

**EVALUACIÓN DE LA VIABILIDAD DEL USO DE UN POLIMERO A BASE DE
GLICEROL COMO AGENTE VISCOSIFICANTE EN LODOS DE
PERFORACIÓN BASE AGUA**

**DIANA XIMENA FORERO JAIME
EDWARD ALEXANDER CRISTIANO JÁCOME**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA DE PETROLEOS-INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2014

**EVALUACIÓN DE LA VIABILIDAD DEL USO DE UN POLIMERO A BASE DE
GLICEROL COMO AGENTE VISCOSIFICANTE EN LODOS DE
PERFORACIÓN BASE AGUA.**

**DIANA XIMENA FORERO JAIME
EDWARD ALEXANDER CRISTIANO JÁCOME**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de
Ingeniero Químico e Ingeniero de Petróleos**

Director:

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD

Codirectores:

CAROLINA ARDILA SUÁREZ
Ingeniera Química

JOHN LEON PABON
Ingeniero de Petróleos, Msc

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA DE PETROLEOS-INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2014

DEDICADO

A Dios que es la fuerza espiritual que guía mi camino, por llenarme de fortaleza, paciencia y sabiduría para enfrentar cada día.

A mis padres Blanca Yamile Jaime Blanco y José Alfonso Forero Flórez, por toda una vida de lecciones, y amor incondicional, ustedes son los dueños de todos mis triunfos. Me han dado el mejor ejemplo para enfrentar con constancia y perseverancia la vida. Son mi mayor orgullo!

A mi compañero de batalla, Edward A. Cristiano Jacome por su compañía y apoyo durante todos estos años, gracias por tu cariño, paciencia e incondicionalidad. El destino nos unió cuando recorriamos caminos diferentes y hoy después de cinco años maravillosos culminamos esta etapa juntos. Lo logramos!

A mis compañeros y amigos de universidad que formaron parte de esta travesía, con quienes compartí alegrías, tristezas, viajes, convivencia y eternas traspasadas. Ustedes me enseñaron el verdadero valor de la amistad.

Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa. Mahatma Gandhi

Ximena Forero

DEDICADO

La gloria es de Dios, la alegría es para mis padres y este triunfo es uno de los objetivos específicos en mi proyecto de vida.

Quiero enfatizar mis agradecimientos al todopoderoso por brindarme la oportunidad de existir por medio de 2 maravillosas personas.

A mi padre Josue A. Cristiano Carreño, este triunfo viene forjándose desde que era un niño y no hubiera sido posible, sin las largas semanas de estudio en matemáticas, me ayudaste a entenderlas y analizarlas, me diste las herramientas para atacar los desafíos de las adversidades, me encaminaste a tener grandes y polifacéticas pasiones que le dan sentido a mi vida.

A mi madre Luddy E. Jacome Cely, la malagueña, se dice que la malagueña se caracteriza porque su toque se hace cada vez más lento y sostenido, logrando así una extraordinaria riqueza, no encontré una mejor descripción, porque tu sutil y audaz tacto convierte un simple trozo de madera en una maravilla, sin ti simplemente no estaría escribiendo estas palabras.

A mis dos hermanos menores Juan D. cristiano Jacome y Josue D. Cristiano Jacome, mi apoyo, confidentes, guerreros, ustedes son el motivo que me incita a mejorar, a ser una mejor persona, a corregir mis errores, no tengo palabras para describirles la alegría que brindan a mi vida.

A mi familia porque es ejemplo de unión, convivencia, apoyo, amor, hermandad, amistad, tolerancia, sabiduría, ingenio, gracias por darle vida a la vida.

A mi compañera de lucha Diana X. Forero Jaime, no me alcanzaran los años para saldar mi deuda contigo, siempre serás parte de mi corazón, me enseñaste a conocer y explorar caminos maravillosos, me siento afortunado y bendecido por tenerte a mi lado.

A mis amigos, porque sus preocupaciones, consejos, risas, aventuras, juegos, han hecho que mi vida sea un libro abierto lleno de anécdotas, que permanecerá en mi memoria por siempre.

Edward A Cristiano Jacome

AGRADECIMIENTOS

A la universidad Industrial de Santander y a las Escuelas de Ingeniería Química e Ingeniería de Petróleos, por formarnos con calidad humana y académica para enfrentar nuestra vida profesional.

Al Doctor Gustavo Ramírez Caballero por creer en nosotros y permitirnos pertenecer al grupo de Investigación en Polímeros. Gracias por el acompañamiento, la confianza depositada y asegurar un vía de comunicación clara, directa y alegre.

A la Ingeniera Carolina Ardila Suarez, por su apoyo, orientación y compromiso durante la realización de este proyecto.

Al Ingeniero Javier Gil, por brindarnos su experiencia en campo, facilitarnos los aditivos y orientarnos en el desarrollo de esta investigación.

Al personal encargado del Laboratorio de Lodos y Cementos por transmitirnos su experiencia y facilitarnos el uso de los equipos.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	16
1.1 LODOS DE PERFORACIÓN	16
1.1.1 Funciones del lodo de Perforación	16
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS LODOS DE PERFORACIÓN	17
1.3 PROPIEDADES DEL LODO DE PERFORACIÓN	18
1.3.1. Viscosidad	18
1.3.2 Tixotropía y esfuerzo gel	19
1.4 CONTROL DE FILTRADO	19
1.5 GOMA XÁNTICA	20
1.6 GENERALIDADES DEL GLICEROL	21
1.5.1. Poliglicerol	21
1.5.1.1 Síntesis del Poliglicerol	22
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
2.1 REACTIVOS Y MATERIALES	23
2.2 DIAGRAMA DEL PROCESO	23
2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
2.3.1 Polimerización de glicerol.	24
2.3.2 Neutralización y secado.	25
2.3.3 Preparación del lodo.	25
2.3.4 Reología.	26
2.3.5 Densidad.	26
2.3.6 Filtrado API.	27
2.3.7 Pruebas químicas.	27
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	28
3.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	28
3.2 PRUEBAS DE REOLOGÍA	31

3.2.1 Pruebas de reología con lodo contaminado	35
3.3 PRUEBAS DE CONTROL DE FILTRADO	37
3.4 PRUEBAS QUÍMICAS	38
3.4.1 Alcalinidad de filtrado Pf/Mf.	38
3.4.2 Determinación de Cloruros.	39
4. CONCLUSIONES	40
5. RECOMENDACIONES	41
CITAS BIBLIOGRAFICAS	42
BIBLIOGRAFIA	48
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Clasificación de las propiedades en lodos de perforación.	18
Figura 2. Representación de la secuencia de la polimerización del glicerol para obtener poliglicerol lineal	22
Figura 3. Representación abreviada de la polimerización del glicerol para obtener poliglicerol ramificado	22
Figura 4. Descripción del proceso realizado para analizar la viabilidad del uso de poliglicerol como agente viscosificante y/o controlador de filtrado.	23
Figura 5. Viscosímetro de Fann35A, equipo usado para realizar pruebas de reología.	26
Figura 6. Filtro prensa, equipo usado para realizar pruebas de control de filtrado.	27
Figura 7. Comportamiento de la Viscosidad Aparente a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis.	31
Figura 8. Comportamiento de la Viscosidad Plástica a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis.	32
Figura 9. Comportamiento del punto de cedencia a diferentes concentraciones de poliglicerol y Duo-Vis.	32
Figura 10. Comportamiento de esfuerzo gel a 10seg, a diferentes concentraciones de poliglicerol y Duo-Vis.	34
Figura 11. Comportamiento de esfuerzo gel a 10min, a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis.	34
Figura 12. Comportamiento del punto de cedencia, a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis, contaminando el lodo con sal.	36
Figura 13. Comportamiento del esfuerzo gel a 10seg, a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis, contaminando el lodo con sal.	36
Figura 14. Comportamiento del esfuerzo gel a 10min, a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis, contaminando el lodo con sal.	37

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Niveles (alto y bajo) y variables de diseño (temperatura y % de catalizador)	24
Tabla 2. Productos y cantidades de aditivos usados en la preparación del lodo de perforación base agua	25
Tabla 3. Variación de la viscosidad aparente con la temperatura y % de catalizador	29
Tabla 4. Variación de la viscosidad plástica con la temperatura y % de catalizador	29
Tabla 5. Variación del punto cedente con la temperatura y % de catalizador	30
Tabla 6. Índices de flujo promedio de PGL en función de la concentración.	35

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Descripción de propiedades químicas y físicas de lodos de perforación	53
ANEXO B. Cálculo del volumen de ácido sulfúrico.	55
ANEXO C. Protocolo y montaje para la síntesis de poliglicerol	56
ANEXO D. Protocolo de neutralización y secado	58
ANEXO E. Cálculo de variables para la viscosidad del lodo	59
ANEXO F. Pruebas Químicas para lodos base agua	60
ANEXO G. Resultados pruebas de reología	62
ANEXO H. Resultados análisis ANOVA	66
ANEXO I. Intervalos de V_p y Y_p en pozos perforados en Colombia	67
ANEXO J. Resultados pruebas de control de filtrado	69

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA VIABILIDAD DEL USO DE UN POLIMERO A BASE DE GLICEROL COMO AGENTE VISCOSIFICANTE EN LODOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA*

AUTORES: DIANA XIMENA FORERO JAIME**
EDWARD ALEXANDER CRISTIANO JACOME**

PALABRAS CLAVES: Lodos de perforación, glicerol, poliglicerol, reología, control de filtrado, contaminación.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se sintetizó poliglicerol a diferentes condiciones de temperatura y porcentaje de catalizador, mediante una reacción de polimerización catalizada con ácido sulfúrico, usando como materia prima principal, el glicerol. Producto del proceso de la transesterificación de la producción del Biodiesel. Se realizó un análisis de varianza ANOVA, con lo que se determinó, mediante la diferencia mínima significativa ($p < 0.05$), que las variables temperatura y porcentaje de catalizador, influyen significativamente en el aumento de la viscosidad.

Este proyecto está enfocado en la aplicación de pruebas de laboratorio, para estudiar la viabilidad de usar poliglicerol como agente viscosificante en lodos poliméricos base agua. Estas pruebas están asociadas, a un análisis detallado de reología, pérdidas de filtrado API, pruebas químicas, entre otras. Se formuló un lodo base, usando como viscosificantes poliglicerol y Duo-Vis, aditivo escogido para comparar con el poliglicerol, debido a su aplicabilidad en la industria de hidrocarburos. Posteriormente, se contaminó el lodo con sal y se estudió el comportamiento reológico, con el aditivo desarrollado en este estudio y el Duo-Vis. Como conclusión principal, se tiene que el poliglicerol no presentó el mismo rendimiento como agente viscosificante en lodos de perforación base agua, en comparación con el Duo-Vis, pero si logra aumentar la viscosidad significativamente. Con esto, se aportan nuevas opciones y queda abierta una ventana a la investigación en este campo y a la importancia del uso de tecnologías alternativas.

* Proyecto de grado para optar el título de Ingeniero Químico

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez. Codirector: Ing. Carolina Ardila Suárez. Ing. John León Pabón

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF VIABILITY TO USE A POLYMER BASED GLYCEROL AS A VISCOSIFIER AGENT IN WATER BASED DRILLING MUD

AUTHORS: DIANA XIMENA FORERO JAIME**
EDWARD ALEXANDER CRISTIANO JACOME**

KEYWORDS: drilling fluids, glycerol, polyglycerol, rheology, filtering control, contamination.

DESCRIPTION: In this work we synthesized polyglycerol to different conditions of temperature and percent of catalyst by a polymerization reaction catalyzed by sulfuric acid, using as main raw material, glycerol. Product of the transesterification process of biodiesel production. We did ANOVA analysis, which was determined by the least significant difference ($p < 0.05$), the variables temperature and percentage of catalyst, has significantly influence in the viscosity increase.

