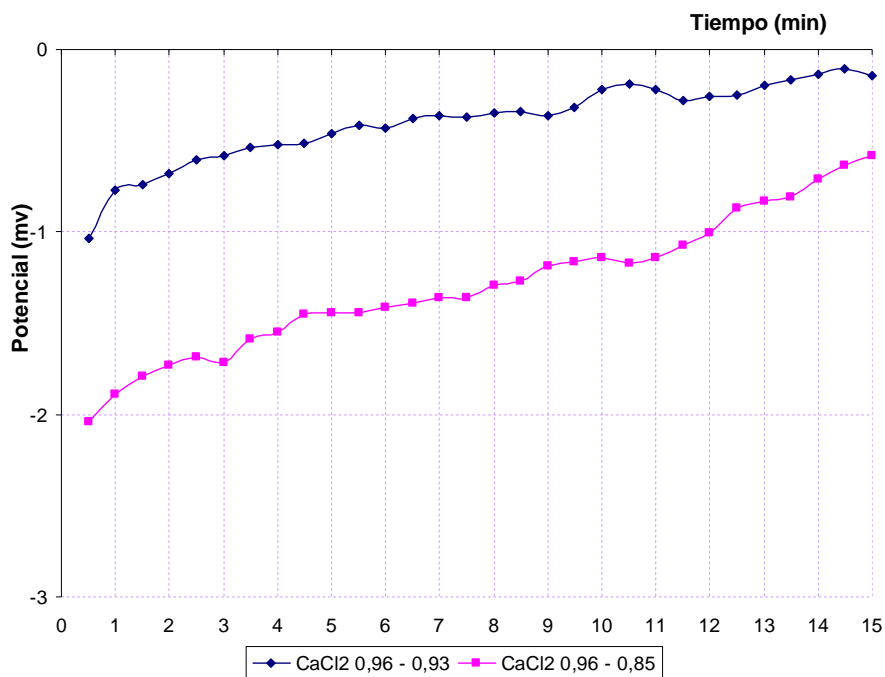
Caída de potencial soluciones de KCl muestra A



Caída de potencial soluciones de NaCl muestra A

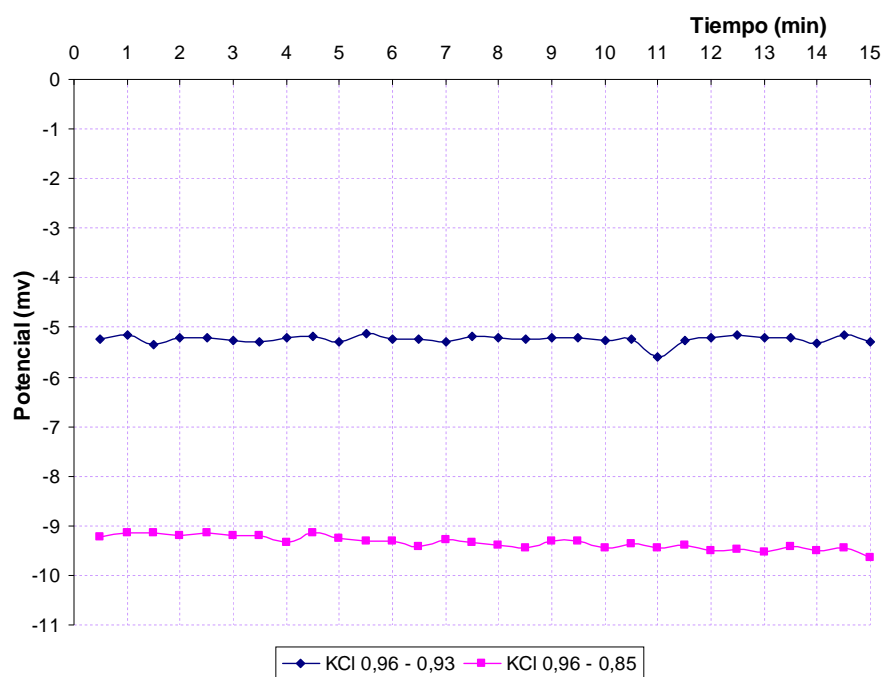


Caída de potencial soluciones de CaCl₂ muestra A

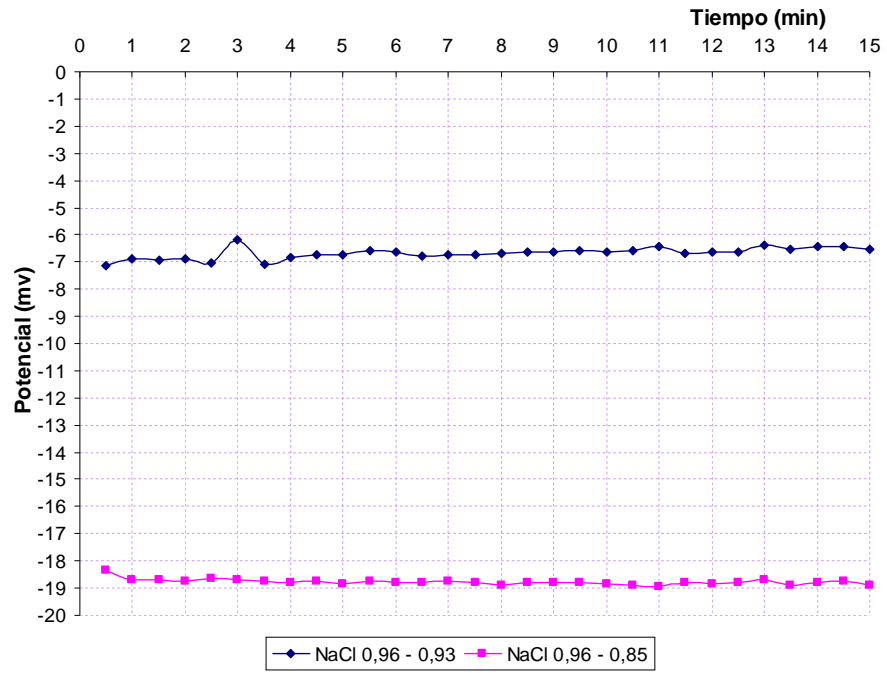


ANEXO K. Caída de potencial en función del tiempo para la muestra B, sales de KCl, NaCl y CaCl₂, con actividades acuosas 0,96 – 0,93 y 0,96 – 0,85.

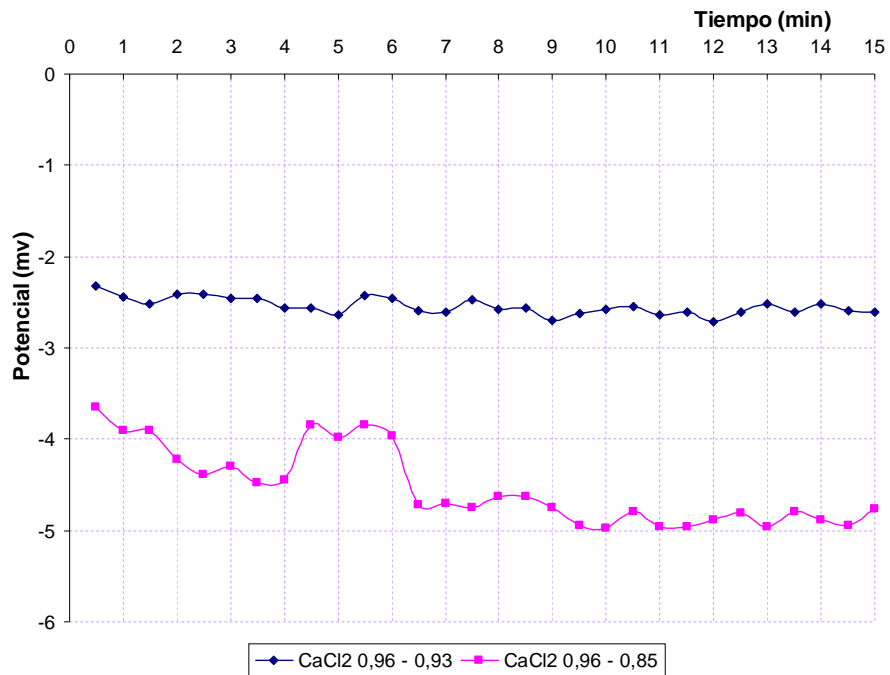
Caída de potencial soluciones de KCl muestra B