This project is focused on the application of laboratory tests to study the viability of using polyglycerol as polymeric viscosity-agent in water-based muds. These tests are associated, to a detailed analysis of rheology (Fann 35A viscometer), API fluid loss, chemical tests, among others. A baseline sludge was formulated using polyglycerol and Duo-Vis as viscosifying additives, Duo-Vis chosen to compare with the polyglycerol, due to its applicability in the hydrocarbon industry. Subsequently, the sludge was contaminated with salt and rheological behavior was studied with the additive developed in this study and Duo-Vis.

The main conclusion is that the polyglycerol has not provided the same performance as viscosity-agent in water based drilling muds, compared with the Duo-VIS, but it can increase the viscosity significantly. With this, new options are provide for research in this field and the importance of using alternative technologies.

* Graduation Project to qualify for the degree in chemical engineering.

** Faculty of Physical and Chemical Engineering, Chemical Engineering Department. Director: PhD. Gustavo E. Ramírez Codirector: Eng. Carolina Ardila Suárez. Eng. John Alexander Pabón

ABREVIATURAS

PGL	Poliglicerol
D.V	Duo-Vis
Vp	Viscosidad plástica
Yp	Punto de cedencia
bbI	Barril

INTRODUCCIÓN

Para llevar a cabo satisfactoriamente las operaciones de perforación de pozos, son relevantes entre otras cosas, los lodos de perforación. Éstos son de vital importancia en la industria de hidrocarburos, ya que garantizan que las labores de perforación sean rápidas y seguras.

El éxito en la perforación está determinado por las características y calidad de los aditivos que componen un lodo. Por lo anterior, la industria de hidrocarburos se ha preocupado por investigar y desarrollar nuevos materiales, que además de ser técnicamente viables y ambientalmente sostenibles, reúnan las características necesarias como viscosificantes, densificantes, controladores de filtrado, emulsificantes, entre otras [1], para llevar a cabo la difícil tarea de perforar un pozo y mantenerlo a óptimas condiciones.

Los polímeros se han convertido en una excelente opción para ser usados como aditivos en lodos de perforación [2]. El desarrollo de aditivos poliméricos, ha sido foco de investigación y se encuentra en continuo desarrollo debido a su posibilidad ilimitada de modificación. Gracias a lo anterior, se han generado materiales con excelentes propiedades mecánicas y químicas, lo que es relevante en el momento de enfrentarse a las condiciones abrasivas de la formación.

El presente trabajo busca encontrar una nueva utilidad para los elevados volúmenes de glicerol que la industria oleoquímica genera a nivel mundial, mediante la producción de biodiesel, empleándolo como materia prima principal para sintetizar poliglicerol [3] y así, evaluar su posible funcionalidad como agente viscosificante en lodos de perforación base agua. Cabe resaltar, que el poliglicerol es un polímero biodegradable y biocompatible. Presenta una estructura formada por una columna éter y múltiples grupos hidroxilo terminales que le otorgan un

carácter hidrofílico [4]. Estas características, son las que convierten al poliglicerol en un candidato ideal para aplicarlo como aditivo en lodos base agua.

Por otro lado, además de contribuir a la economía de la industria de biodiesel, disminuyendo el desperdicio de glicerol, esta investigación busca ampliar la gama de alternativas existentes en aditivos, con un polímero que disminuya los efectos nocivos que la actividad de perforación causa al medio ambiente. Lo anterior, es una de las principales preocupaciones de las empresas perforadoras, ya que el uso necesario de agentes químicos para explorar el suelo, generan una contaminación preocupante y este proyecto, espera que el poliglicerol, con su carácter biodegradable, facilite un poco más a la industria petrolera, la disposición de detritos que se acumulan en un lodo durante la actividad de perforación.

Por último, el presente trabajo de grado enmarcado por el grupo de investigación en Polímeros de la UIS, desea recalcar la importancia de usar tecnologías alternativas y abrir futuros estudios, que contribuyan positivamente a la industria petrolera, encargada de fortalecer el desarrollo social y económico de Colombia.

Este trabajo de investigación se desarrolló en cinco partes. En la primera sección se presentan los fundamentos teóricos obtenidos mediante una revisión bibliográfica, referentes a lodos de perforación, características del glicerol y su respectiva polimerización. En la sección metodológica, se busca describir el proceso realizado, para analizar la viabilidad del uso de poliglicerol como agente viscosificante y/o controlador de filtrado. En la parte experimental, se describe de forma específica cada una de las etapas propuestas en la metodología. Posteriormente, se realiza el análisis de resultados y se determinan las respectivas conclusiones y recomendaciones. Finalmente, se presentan los anexos que contienen las pruebas efectuadas y los cálculos más destacados durante la realización del proyecto.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 LODOS DE PERFORACIÓN

Un lodo de perforación es un fluido formado por una mezcla de aditivos químicos, que proporcionan propiedades fisicoquímicas ideales a las condiciones operativas y a las características de la formación litológica a perforar [5]. En la actualidad, el mayor desafío al formular fluidos de perforación es poder satisfacer las exigentes condiciones de temperatura y presión, que varían en un rango de 150 a 260°C y 69 a 241 MPa [6], presentes en algunos pozos profundos y a su vez evitar el daño al medio ambiente, formulando nuevos aditivos que sean menos tóxicos y en la mayoría de los casos biodegradables.

1.1.1 Funciones del lodo de Perforación. El difícil medio en el que se realizan las operaciones de perforación, ha estimulado la investigación y el desarrollo de lodos, que sean capaces de llevar a cabo funciones relevantes, tales como suspensión y remoción de recortes, control de presión, estabilización de las formaciones, flotabilidad, lubricación y enfriamiento de la roca [7].

En el presente trabajo, se busca evaluar el uso de un polímero a base de glicerol en lodos de perforación base agua, que sea capaz de suspender y remover recortes a superficie y tenga la habilidad de generar estabilidad en la formación, mediante el control de filtrado.

Mantener en suspensión los sólidos: los lodos de perforación deben mantener en suspensión los sólidos, con el fin, de evitar que éstos obstruyan la perforación del pozo. Esta propiedad se llama [8].

Limpieza del fondo del pozo: El fluido de perforación debe limpiar adecuadamente el fondo del pozo, para evitar que los recortes de perforación se

acumulen en el espacio anular y causen pega de tubería, pérdida de circulación y disminución en la velocidad de penetración [9].

Control de filtrado: un buen fluido de perforación debe depositar un revoque delgado y de baja permeabilidad en la pared del pozo, para consolidar y retardar el paso del fluido desde el agujero del pozo hacia la formación permeable [10].

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS LODOS DE PERFORACIÓN

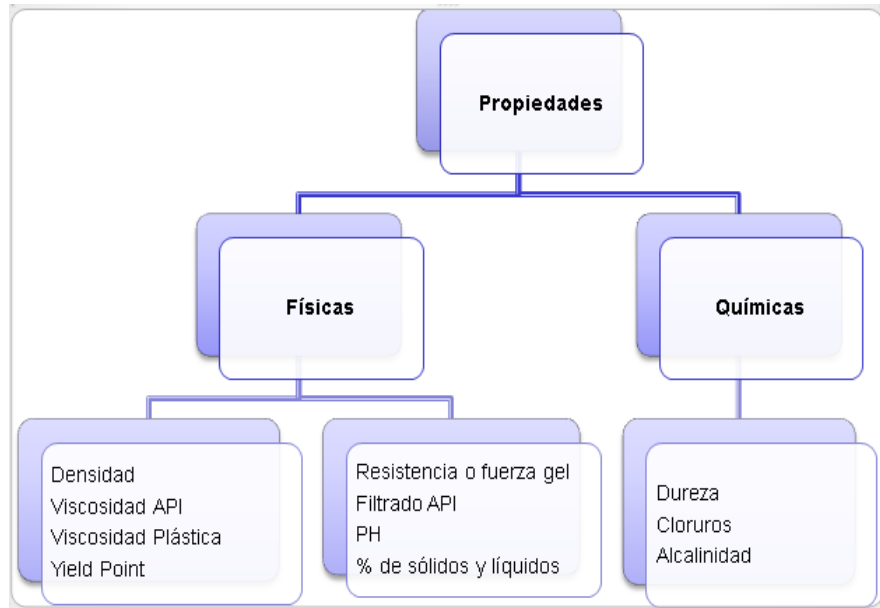
Los fluidos de perforación se clasifican comúnmente de acuerdo a las características de su fase continua. Éstos pueden ser, base agua, aceite o neumáticos.

Esta investigación se realizará con fluidos de perforación base agua, debido a que son los lodos más usados en la industria por su menor complejidad y economía, en comparación con los base aceite y neumáticos.

Los lodos base agua, se caracterizan porque su fase continua es agua dulce o salada, en la cual ciertos materiales se disuelven y otros quedan en suspensión. Por lo general su fase dispersa es bentonita o atapulgita [11].

1.3 PROPIEDADES DEL LODO DE PERFORACIÓN

Figura 1. Clasificación de las propiedades en lodos de perforación.



Para llevar a cabo esta investigación, se debe medir y controlar las propiedades físicas y químicas de los lodos de perforación. En este proyecto, se explicarán de forma detallada las propiedades (figura 1), que garantizan que el polímero a base de glicerol, funcione como agente viscosificante y/o controlador de filtrado. La explicación de las demás propiedades se presenta en el anexo A.

1.3.1. Viscosidad. La viscosidad en lodos de perforación es la resistencia que ofrece el fluido al movimiento. La viscosidad se relaciona con la remoción de ripios, suspensión de sólidos y material que adiciona peso cuando no está circulando el fluido de perforación [12].

Es de vital importancia controlar la viscosidad durante la perforación, ya que la adición de sólidos activos e inertes provenientes de las formaciones que fueron perforadas, pueden acarrear problemas operacionales como:

- ✓ Pérdida de circulación,
- ✓ Aumento de la presión en las bombas de lodo
- ✓ influjo de gas
- ✓ Exceso de arena y otros materiales que pueden afectar los equipos de perforación.

Por lo anterior, en las actividades de perforación es necesario registrar continuamente los valores de viscosidad plástica, que es la que está directamente relacionada con la concentración, tamaño y forma de los sólidos; además tener en cuenta, la viscosidad aparente y efectiva que determina el comportamiento viscoso de un fluido a determinadas condiciones de presión y temperatura.

1.3.2 Tixotropía y esfuerzo gel. El fluido de perforación además de realizar una buena limpieza de pozo, debe ser capaz de suspender los ripios cuando se detiene la actividad de perforación [13]. Por lo anterior, es recomendable que el fluido forme una estructura de gel cuando esté estático y regrese al estado fluido cuando se le aplique un esfuerzo de corte.

1.4 CONTROL DE FILTRADO

Toda actividad de perforación debe mitigar la mayor cantidad de riesgos y pérdidas económicas como sea posible. A partir de esto, es necesario controlar la pérdida de fluidos del lodo hacia la formación, debido a la presencia de permeabilidades altas, para evitar que ésta se dañe. Para controlar el filtrado se deben tener en cuenta dos tipos de filtración [14]:

- **Filtración Dinámica:** Ocurre cuando el lodo está circulando y es importante para controlar la cantidad de filtrado perdido hacia la formación.

- **Filtración Estática:** Actúa cuando el lodo de perforación se encuentra detenido y se debe controlar, para prevenir la formación de retortas con demasiado espesor.

Además de éstos tipos de filtración, es importante considerar otros factores que afectan las pérdidas de filtrado como, la temperatura, el tiempo y la presión.