Caída de potencial soluciones de NaCl muestra B

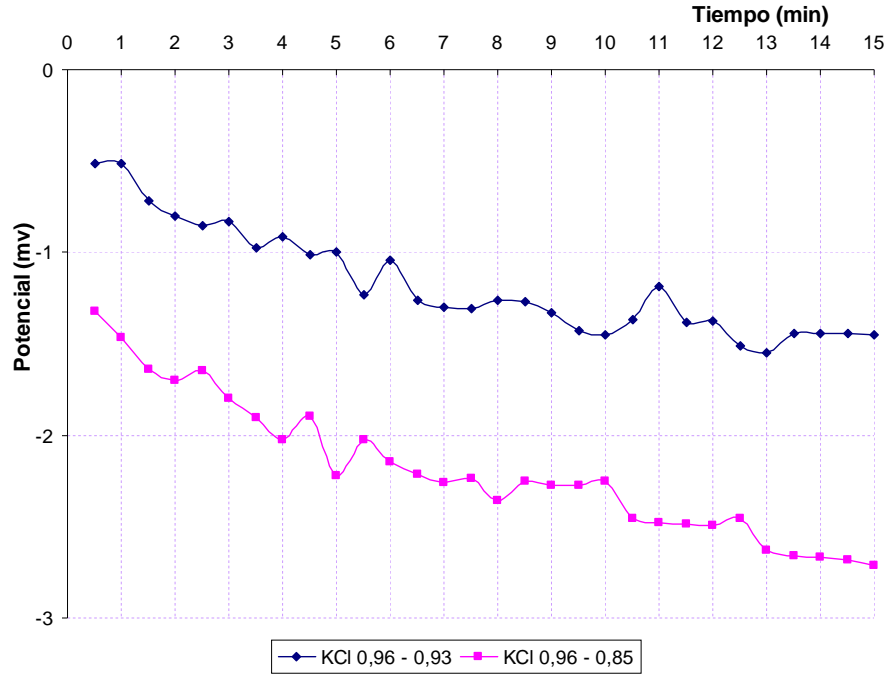


Caída de potencial soluciones de CaCl₂ muestra B

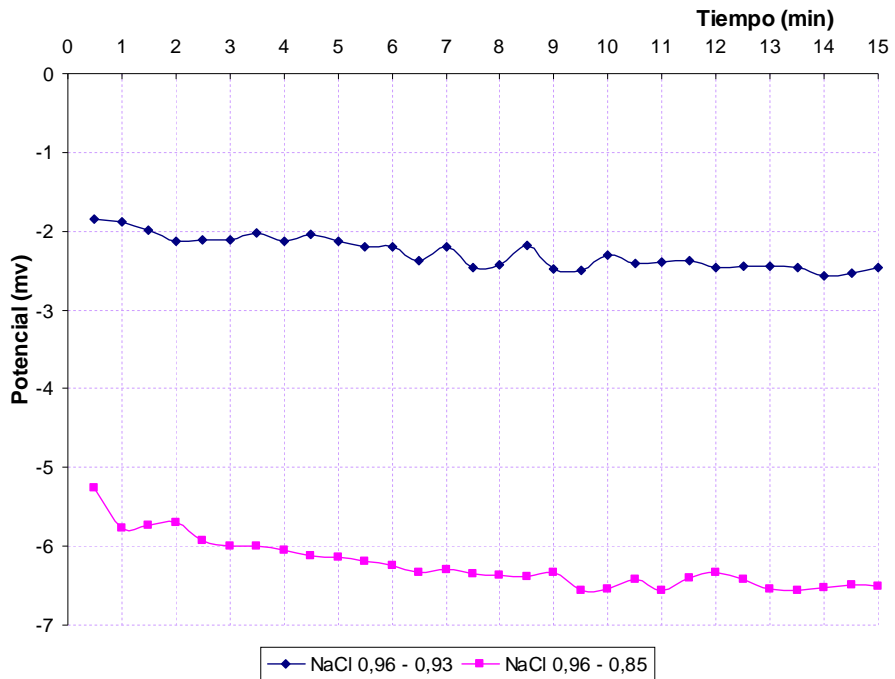


ANEXO L. Caída de potencial en función del tiempo para la muestra C, sales de KCl, NaCl y CaCl₂, con actividades acuosas 0,96 – 0,93 y 0,96 – 0,85.

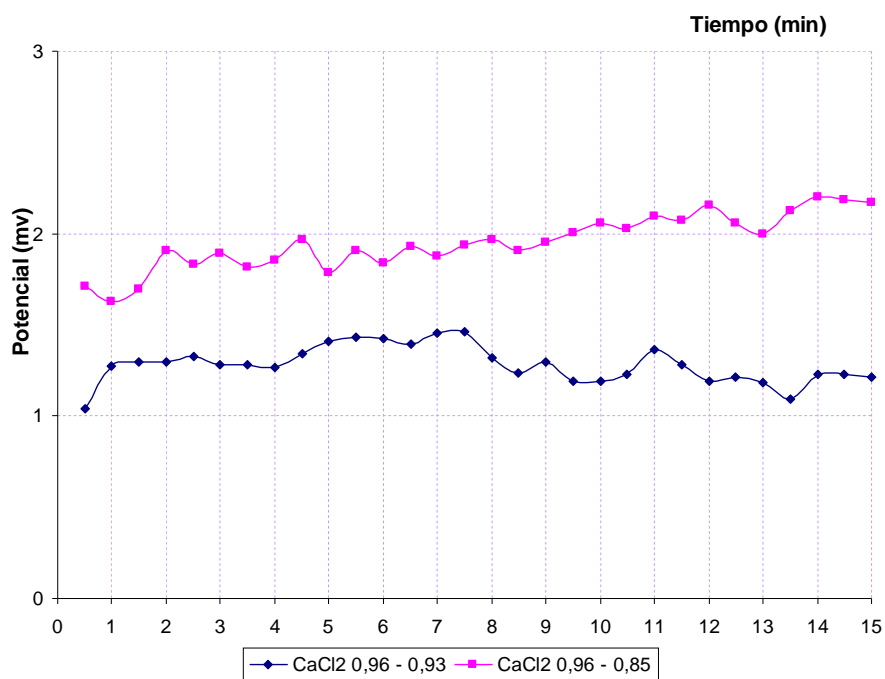
Caída de potencial soluciones de KCl muestra C



Caída de potencial soluciones de NaCl muestra C

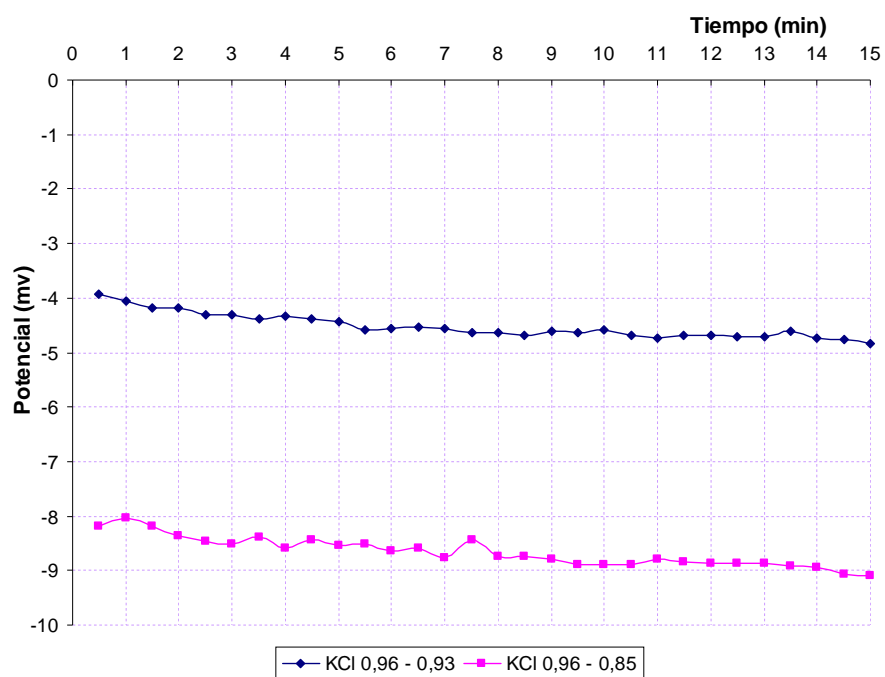


Caída de potencial soluciones de CaCl₂ muestra C

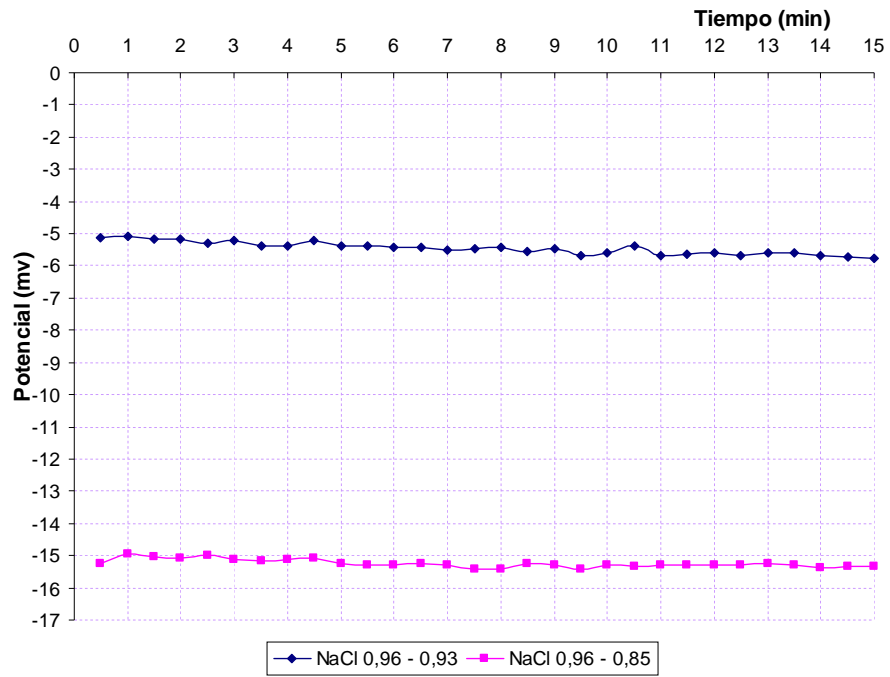


ANEXO M. Caída de potencial en función del tiempo para la muestra D, sales