1.5 GOMA XÁNTICA

La goma xántica o Duo-vis nombre comercial de MI-SWACO, es un viscosificante efectivo de alto peso molecular. Se produce en un proceso de fermentación de cultivos puros por medio del microorganismo *Xanthomonas Campestris*. La función primaria del biopolímero Duo-Vis es aumentar la viscosidad para el transporte y suspensión de recortes. Se desempeña efectivamente en todos los fluidos base agua, desde sistemas altamente densificados hasta sistemas con bajo contenido de sólidos. Esto comprende sistemas de agua dulce, agua de mar, sal y salmuera pesada.

El biopolímero DUO-VIS trabaja para brindar un perfil de flujo optimizado con una elevada viscosidad a muy baja velocidad de corte y características de fácil disminución de la viscosidad con el esfuerzo de corte, con valores de índice de flujo bajos. Estas características frecuentemente traen como resultado fluidos con propiedades de flujo inversas, es decir, punto cedente mayor a la viscosidad plástica. Las concentraciones normales oscilan entre 0.25 y 2 lb/bbl (de 0.71 a 5.7 kg/m³) para la mayoría de los sistemas de lodo [15].

Esta investigación, además de estudiar el poliglicerol como posible agente viscosificante busca comparar los resultados con los obtenidos con Duo-Vis, debido a que este último es el aditivo viscosificante más usado en la industria de Hidrocarburos.

1.6 GENERALIDADES DEL GLICEROL

Los problemas ambientales que ha generado el uso de combustibles no renovables debido a las necesidades energéticas mundiales, ha incentivado el desarrollo de alternativas que disminuyan éstos daños. A partir de lo anterior, el uso de biocombustibles ha crecido de forma exponencial con producciones anuales que superan los 1.2 millones de toneladas por año en 2010, como es el caso del Biodiesel. Éste biocombustible, formado a partir de la transesterificación de aceites vegetales con un alcohol ligero en presencia de un catalizador alcalino, da como subproducto el glicerol [16].

El glicerol además de tener varios usos en la industria farmacéutica, de cosméticos y textil [17], es utilizado en polímeros para la síntesis de hidrogeles [18], la producción y modificación de poliuretanos [19], entre otros. Cabe mencionar, que el glicerol producido en la industria de biodiesel es aproximadamente el 10%p/p de la producción total [20]. Lo anterior, genera problemáticas económicas [21] y ambientales [22] para ésta industria, razón por la cual, esta investigación busca usar el glicerol como materia prima principal, para producir poliglicerol mediante una reacción de polimerización catalizada con ácido sulfúrico.

1.5.1. Poliglicerol. El poliglicerol es un poliol altamente ramificado, biodegradable y biocompatible. Posee una estructura formada por una columna éter y múltiples grupos hidroxilo terminales que le otorgan un carácter hidrófilo [23]. Lo anterior, hace que el poliglicerol sea un candidato llamativo para aplicar en lodos de perforación base agua y permite formular la hipótesis, que puede funcionar como agente viscosificante, debido a que con su capacidad de ramificarse, el poliglicerol tiene una mayor proporción de cadenas moleculares enredadas y éstas van a dificultar el movimiento a bajas velocidades de cizalla, aumentando la viscosidad del lodo.

1.5.1.1 Síntesis del Políglicerol. El políglicerol puede ser producido mediante polimerización por etapas del glicerol empleando catalizadores ácidos o básicos. Cuando la reacción acontece entre los grupos hidroxilo primarios se forma un producto lineal y si reaccionan los grupos hidroxilo secundarios se obtienen moléculas ramificadas [24].

Salehpour estudió la polimerización de glicerol por etapas y logro obtener polígliceroles de alto peso molecular. Empleó diferentes catalizadores y concluyó, que el ácido sulfúrico es el catalizador que arroja mejores resultados, para obtener políglicerol a partir del glicerol puro, presentando mayores conversiones y mayores pesos moleculares.

Figura 2. Representación de la secuencia de la polimerización del glicerol para obtener políglicerol lineal [25]

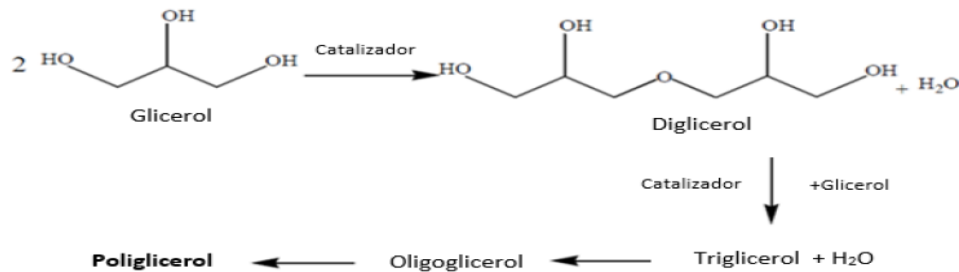
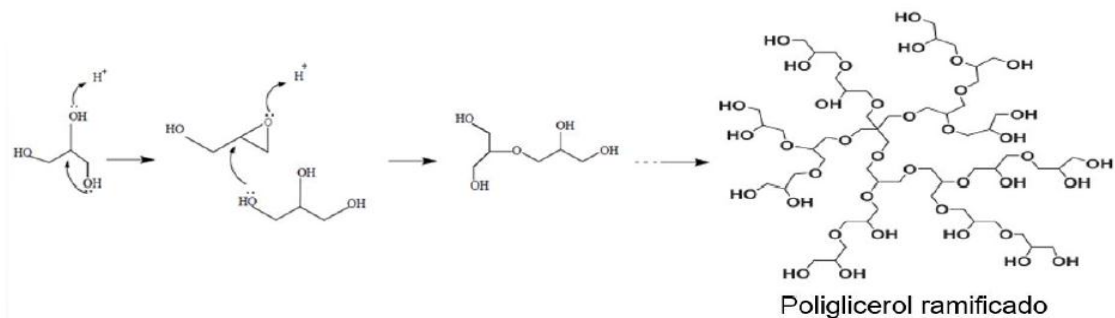


Figura 3. Representación abreviada de la polimerización del glicerol para obtener políglicerol ramificado [26].



2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS Y MATERIALES

La experimentación se desarrolló usando glicerol al 85% v/v (Merck), ácido sulfúrico al 95% de pureza (Merck), Unitrol (MI-SWACO), Asphasol (MI-SWACO), Barita (MI-SWACO), Duo-Vis (MI-SWACO) y agua.

2.2 DIAGRAMA DEL PROCESO

En la figura 4 se representa la secuencia del trabajo realizado

Figura 4. Descripción del proceso realizado para analizar la viabilidad del uso de poliglicerol como agente viscosificante y/o controlador de filtrado.



2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La elaboración de poliglicerol y su respectivo secado se realizó en el laboratorio del grupo de investigación en polímeros UIS, ubicado en la sede de Guatiguará.

2.3.1 Polimerización de glicerol. En esta etapa se emplearon como reactivos: 30ml de glicerol seco y ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalizador. El montaje realizado para la síntesis de poliglicerol, consta de un reactor con capacidad de 50ml con tres boquillas, cuyas funciones son: entrada de nitrógeno para garantizar ambiente inerte y agitación, ubicación de termómetro para controlar la temperatura interna y entrada de reactivos. Además, el reactor cuenta con una salida lateral que está conectada a un condensador y éste a su vez está conectado a una bomba de vacío que trabaja a una presión de 22inHg (figura C1). El reactor se ubica en un baño de aceite mineral sobre una plancha de calentamiento. El montaje se dispone de esta forma, con el fin de favorecer la formación del producto principal.

Se propuso establecer la influencia de la temperatura y el porcentaje de catalizador en la viscosidad del poliglicerol y para esto se realizó el siguiente diseño factorial de experimentos:

Tabla 1. Niveles (alto y bajo) y variables de diseño (temperatura y % de catalizador)

Variables	Bajo (-)	Alto (-)
Temperatura	140°C	160°C
% de catalizador	2,4 p/p %	4,8 p/p %

En el anexo B se realiza el procedimiento para el cálculo del volumen de ácido sulfúrico utilizado.

El protocolo y montaje para la síntesis del poliglicerol se presenta en el anexo C.

2.3.2 Neutralización y secado. Una vez se obtiene el poliglicerol, se neutraliza con el fin de eliminar el exceso de ácido sulfúrico, para evitar contaminación en el lodo y problemas de corrosión en tubería. El protocolo de neutralización, se puede verificar en el anexo D. Después de neutralizar, la muestra se somete a un proceso de secado en el horno durante 24 horas a una temperatura de 80°C.

Con las diferentes muestras de poliglicerol obtenido, se procedió a realizar las pruebas en el laboratorio de Lodos y Cementos de la escuela de Ingeniería de petróleos, perteneciente a la Universidad Industrial de Santander Campus Central.

2.3.3 Preparación del lodo. Se realiza mediante un agitador Hamilton Beach, agregando los aditivos con un intervalo de 2 minutos cada uno. Una vez agregados todos los aditivos se estipula un tiempo de agitación de 10 minutos para todas las pruebas.

Las cantidades usadas de cada aditivo se estimaron gracias a las fichas técnicas de los mismos.

Tabla 2. Productos y cantidades de aditivos usados en la preparación del lodo de perforación base agua

PRODUCTO	CANTIDAD
Agua	350ml
Unitrol=controlador de filtrado	9lb/bbl
Asphasol=Estabilizador de lutitas	3lb/bbl
Barita=peso del lodo	11lb/bbl
Poliglicerol=caso de estudio (viscosificante y/o controlador de filtrado)	(0.5-3lb/bbl)
Duo-VIS=Viscosificante	(0.5-3lb/bbl)

El lodo base de esta investigación está compuesto por los primeros 4 aditivos mencionados en la tabla 3. Se decidió comparar el poliglicerol con el agente viscosificante más usado en la industria petrolera (DUO-VIS), con el fin, de observar y determinar si es un buen candidato para llevar a cabo esta función.

2.3.4 Reología. Para llevar a cabo ésta prueba, se usó un viscosímetro Fann35A, que trabaja a presión y temperatura ambiente, con el objetivo, de determinar la viscosidad del lodo que está compuesta por tres variables: viscosidad aparente, viscosidad plástica y punto de cedencia.

En el anexo E, se explica de forma detallada la forma de hallar estas variables.

Figura 5. Viscosímetro de Fann35A, equipo usado para realizar pruebas de reología.



2.3.5 Densidad. La prueba se realiza a través de una balanza de lodo, con el objetivo de determinar el peso por unidad de volumen del lodo de perforación. La densidad se debe registrar para proveer suficiente presión hidrostática y así controlar la presión de formación, que se origina cuando se perforan principalmente zonas de lutitas, arenas de gas, de aceite o de agua salada.

Con 11lb/bbl de Barita usados en la preparación del lodo de estudio, se obtuvo una densidad de 8,7 lb/gal, densidad suficiente para realizar la primera fase de perforación.

2.3.6 Filtrado API. Esta prueba se realiza mediante un filtro prensa a una presión de 100psi y temperatura ambiente, con el fin de evaluar la cantidad de flujo perdido y observar si el poliglicerol actúa como controlador de filtrado.

Como tiempo de filtrado se establecen 30min; tiempo aconsejado para determinar la pérdida de filtrado a escala industrial.

Figura 6. Filtro prensa, equipo usado para realizar pruebas de control de filtrado.



2.3.7 Pruebas químicas. Estas pruebas son realizadas con el objetivo de determinar la alcalinidad, cloruros y dureza del lodo. Se llevan a cabo, mediante químicos e indicadores y su procedimiento se explica detalladamente en el anexo F.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta fase, se presenta el efecto que tiene el poliglicerol, sobre las propiedades reológicas y el control de filtrado del lodo base de perforación, usado en el presente trabajo de investigación. Simultáneamente, se comparó el comportamiento del poliglicerol con el aditivo viscosificante más usado en la industria de los hidrocarburos (DUO-VIS).

Por último, se analiza cómo cambia el contenido de cloruros y calcio del fluido base, a medida que se varían las concentraciones de los productos a evaluar.

Cabe mencionar, que a cada PGL sintetizado se le realizaron dos réplicas para garantizar efectividad en las pruebas.

3.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico, se realizó utilizando los resultados obtenidos en las pruebas de reología (ver anexo G). Las tablas 3,4 y 5 presentan la variación de la viscosidad aparente, viscosidad plástica y el punto de cedencia, variables de respuesta escogidas para el análisis estadístico. Los datos utilizados fueron los correspondientes a la concentración de 3lb/bbl de PGL, concentración con la cual, todos los experimentos arrojaron el mayor aumento en la reología. Para determinar la significancia de las variables escogidas en el diseño de experimentos, sobre las variables de respuesta, se escogió el análisis de varianza ANOVA, mediante el software Design-Expert 9.0.2 y los resultados se muestran en el anexo H.

A continuación, se presenta la variación de la viscosidad aparente, plástica y punto cedente con el cambio de temperatura y porcentaje de catalizador de PGL, con el fin, de facilitar el análisis y comprobar los resultados obtenidos mediante ANOVA.

Por otro lado, se establece que un valor $p < 0.05$, determina que la variable influye significativamente sobre la variable respuesta.

Tabla 3. Variación de la viscosidad aparente con la temperatura y % de catalizador

TEMPERATURA (°C)	% CATALIZADOR (H ₂ SO ₄)	VISCOSIDAD APARENTE (cP)
140	2,4	69,2 ± 0,58
140	4,8	75 ± 0,50
160	2,4	75 ± 0,87
160	4,8	76,5 ± 0,00

El análisis estadístico muestra que la temperatura (valor $p < 0.0001$), el porcentaje de catalizador (valor $p < 0.0001$) y la interacción entre las mismas (valor $p = 0.0002$), son variables que influyen significativamente sobre el aumento de la viscosidad aparente. Por ejemplo, al mantener fijo el porcentaje de catalizador en 2.4% p/p, si se aumenta la temperatura de síntesis de 140 a 160°C, la viscosidad aparente pasa 69,2cP a 75cP.

Tabla 4. Variación de la viscosidad plástica con la temperatura y % de catalizador

TEMPERATURA (°C)	% CATALIZADOR (H ₂ SO ₄)	VISCOSIDAD PLASTICA (cP)
140	2,4	54 ± 1,73
140	4,8	53,67 ± 1,15
160	2,4	52 ± 1,73
160	4,8	51 ± 0,58

El análisis estadístico muestra la influencia que tiene la temperatura (valor $p = 0.0266$), el porcentaje de catalizador (valor $p = 0.5450$) y la interacción entre las

mismas (valor $p=0.8400$), sobre la viscosidad plástica. La temperatura influye significativamente sobre el aumento de V_p , pero el cambio en el porcentaje de catalizador es insignificante. Por ejemplo, al mantener fijo el porcentaje de catalizador en 4.8% p/p, sí se aumenta la temperatura de 140 a 160°C, la viscosidad plástica pasa 53.67Cp a 51Cp. Además, como la viscosidad plástica principalmente está relacionada con el porcentaje y volumen de sólidos [27], se espera que el PGL no influya sobre esta variable, debido a su estado líquido.

Tabla 5. Variación del punto cedente con la temperatura y % de catalizador

TEMPERATURA (°C)	% CATALIZADOR (H ₂ SO ₄)	YIELD POINT(lb/100ft ²)
140	2,4	30 ± 2,31
140	4,8	42,67 ± 1,53
160	2,4	46 ± 1,73
160	4,8	50 ± 1,15

El análisis estadístico muestra que la temperatura (valor $p < 0.0001$), el porcentaje de catalizador (valor $p < 0.0001$) y la interacción entre las mismas (valor $p = 0.0039$), son variables que influyen significativamente sobre el aumento del punto cedente. Por ejemplo, si se incrementa el porcentaje de catalizador de 2.4 a 4.8% p/p y se aumenta la temperatura de 140 a 160°C, el punto cedente pasa de 30 a 50 (lb/ft²).

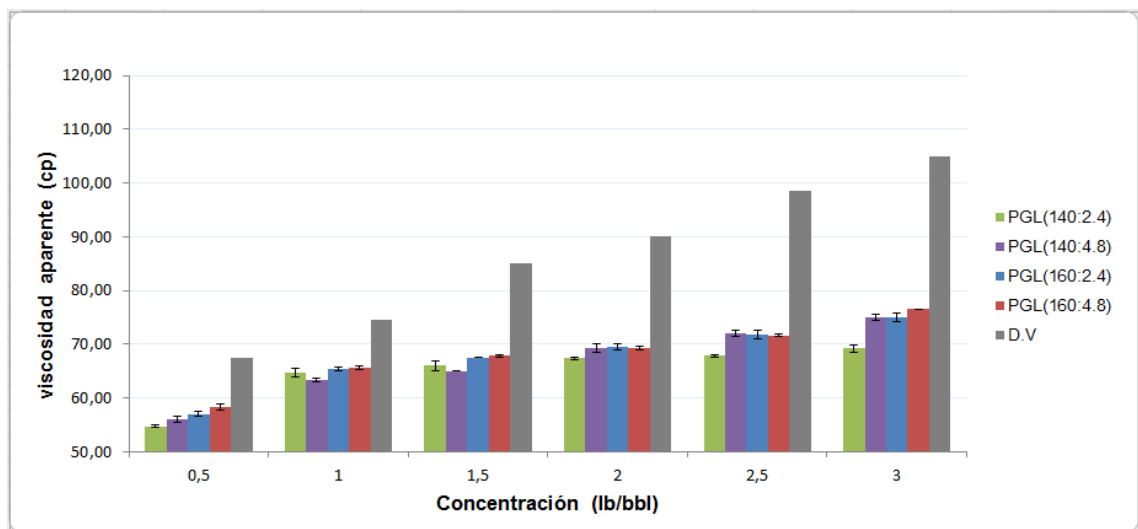
Los resultados estadísticos para las tres variables de respuesta, viscosidad aparente, viscosidad plástica y punto cedente, podrían estar relacionados con el cambio de la morfología del poliglicerol. A altas temperaturas de polimerización, se presume la formación de un compuesto intermedio, el glicidol, el cual mediante apertura de anillo, permite la formación de cadenas poliméricas ramificadas [28]. La interacción entre las moléculas del polímero y sus posibles enmañamientos entre las cadenas poliméricas con el agua del lodo, es lo que posiblemente causa

variación en la viscosidad del fluido. Además, el efecto del porcentaje de catalizador podría estar relacionado con el número de protones (H+) disponibles para realizar un ataque nucleofílico a las moléculas de glicerol facilitando la reacción [29].

3.2 PRUEBAS DE REOLOGÍA

A continuación se presentan, las figuras 7, 8 y 9 en las que se muestra el comportamiento de las propiedades reológicas del lodo base, a medida que aumentan las concentraciones de poliglicerol y Duo-Vis.

Figura 7. Comportamiento de la Viscosidad Aparente a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis.



En la figura 7 se analiza el efecto que el PGL tiene sobre la viscosidad aparente del lodo de perforación usado en este estudio. Cabe resaltar, que la viscosidad aparente es una medida que no se describe por las características del fluido, sino por las condiciones de temperatura y agitación a las que se realice el lodo. Por ejemplo, para esta investigación en la que se trabajó a temperatura y presión

ambiente 79F Y 14,7psi respectivamente, se observa un notable aumento en la viscosidad aparente al incrementar la concentración de PGL, con respecto al valor obtenido en el lodo base, equivalente a 46cP. Sin embargo, se debe tener en cuenta, que esto puede variar con las condiciones del medio.

Figura 8. Comportamiento de la Viscosidad Plástica a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis.

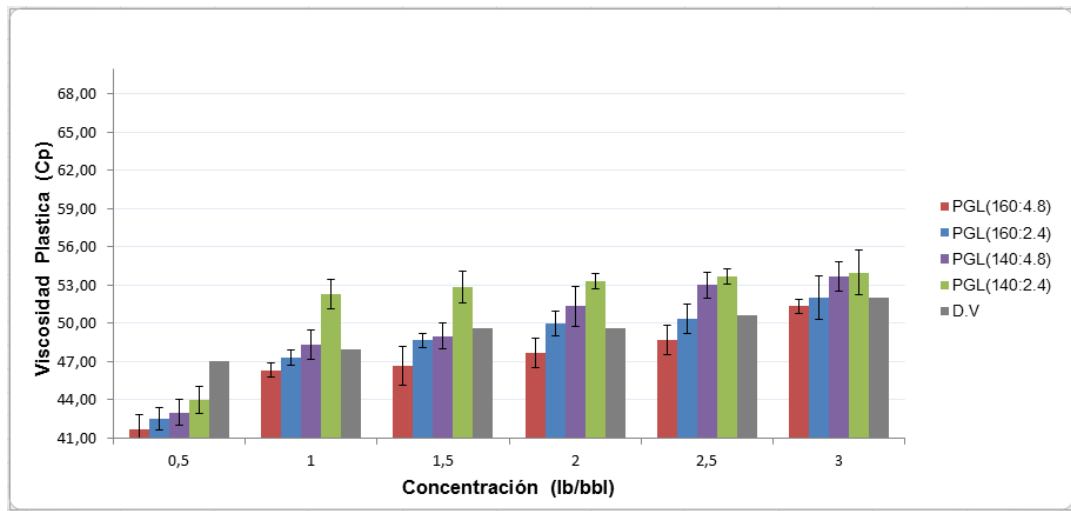
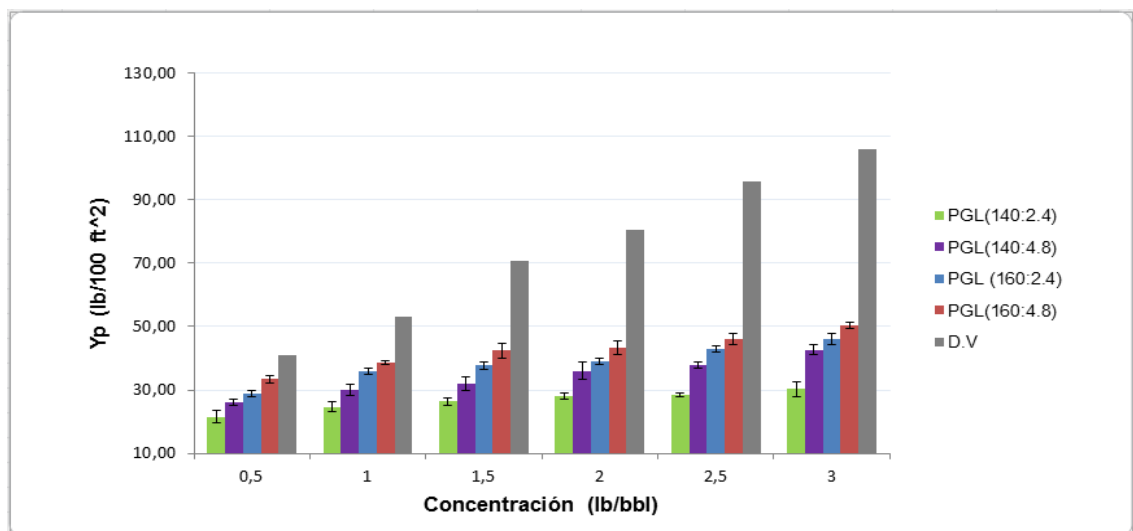


Figura 9. Comportamiento del punto de cedencia a diferentes concentraciones de poliglicerol y Duo-Vis.