de KCl, NaCl y CaCl₂, con actividades acuosas 0,96 – 0,93 y 0,96 – 0,85.

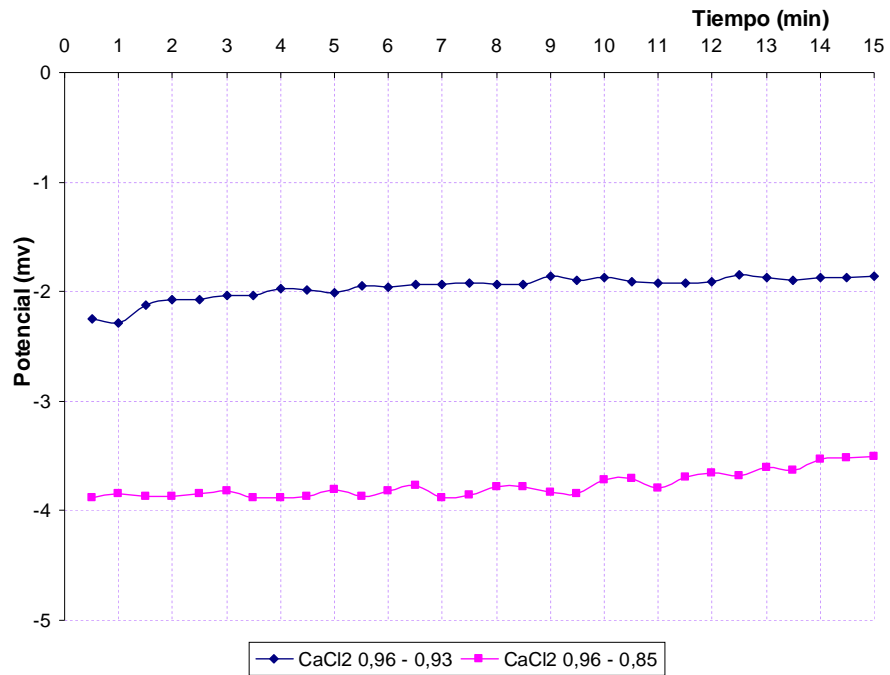
Caída de potencial soluciones de KCl muestra D



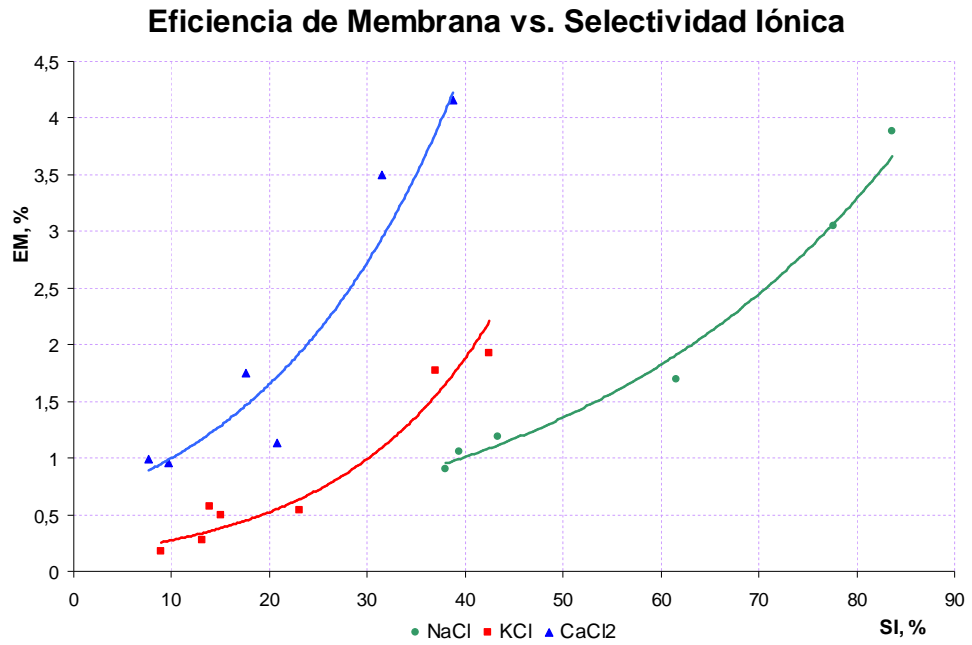
Caída de potencial soluciones de NaCl muestra D