Las figuras 8 y 9 describen el comportamiento del PGL y Duo-Vis, con respecto a la viscosidad plástica y el punto de cedencia. Según la literatura, para obtener una limpieza efectiva de pozo con alta tasa de penetración, el lodo de perforación debe tener una baja viscosidad plástica acompañada de un alto punto cedente [30]. Lo anterior, se conoce como reología invertida ($Y_p > V_p$), característica de los fluidos poliméricos como el PGL y el Duo-VIS, en los que la interacción electroquímica es mayor a la mecánica [31]. Cabe destacar, que los valores de V_p y Y_p son establecidos dependiendo de la formación a perforar y el intervalo en el que se esté realizando esta actividad. En el anexo I, se muestran los rangos establecidos para dos pozos que se están perforando actualmente en Colombia y para los cuales podría ser aplicable el PGL.

Por otro lado, se observa que el poliglicerol con las mejores condiciones para actuar como agente viscosificante es el sintetizado a 160°C y 4,8%p/p de H_2SO_4 , debido a que es el que tiene menor viscosidad plástica y mayor punto cedente. Lo anterior posiblemente se debe, a que a medida que aumenta la temperatura de reacción y el porcentaje de catalizador, el polímero tiende a ramificarse más y probablemente, puede distribuir de una mejor manera sus cadenas en el fluido de perforación, mejorando las interacciones de puentes de hidrógeno entre las moléculas enmarañadas del polímero y el agua del lodo.

Figura 10. Comportamiento de esfuerzo gel a 10seg, a diferentes concentraciones de poliglicerol y Duo-Vis.

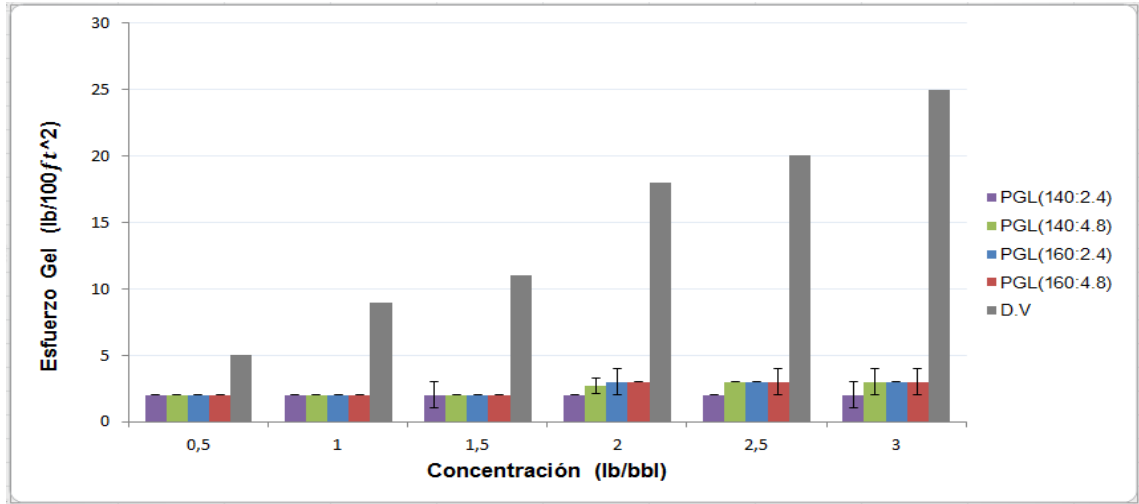
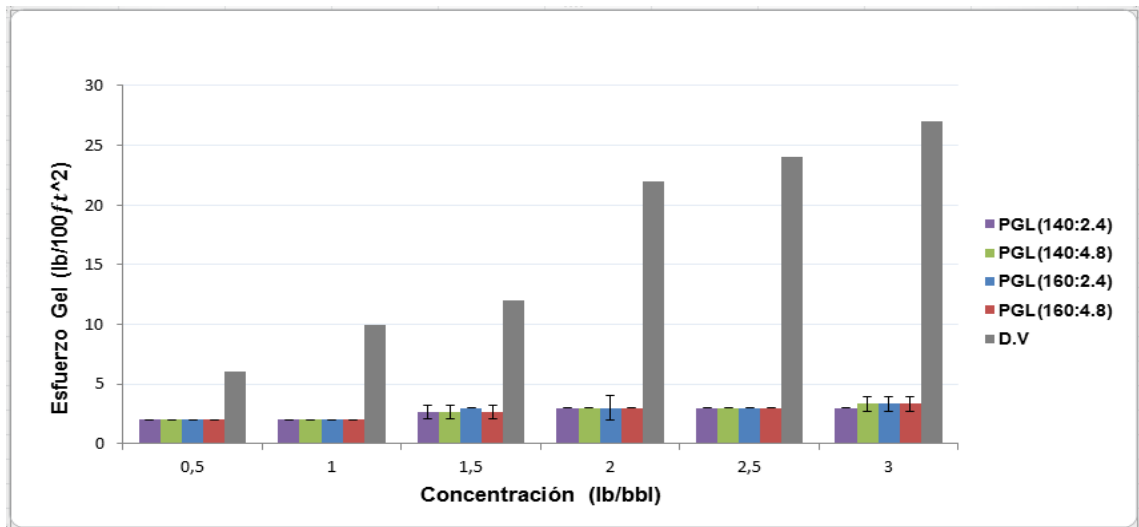


Figura 11. Comportamiento de esfuerzo gel a 10min, a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis.



En las figuras 10 y 11, se observa que las fuerzas de atracción entre las partículas de poliglicerol son mucho menores a las del Duo-Vis. Esto representa un menor

esfuerzo para vencer las fuerzas de gel desarrolladas durante el estado de reposo. Sin embargo, posiblemente, no pueda desarrollar una estructura de gel lo suficientemente rígida para mantener los sólidos indeseables en suspensión que se generan durante el proceso de perforación. Lo anterior se comprueba hallando los valores de índices de flujo n , para las diferentes muestras de poliglicerol, con el fin de evaluar el comportamiento del mismo.

Tabla 6. Índices de flujo promedio de PGL en función de la concentración.

Parámetros	Unidades	Poliglicerol			
		140°C, 2,4%P/P cat	140°C, 4,8%P/P cat	160°C, 2,4%P/P cat	160°C, 4,8%P/P cat
n	Ninguna	0.74	0.67	0.64	0.61

Se analiza que el poliglicerol tiene un comportamiento pseudoplástico $n < 1$ y se comprueba, que su capacidad de suspensión de sólidos es insignificante debido a que la mayoría de fluidos con características pseudoplásticas se comportan como newtonianos a bajas y altas velocidades de corte [32].

3.2.1 Pruebas de reología con lodo contaminado. Para este trabajo de investigación se decidió contaminar el lodo base con sal, debido a que esta contaminación se presenta en la mayoría de los campos de petróleo del mundo. La sal puede provenir del agua de preparación, capas discontinuas, estratos o corrientes de agua salada [33].

Figura 12. Comportamiento del punto de cedencia, a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis, contaminando el lodo con sal.

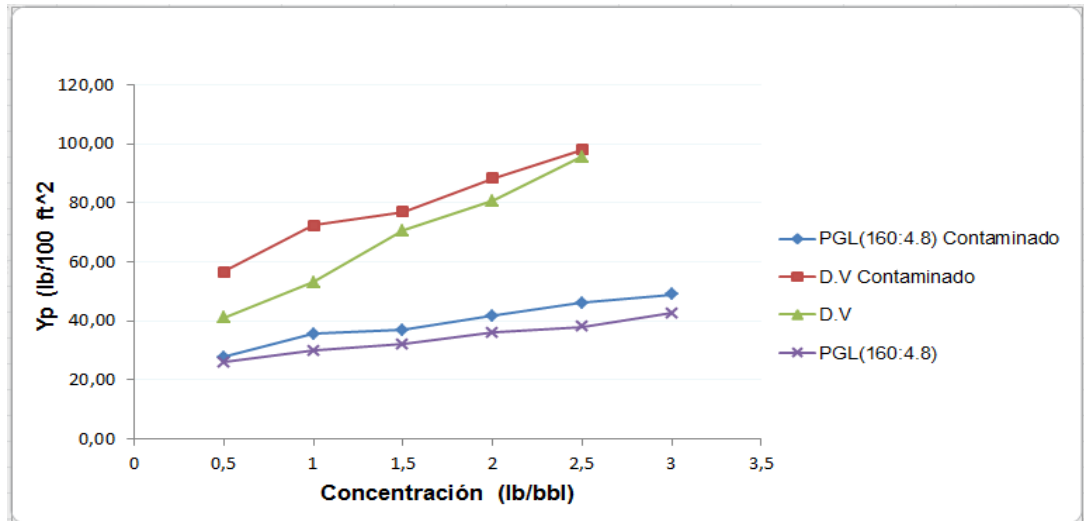


Figura 13. Comportamiento del esfuerzo gel a 10seg, a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis, contaminando el lodo con sal.

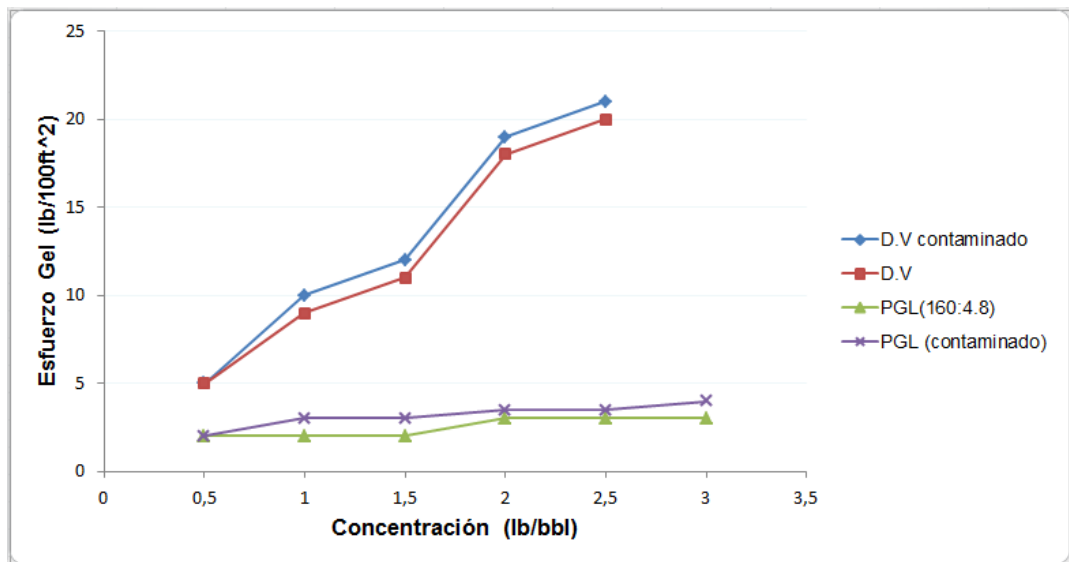
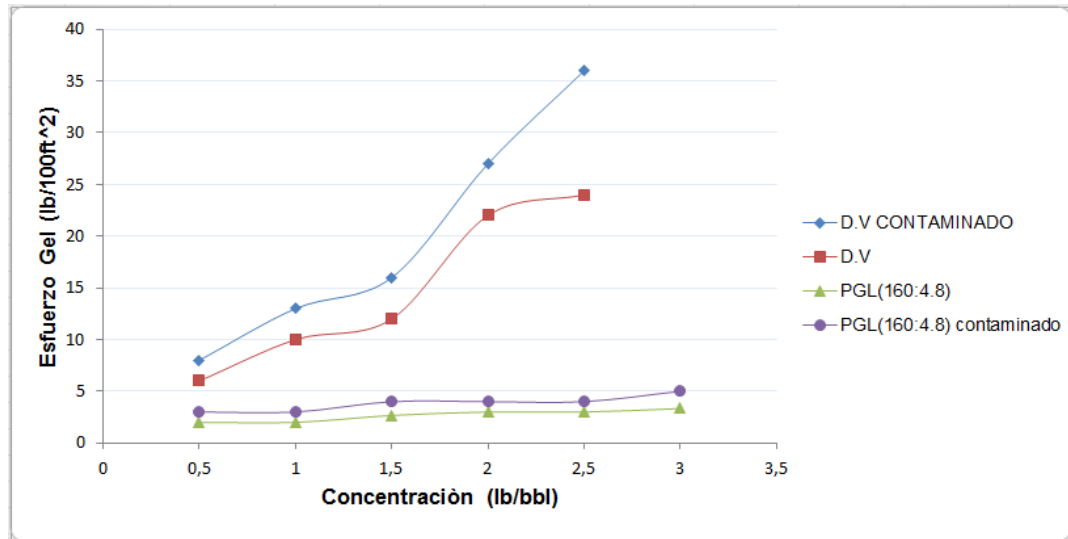


Figura 14. Comportamiento del esfuerzo gel a 10min, a diferentes concentraciones de Poliglicerol y Duo-Vis, contaminando el lodo con sal.