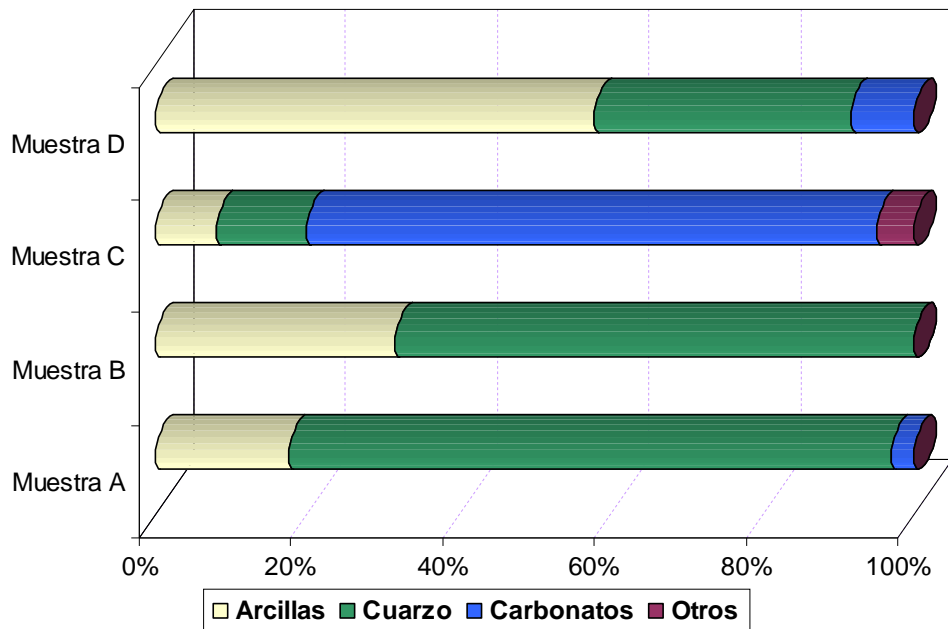
Caída de potencial soluciones de CaCl₂ muestra D



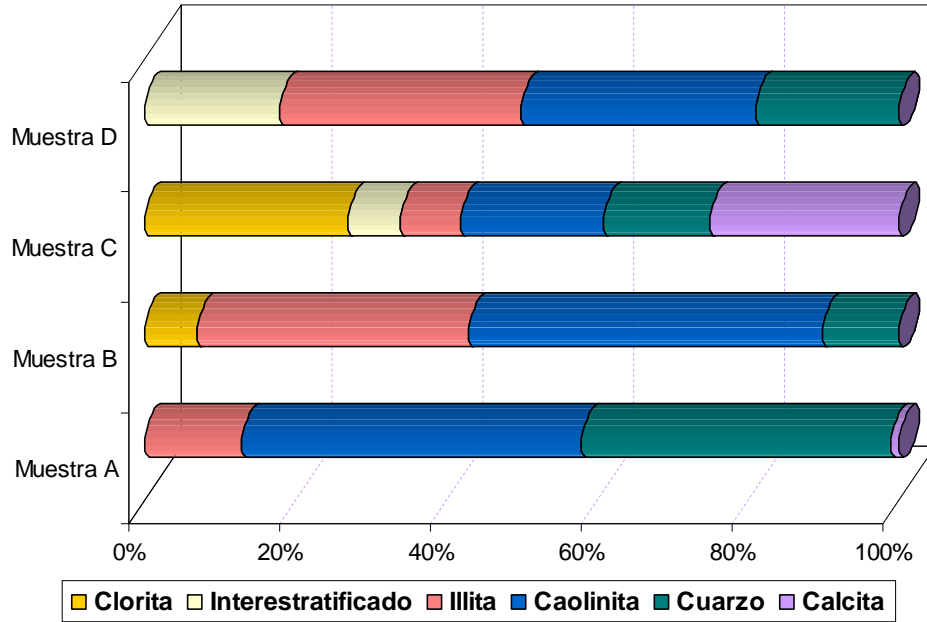
ANEXO N. Correlaciones entre la eficiencia de membrana y la selectividad iónica en rocas arcillosas, en presencia de soluciones de NaCl, KCl y CaCl₂.