Las figuras 12, 13 y 14 se realizaron con el objetivo de observar el cambio en la reología del lodo una vez entra en contacto con la sal. De estas figuras se puede inferir que el punto cedente y los esfuerzos gel, varían de forma directamente proporcional con el aumento en la concentración de PGL y Duo-Vis. Cabe resaltar, que la viscosidad plástica con ninguno de los dos aditivos usados en este estudio se ve afectada por la contaminación por sal. Sin embargo en este caso de contaminación, el PGL sería el más recomendado a usar con respecto al Duo-VIS debido a que logra aumentar sus esfuerzos gel.

3.3 PRUEBAS DE CONTROL DE FILTRADO

Al realizar las pruebas de pérdida de filtrado variando las concentraciones de poliglicerol y Duo-Vis, se observó que la pérdida de filtrado del lodo base sin ninguno de los aditivos anteriormente mencionados fue de 8ml y al aplicar poliglicerol y Duo-Vis se obtuvieron 7.5ml y 7ml respectivamente.

Lo anterior, quiere decir que el poliglicerol no ayuda de forma significativa a controlar el filtrado y aunque el Duo Vis controla 1ml más del mismo, tampoco es una cantidad considerable. Este resultado se esperaba, ya que los aditivos que controlan efectivamente el filtrado son de carácter sólido como las arcillas y los almidones.

Cabe destacar, que con la variación de concentración no se observó ningún cambio en la pérdida de filtrado.

Por otro lado, las tortas de filtrado que se obtuvieron fueron consistentes Y plásticas pero su espesor fue menor a 1/32in. Los datos y la apariencia de la torta se muestran en el anexo J.

3.4 PRUEBAS QUÍMICAS

Es importante mantener el equilibrio de los sistemas que se encuentran en las formaciones dentro del subsuelo, por lo que el fluido de perforación y su filtrado deber ser compatibles para evitar el daño de formación, además de tener las características químicas para evitar la hidratación de arcillas, disolución de sales entre otros [34].

3.4.1 Alcalinidad de filtrado Pf/Mf. Se determinaron las cantidades de iones solubles que contribuyen a la alcalinidad del fluido de perforación base agua usado en esta investigación, tras aplicar diferentes concentraciones de poliglicerol y Duo-Vis.

Se encontró que la alcalinidad de filtrado a la fenolftaleína (Pf), y la alcalinidad de filtrado al naranja de metilo (Mf), fueron 0.05ml y 0.15ml respectivamente, en el lodo base sin presencia de agentes viscosificantes. Tras aplicar, diversas concentraciones de poliglicerol sintetizado a 160°C Y 4,8 p/p de H₂SO₄ y Duo-Vis, no se observa ninguna variación en Pf Y Mf, en ninguno de los dos aditivos.

3.4.2 Determinación de Cloruros. El propósito de la prueba es determinar la concentración de iones de cloruro disueltos en el filtrado. Cabe mencionar que para que un lodo se considere contaminado por cloruros, debe tener una concentración superior a 19000mg/l de los mismos [35].

Los valores obtenidos, tras aplicar Nitrato de Plata a una concentración 0.0282N, son los siguientes

$$Cl^{-}(\text{lodo base}) = 300\text{mg/l}$$

$$Cl^{-}(\text{lodo base} + PGL) = 1300\text{mg/l}$$

$$Cl^{-}(\text{lodo base} + Duo - Vis) = 1250\text{mg/l}$$

Se observa que el poliglicerol no aporta contaminación por cloruros al lodo, lo que permite considerar que además de aportar significativamente al aumento en la reología, lo hace sin contaminar al medio ambiente.

Cabe destacar que la concentración de iones cloruro que se obtuvo, puede estar relacionada con el agua utilizada en la preparación del lodo.

4. CONCLUSIONES

- Se puede determinar mediante los resultados estadísticos Anova, que la temperatura y el porcentaje de catalizador son variables de síntesis que influyen significativamente en las propiedades reológicas del lodo. Determinando así, que el poliglicerol sintetizado a 160°C y 4.8% p/p H₂SO₄, es el polímero que logra obtener mayores puntos cedentes, menores viscosidades plásticas y esfuerzos gel estables.
- No es posible usar el poliglicerol como controlador de filtrado, debido a que solo logra disminuir las pérdidas en un porcentaje del 6.25%, en comparación al lodo base.
- Las propiedades reológicas del lodo contaminado con NaCl, se alteran en menor proporción usando poliglicerol, incrementando las propiedades reológicas en un 12.3%, en comparación al Duo-Vis que incrementa la reología en un 20%.
- El poliglicerol podría ser usado como aditivo viscosificante en lodos de perforación base agua, dando una buena limpieza al pozo. Cabe resaltar que las pruebas se realizaron a presión y temperatura ambiente.

5. RECOMENDACIONES

- El poliglicerol produce espuma y esto hace que la densidad del lodo disminuya, por lo tanto se recomienda el uso de un antiespumante, para tener lecturas de las propiedades del lodo más exactas y evitar problemas operacionales.
- Evaluar las propiedades reológicas a condiciones de alta presión y alta temperatura (HPHT) del lodo, preparado con poliglicerol como agente viscosificante, para tener una simulación a condiciones de campo.
- Realizar un análisis económico para ver la viabilidad comercial del poliglicerol a nivel industrial.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

[1] REYES Diego., ZAMBRANO Fernanda. Optimización de un fluido base agua en alta capacidad inhibitoria de arcillas para la perforación de la zona intermedia del campo Dragón, Distrito Costa Afuera. Monagas, 2012. Trabajo de grado (Ingeniero de Petróleos). Universidad del Oriente. Disponible en biblioteca en línea: <[http:// biblioteca.monogas.udo.edu.ve](http://biblioteca.monogas.udo.edu.ve)>

[2] FEREDOUNI M., SABBAGHI R., SABOORI R., ZEINALI S. Effect of Poly-anionic Cellulose Polymer Nanoparticles on Rheological Properties of Drilling Mud. En: Vol. 8, No. 3, Sep. 2012, pp. 171-174

[3] MAZO P., YARCE O., RIOS L. Síntesis de espumas rígidas de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor y poliglicerol empleando calentamiento. Departamento de ingeniería Química, Universidad de Antioquia. 2011. Vol. 21. p. 59-56.

[4] BRAVO Cesar., SOLANO Leidy. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante. Bucaramanga, 2014. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

[5] BOUCHARD Trevor., CALIANDRO Mary., STEWART Liza. Tecnologías para alta presión y alta temperatura. [En línea]. <<http://slb.com>> [citado diciembre 2009].

[6] VALLEN Yenyfer., CORDOBA Ingrid. Estudio de factibilidad de la biorremediación de cortes de perforación en lodos base agua de pozos

estratigráficos profundos. Bucaramanga, 2013. Trabajo de grado (Ingeniería de Petróleos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

[7][8][10] INSTITUTO AMERICANO DEL PETROLEO. Manual de fluidos de perforación, procedimiento estándar para las pruebas de fluidos de perforación. Dallas, Texas N° de Revisión: A-1 / Fecha de Revisión: 14-02-01.

[9] CASTILLO PINTO, Carmen. Evaluación de abrasividad y comportamiento reológico de fluidos base agua densificados con hematita, para perforación de pozos en el área norte de Monagas. Puerto la Cruz, 2009. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de Oriente. Escuela de ingeniería y ciencias aplicadas.

[11] QUINTERO Jimmy., BENAVIDES Fabio. Estudio de la factibilidad del uso del biodiesel como fase continúa en lodos de perforación de emulsión inversa. Bucaramanga, 2010. Trabajo de grado (Ingeniería de Petróleos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

[12][13] BAROID FLUIDS HANDBOOK. Manual de Fluidos de Perforación. Houston, USA.

[14] MANCILLA Adel., QUIROGA Camilo. Estudio de factibilidad del uso de pulpa de café como aditivo en lodos de perforación. Bucaramanga, 2012. Trabajo de grado (Ingeniería de Petróleos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de

Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

[15] MI-SWACO. Boletín de producto Duo-Vis. Ficha técnica. 2007. Recurso en línea: <questions@miswaco.com>

[16]H.W Tan, A.R.Abdul, M.K.Aroua. Glycerol production and its applications as a raw material. En: ScienceDirect. 2013. Vol. 27. p. 118-127

[22],[25],[26],TÓRREZ Carlos., SILVA Sandra. Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol. Bucaramanga, 2014. Universidad Industrial de Santander. 2014. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

[17] POSADA John., CARDONA Carlos. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de Biodiesel. Vol. 14 no.1. 2010

[24] [28] SALEHPOUR S., ZULIANI C., DUBE M. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. En: European Journal of Lipid Science and Technology. 2012. p. 38-48.

[18] MARTÍNEZ Anyelo., URIBE Dora. Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de ácido cítrico como agente entrecruzante. Bucaramanga, 2014. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

[19] F. MANZANO A., ALCAYDE A, MONTOYA F., ZAPATA C. Scientific production of renewable energies worldwide: An overview. En: ScienceDirect. [En línea]. Vol. 18, 2013., p. 134-143. Disponible en <<http://sciencedirect.com>>

[20]. QUISPE C., CORONADO C., CALVARLHO J. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. En: ScienceDirect. [En línea]. Vol. 27, 2013. p. 475-493. Disponible en <<http://sciencedirect.com>>

[21]. YAZDANI Syed., GONZALES Ramon. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. En: ScienceDirect. [En línea]. Vol. 18, 2007. p. 213-219. Disponible en <<http://sciencedirect.com>>

[22]. RUTH Laura. Bio or bust? The economic and ecological cost of biofuels. En: EMBO Reports. [En línea]. Vol. 9, 2008. p. 130-133.

[23]. ROJAS Jeimmy., PINEDA Jennifer. Factores que afectan la polimerización del glicerol crudo para la producción de poliglicerol. Bucaramanga, 2013. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

[27]. TORRES Joanna., VARELA Diego. Estudio de la factibilidad para la reutilización de los fluidos de perforación base agua en la perforación de la zona productora en pozos de desarrollo de la campaña de perforación 2011 para EP. Quito, 2012. Trabajo de grado (Ingeniero de Petróleos). Escuela Politécnica nacional. Facultad de Ingeniería en Geología y Petróleos. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la escuela politécnica nacional: <<http://bibdigital.epn.edu.ec>>

[29].GIUMANCA Radu. The effects of long chain branching on the rheological properties of polymers. New York, 2002. Trabajo de grado (Master of Applied Science).University of British Columbia. Department of Chemical and Biological Engineering.