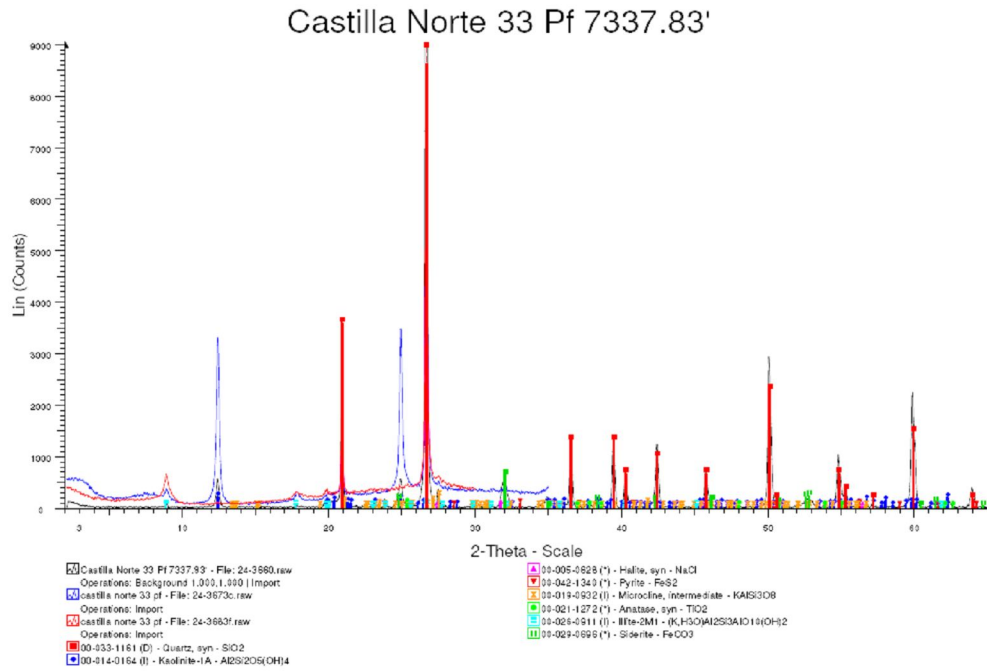
ANEXO O. Composición de roca total de las muestras usadas en el análisis, obtenidas a través de DRX.



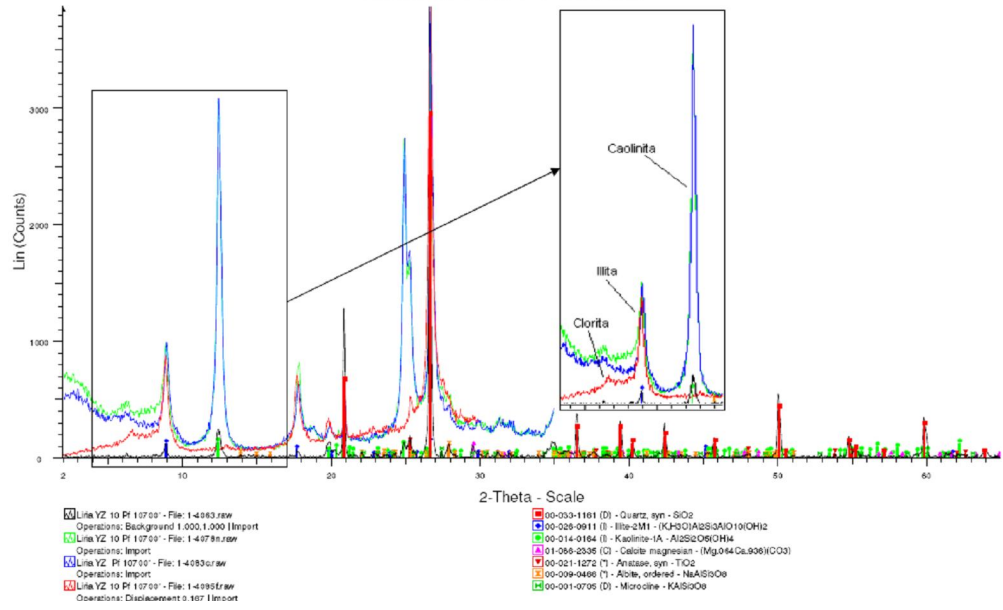
ANEXO P. Composición de fracción de roca menor a 2 micras de las muestras usadas en el análisis, obtenidas a través de DRX.