[30].PORRAS Leidy, MENDOZA Lucyni. Factibilidad técnico económica del uso del zumo de la planta Cadillo como sustituyente de polímeros en lodos de perforación base agua. Bucaramanga, 2011. . Trabajo de grado (Ingeniero de Petróleos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

[31]. RODRIGUEZ J., DEL VALLE A., BELLO R. Desarrollo de un aditivo viscosificante como sustituto de la goma xántica para la formulación de fluidos de perforación poliméricos base agua. Monagas, 2012. Trabajo de grado (Ingeniero de Petróleos). Universidad del Oriente. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca Central UDO- Monagas: <<http://biblioteca.monagas.udo.edu.ve>>

[32]. MENDEZ A., PEREZ L., PANIAGUA M. Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (Una revisión del viscosímetro de Couette). Universidad Nacional Autónoma de México. Vol. 17, 2009. p. 237-245.

[33].ORBE SABAY, Pedro. Análisis de la inhibición de las arcillas reactivas y lutitas inestables de las formaciones Orteguzaza, Tiyuyacu, Tena y Napo (Shale) con fluidos base amina en un campo del oriente Ecuatoriano. Quito, junio 2009. Trabajo de grado (Ingeniero de petróleo). Escuela Politécnica Nacional

[34] [35].BALLESTEROS LARA, Diana Elizabeth. Estudio de los fluidos de perforación usados en los pozos Edén Yuturi d-113 y Edén Yuturi d-88 del campo edén Yuturi; para observar y analizar el comportamiento durante su perforación. Quito, 2010. Trabajo de grado (Tecnóloga en Petróleos). Universidad Tecnológica Equinoccial. Facultad de ciencias de la Ingeniería. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca: <<http://repositorio.ute.edu.ec> >

BIBLIOGRAFIA

BALLESTEROS LARA, Diana Elizabeth. Estudio de los fluidos de perforación usados en los pozos Edén Yuturi d-113 y Edén Yuturi d-88 del campo edén Yuturi; para observar y analizar el comportamiento durante su perforación. Quito, 2010. Trabajo de grado (Tecnóloga en Petróleos). Universidad Tecnológica Equinoccial. Facultad de ciencias de la Ingeniería. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca: <<http://repositorio.ute.edu.ec> >

BAROID FLUIDS HANDBOOK. Manual de Fluidos de Perforación. Houston, USA. BOUCHARD Trevor., CALIANDRO Mary., STEWART Liza. Tecnologías para alta presión y alta temperatura. [En línea]. <<http://slb.com>> [citado diciembre 2009].

BRAVO Cesar., SOLANO Leidy. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante. Bucaramanga, 2014. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

CASTILLO PINTO, Carmen. Evaluación de abrasividad y comportamiento reológico de fluidos base agua densificados con hematita, para perforación de pozos en el área norte de Monagas. Puerto la Cruz, 2009. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad de Oriente. Escuela de ingeniería y ciencias aplicadas.

F. MANZANO A., ALCAYDE A, MONTOYA F., ZAPATA C. Scientific production of renewable energies worldwide: An overview. En: ScienceDirect. [En línea]. Vol. 18, 2013., p. 134-143. Disponible en <<http://sciencedirect.com>>

FEREYDOUNI M., SABBAGHI R., SABOORI R., ZEINALI S. Effect of Polyanionic Cellulose Polymer Nanoparticles on Rheological Properties of Drilling Mud. En: Vol. 8, No. 3, Sep. 2012, pp. 171-174

GIUMANCA Radu. The effects of long chain branching on the rheological properties of polymers. New York, 2002. Trabajo de grado (Master of Applied Science). University of British Columbia. Department of Chemical and Biological Engineering.

H.W Tan, A.R.Abdul, M.K.Aroua. Glycerol production and its applications as a raw material. En: ScienceDirect. 2013. Vol. 27. p. 118-127

INSTITUTO AMERICANO DEL PETROLEO. Manual de fluidos de perforación, procedimiento estándar para las pruebas de fluidos de perforación. Dallas, Texas N° de Revisión: A-1 / Fecha de Revisión: 14-02-01.

MANCILLA Adel., QUIROGA Camilo. Estudio de factibilidad del uso de pulpa de café como aditivo en lodos de perforación. Bucaramanga, 2012. Trabajo de grado (Ingeniería de Petróleos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

MARTÍNEZ Anyelo., URIBE Dora. Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de ácido cítrico como agente entrecruzante. Bucaramanga, 2014. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

MAZO P., YARCE O., RIOS L. Síntesis de espumas rígidas de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor y poliglicerol empleando calentamiento.

Departamento de ingeniería Química, Universidad de Antioquia. 2011. Vol. 21. p. 59-56.

MENDEZ A., PEREZ L., PANIAGUA M. Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (Una revisión del viscosímetro de Couette). Universidad Nacional Autónoma de México. Vol. 17, 2009. p. 237-245.

MI-SWACO. Boletín de producto Duo-Vis. Ficha técnica. 2007. Recurso en línea: <questions@miswaco.com>

ORBE SABAY, Pedro. Análisis de la inhibición de las arcillas reactivas y lutitas inestables de las formaciones Orteguzza, Tiyuyacu, Tena y Napo (Shale) con fluidos base amina en un campo del oriente Ecuatoriano. Quito, junio 2009. Trabajo de grado (Ingeniero de petróleos). Escuela Politécnica Nacional

PORRAS Leidy, MENDOZA Lucyni. Factibilidad técnico económica del uso del zumo de la planta Cadillo como sustituyente de polímeros en lodos de perforación base agua. Bucaramanga, 2011. . Trabajo de grado (Ingeniero de Petróleos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

POSADA John., CARDONA Carlos. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de Biodiesel. Vol. 14 no.1. 2010

QUINTERO Jimmy., BENAVIDES Fabio. Estudio de la factibilidad del uso del biodiesel como fase continua en lodos de perforación de emulsión inversa. Bucaramanga, 2010. Trabajo de grado (Ingeniería de Petróleos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en

catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

QUISPE C., CORONADO C., CALVARLHO J. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. En: ScienceDirect. [En línea]. Vol. 27, 2013. p. 475-493. Disponible en <<http://sciencedirect.com>>

REYES Diego., ZAMBRANO Fernanda. Optimización de un fluido base agua en alta capacidad inhibitoria de arcillas para la perforación de la zona intermedia del campo Dragón, Distrito Costa Afuera. Monagas, 2012. Trabajo de grado (Ingeniero de Petróleos). Universidad del Oriente. Disponible en biblioteca en línea: <<http://biblioteca.monogas.udo.edu.ve>>

RODRIGUEZ J., DEL VALLE A., BELLO R. Desarrollo de un aditivo viscosificante como sustituto de la goma xántica para la formulación de fluidos de perforación poliméricos base agua. Monagas, 2012. Trabajo de grado (Ingeniero de Petróleos). Universidad del Oriente. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca Central UDO- Monagas: <<http://biblioteca.monagas.udo.edu.ve>>

ROJAS Jeimmy., PINEDA Jennifer. Factores que afectan la polimerización del glicerol crudo para la producción de poliglicerol. Bucaramanga, 2013. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

RUTH Laura. Bio or bust? The economic and ecological cost of biofuels. En: EMBO Reports. [En línea]. Vol. 9, 2008. p. 130-133.

SALEHPOUR S., ZULIANI C., DUBE M. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. En: European Journal of Lipid Science and Technology. 2012. p. 38-48.

TORRES Joanna., VARELA Diego. Estudio de la factibilidad para la reutilización de los fluidos de perforación base agua en la perforación de la zona productora en pozos de desarrollo de la campaña de perforación 2011 para EP. Quito, 2012. Trabajo de grado (Ingeniero de Petróleos). Escuela Politécnica nacional. Facultad de Ingeniería en Geología y Petróleos. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la escuela politécnica nacional: <<http://bibdigital.epn.edu.ec>>

TÓRREZ Carlos., SILVA Sandra. Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol. Bucaramanga, 2014. Universidad Industrial de Santander. 2014. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

VALLEN Yenyfer., CORDOBA Ingrid. Estudio de factibilidad de la biorremediación de cortes de perforación en lodos base agua de pozos estratigráficos profundos. Bucaramanga, 2013. Trabajo de grado (Ingeniería de Petróleos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Disponible en catalogo en línea de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co>>

YAZDANI Syed., GONZALES Ramon. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. En: ScienceDirect. [En línea]. Vol. 18, 2007. p. 213-219. Disponible en <<http://sciencedirect.com>>

ANEXOS

ANEXO A. Descripción de propiedades químicas y físicas de lodos de perforación

Viscosidad aparente: Es la viscosidad de un fluido cuando está regido por un modelo no newtoniano. Se define, como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Se da en unidades de centipoises.

Viscosidad efectiva: La viscosidad de un fluido no newtoniano cambia con el esfuerzo de corte. La viscosidad efectiva (μ_e) de un fluido, es la viscosidad del mismo bajo condiciones específicas de presión, temperatura y velocidad de corte.

Viscosidad API: Sirve para comparar la fluidez del lodo con la del agua. Se mide mediante un embudo (Marsh).

Viscosidad plástica: la viscosidad plástica se describe como la parte de la resistencia al flujo que es causada por la fricción mecánica. La viscosidad plástica es afectada principalmente por la concentración, tamaño y forma de los sólidos.

Una baja viscosidad plástica puede aumentar la energía proporcionada a la barrena, mejorar el flujo en el espacio anular para la limpieza del pozo y reducir el uso y desgaste de los equipos.

Yield point o Punto de cedencia

Es una medida de las fuerzas electroquímicas o de atracción entre las partículas del fluido de perforación, bajo condiciones dinámicas del flujo. Depende de las propiedades superficiales, concentración volumétrica y ambiente eléctrico de los sólidos.

pH Son las condiciones de equilibrio químico de un lodo y muestra la estabilidad de sus características. Por lo tanto, es necesario conocer la alcalinidad o acidez de un lodo de perforación, esto se indica por la concentración del ion hidrogeno; lo cual determina el pH del lodo.

Una variación considerable en el pH de un lodo puede provocar floculación, lo cual terminara en la sedimentación de las partículas por la inestabilidad del pH, lo cual genera desestabilización del lodo. Hay que tener en cuenta que un pH en un lodo Bentonítico es estable cuando su rango oscila entre (7 y 9,5).

Propiedades químicas de los lodos de perforación

Alcalinidad: La alcalinidad hace referencia a la cantidad de iones solubles en agua capaces de reaccionar con un ácido.

Cloruros: indican la cantidad de iones cloruros que se encuentran disueltos en el filtrado del lodo. Una concentración alta de cloruros, puede establecer que durante la perforación el lodo se contamina por la presencia de un domo salino.

Dureza: es causada por la cantidad de sales de calcio y magnesio presentes en el filtrado del lodo. Es muy común para lodos de perforación base agua.

ANEXO B. Cálculo del volumen de ácido sulfúrico.