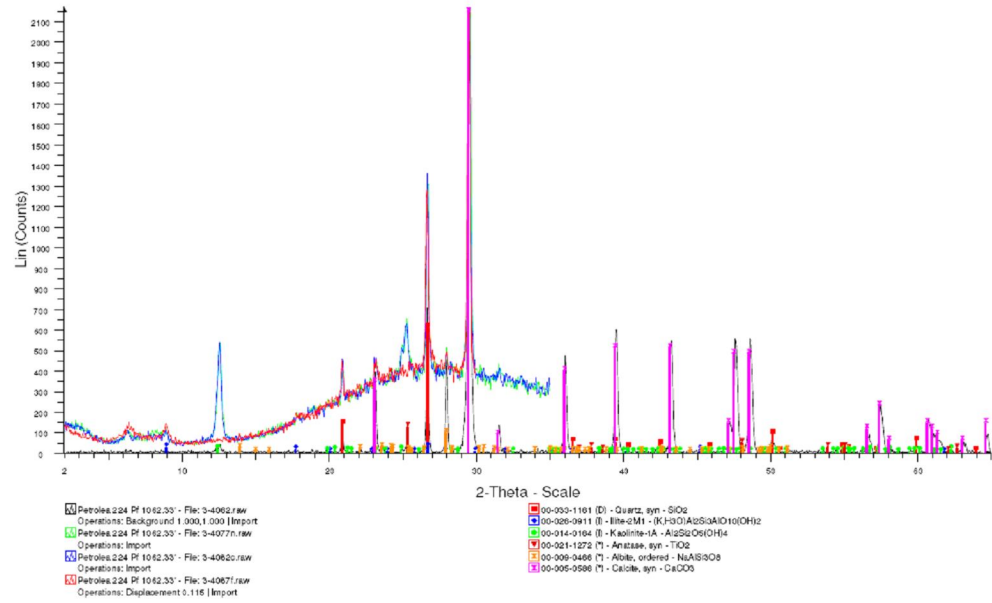
ANEXO Q. Difractogramas de las muestras usadas en el análisis, prueba desarrollada en el laboratorio de DRX del ICP.



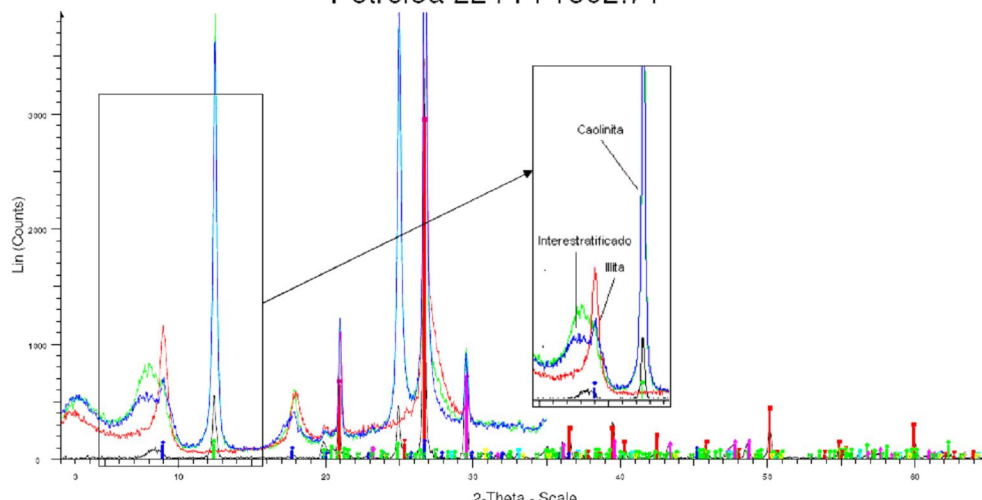
Liria YZ 10 Pf 10700'



Petrolea 224 Pf 1062.33'



Petrolea 224 Pf 1302.71'



- Petrolea 224 Pf 1302.71' - File: 2-40647.rw
 Operations: Background 1.000; 1.000 [Import]
- Petrolea 224 Pf 1302.71' - File: 2-40796.rw
 Operations: Import
- Petrolea 224 Pf 1302.71' - File: 2-40943.rw
 Operations: Import
- Petrolea 224 Pf 1302.71' - File: 2-40667.rw
 Operations: Import
- 00-002-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2
- 00-026-0911 (B) - Illite-2M1 - (KAl3)AlSi3Al10(OH)2
- 00-014-0164 (B) - Kaolinite-1A - Al2Si2O5(OH)4
- 01-066-2535 (C) - Calcite magnesian - (Mg0.54Ca0.99)(CO3)
- 00-001-1272 (T) - Anilase, syn - TiO2
- 00-001-0708 (B) - Muscovite - KA3FO6
- 00-042-1340 (T) - Pyrite - FeS2
- 00-034-0517 (D) - Dolomite, ferroan - CaMgFe(CO3)2