El volumen de ácido sulfúrico se determinó, con los porcentajes en peso establecidos para sintetizar el poliglicerol.

$$\text{Pureza de } H_2SO_4 = 95\%$$

$$\text{Densidad de } H_2SO_4 = 1,8g/ml$$

$$\%H_2SO_4 = 2,4\% \frac{P}{P} \text{ Y } 4,8\% \frac{P}{P}$$

El cálculo del volumen requerido de catalizador, para sintetizar poliglicerol con 2,4% p/p, se realizó de la siguiente manera:

$$mglicerol\ seco = 25.3g$$

$$\% \text{ catalizador} = 2.4\% \frac{P}{PH_2SO_4}$$

$$V_{H_2SO_4} = \frac{mglicerol\ seco * \% \text{ catalizador}}{\% \text{ Pureza de } H_2SO_4 * \text{Densidad de } H_2SO_4}$$

$$V_{H_2SO_4} = \mathbf{0.3ml}$$

El cálculo del volumen requerido de catalizador, para sintetizar poliglicerol con 4.8% p/p, se realizó de la misma forma explicada anteriormente y su valor corresponde a 0.7ml.

ANEXO C. Protocolo y montaje para la síntesis de poliglicerol

Síntesis del poliglicerol:

- a. El montaje realizado para la polimerización se presenta en la figura C1.
- b. Se introducen 30ml de glicerol seco en el reactor.
- c. Se dispone la entrada de nitrógeno para garantizar ambiente inerte y agitación. Mediante la termocupla y el termómetro, se tiene control de temperatura en el reactor que debe ser de 160°C o 140°C según sea el caso, para que la reacción se lleve a cabo. Una vez, listo el montaje, se enciende el flujo de Nitrógeno y la bomba de vacío.
- d. Cuando la temperatura esté estabilizada en 160°C o 140°C, se aplica el catalizador y se deja reaccionar determinado tiempo.

Para determinar el tiempo de reacción, de tal forma que se lograra producir poliglicerol de alto peso molecular, se realizaron pruebas preliminares en las que se determinó el tiempo en el que cada reacción de polimerización llegó a punto de gel.

Se realizaron dos réplicas por cada muestra y se determinó un tiempo aproximado de gel, debido a que la plancha de calentamiento no logró mantenerse estable.

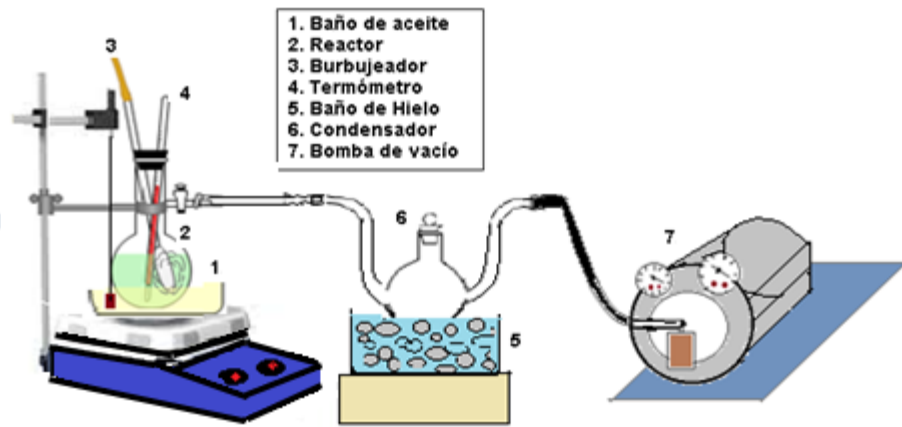
$t_{gel}(140^{\circ}C, 2.4\%Cat) = 1 \text{ hora y } 33 \text{ minutos}$

$t_{gel}(140^{\circ}C, 4.8\%Cat) = 1 \text{ hora y } 14 \text{ minutos}$

$t_{gel}(160^{\circ}C, 2.4\%Cat) = 30 \text{ minutos}$

$t_{gel}(160^{\circ}C, 4.8\%Cat) = 19 \text{ minutos}$

Figura C1. Montaje para la polimerización de glicerol



ANEXO D. Protocolo de neutralización y secado

- 1.** Al PGL obtenido se le adiciona agua destilada hasta que éste, quede completamente sumergido.
- 2.** Se mantiene el PGL, durante un tiempo de 3 a 4 horas en agua destilada, con el fin de tener una mezcla homogénea.
- 3.** Al PGL se le adiciona una solución de NaOH 0.5N, para eliminar el exceso de ácido.
- 4.** el proceso se detiene cuando el PGL alcanza un pH neutro de 7.
- 5.** Finalmente se introduce el PGL al horno a una temperatura de 80°C durante 24 horas, para eliminar el exceso de agua.

ANEXO E. Cálculo de variables para la viscosidad del lodo

El cálculo de las variables para la viscosidad del lodo, se realiza a través de las siguientes ecuaciones:

Viscosidad aparente. Se calcula mediante la siguiente expresión

$$Va = \frac{\theta 600}{2}$$

Viscosidad plástica. Se calcula mediante la siguiente expresión

$$Vp = 2\theta 300 - \theta 600$$

Punto de cedencia. Se calcula mediante la siguiente expresión

$$Yp = \theta 300 - Vp$$

Cabe mencionar, que los valores de $\theta 600$ y $\theta 300$ se obtienen de lecturas realizadas en el viscosímetro de Fann 35A.

ANEXO F. Pruebas Químicas para lodos base agua

Las pruebas químicas para lodos base agua, se realizan con el objetivo de determinar la alcalinidad, cloruros y dureza presentes en el lodo.

Las fórmulas utilizadas para calcular la contaminación del lodo son las siguientes:

$$Pf = \frac{mlH_2SO_4}{ml \text{ de muestra}}$$

$$Mf = \frac{mlH_2SO_4(Pf) + mlH_2SO_4(Mf)}{ml \text{ de muestra}}$$

$$ppm \text{ Cloruros} = \frac{ml \text{ de Nitrato de plata} * A}{ml \text{ de muestra}}$$

$$A = 1000 \text{ Ó } 10000$$

$$ppm \text{ } NaCl = 1.65 * ppm \text{ Cloruros}$$

El procedimiento seguido para realizar estas pruebas se resume en la tabla F1. Cabe mencionar, que todas las pruebas se realizaron con 25ml de agua destilada.

Tabla F1: Resumen de procedimiento para hallar pruebas químicas.

Pruebas	Alcalinidad del filtrado (Pf)	Alcalinidad del filtrado (Mf)	Cloruros	Dureza
Muestra	1ml de filtrado	1ml de filtrado	1ml de filtrado	1ml de filtrado
Sln. Indicadora	2 a 3 gotas de fenolftaleína.	1 a 4 gotas de metil naranja	2 a 3 gotas de Cromato de	10 gotas de sln buffer y luego 10

			Potasio.	gotas de versenato indicador.
Comentario	Si no hay cambio de color Pf=0 De lo contrario, continuar.	Se observa cambio de color. Continuar.	Toma un color amarillo-naranja.	Color violeta: dureza alta Color Azul-grisáceo: dureza baja.
Sin Tituladora	0.02N de ácido sulfúrico.	0.02N de ácido sulfúrico.	0.00282N Nitrado de Plata (sal). 0.0282N Nitrado de Plata (sin sal).	Versenato titulador
Comentario	Titular hasta obtener el color de filtrado original.	Titular hasta obtener color salmón o con ayuda del pHmetro hasta 4.3	Titular hasta cambio a color naranja-rojo.	Titular hasta cambio a color azul-grisáceo.

ANEXO G. Resultados pruebas de reología

Para obtener los resultados de reología se empleó un viscosímetro rotacional modelo Fann 35A, que está constituido por un rotor exterior que gira dentro de un vaso mediante un motor eléctrico. Además, presenta una caja de velocidades, que actúa mediante un sistema de engranajes y hace girar el motor a 3, 6, 100, 200, 300 y 600RPM.

El procedimiento para realizar las mediciones es el siguiente:

- 1.** Tomar una muestra de fluido y colocarla en la taza del viscosímetro y sumergir la manga del rotor del viscosímetro exactamente hasta la línea marcada.
- 2.** Colocar la perilla del cambio de velocidades del engranaje en la posición indicada del selector de velocidades. Registrar la lectura del dial ($\theta 600$).
- 3.** Girar la manga del viscosímetro a 300 RPM y Registrar la lectura del dial ($\theta 300$).
- 4.** Agitar la muestra durante 10 a 15 segundos a 600 RPM, y deje reposar el lodo durante 10 segundos.
- 5.** Girar la manga del viscosímetro a 3 RPM y Registrar la máxima lectura del dial obtenida como resistencia del gel 10 segundos, lb/100 pie².
- 6.** Agitar nuevamente la muestra durante 10 a 15 segundos a 600 RPM, y después dejar reposar la muestra sin tocar durante 10 minutos.
- 7.** Girar la manga del viscosímetro a 3 RPM y registrar la máxima lectura del dial obtenida como resistencia de gel 10 minutos, lb/100 pie².

A continuación se presentan los datos obtenidos, con las diversas muestras de poliglicerol y sus respectivas réplicas.

Tabla G1: datos de reología observados en el viscosímetro Fann35A, del polímero realizado a 160°C Y 2,4% P/P de catalizador y sus respectivas réplicas.

CONCENTRACION DEL CATALIZADOR(H2SO4)	T(°C)	LODO	600(Rpm)	600(Rpm)	600(Rpm)	300(Rpm)	300(Rpm)	300(Rpm)	ESFUERZO GEL(10 SEG)	ESFUERZO GEL (10 MIN)
2,4	160	lb+ 0,5 lb/bbl PG	113	115	114	71,5	72	71	2	2
2,4	160	lb+ 1 lb/bbl PG	130	131	131	83	83	84	2	2
2,4	160	lb+ 1,5 lb/bbl PG	135	135	135	87	86	86	2	3
2,4	160	lb+ 2 lb/bbl PG	139	140	138	89	89	89	3	3
2,4	160	lb+ 2,5 lb/bbl PG	142	145	144	93	94	93	3	3
2,4	160	lb+ 3 lb/bbl PG	148	151	151	98	98	98	3	3,3

Tabla G2: datos de reología calculados, del polímero realizado a 160°C Y 2,4% P/P de catalizador y sus respectivas réplicas para realizar el análisis estadístico.

Yp1	Yp2	Yp3	Va1	Va2	Va3	Vp1	Vp2	Vp3
30	29	28	56,5	57,5	57	41,5	43	43
36	35	37	65	65,5	65,5	47	48	47
39	37	37	67,5	67,5	67,5	48	49	49
39	38	40	69,5	70	69	50	51	49
44	43	42	71	72,5	72	49	51	51
48	45	45	74	75,5	75,5	50	53	53

Tabla G3: datos de reología observados en el viscosímetro Fann35A, del polímero realizado a 160°C Y 4,8% P/P de catalizador y sus respectivas réplicas.

Concentración del catalizador(H2SO4)	T(°C)	LODO	600(Rpm)	600(Rpm)	600(Rpm)	300(Rpm)	300(Rpm)	300(Rpm)	ESFUERZO GEL(10 SEG)	ESFUERZO GEL (10 MIN)
4,8	160	lb+ 0,5 lb/bbl PG	116	118	116	75	75	75	2	2
4,8	160	lb+ 1 lb/bbl PG	132	131	131	85	85	85	2	2
4,8	160	lb+ 1,5 lb/bbl PG	135	136	136	90	89	88	2	2,7
4,8	160	lb+ 2 lb/bbl PG	139	138	139	90	91	92	3	3
4,8	160	lb+ 2,5 lb/bbl PG	143	143	144	95	95	94	3	3
4,8	160	lb+ 3 lb/bbl PG	153	153	153	101	102	102	3	3,3

Tabla G4: datos de reología calculados, del polímero realizado a 160°C Y 4.8% P/P de catalizador y sus respectivas réplicas para realizar el análisis estadístico.

Yp1	Yp2	Yp3	Va1	Va2	Va3	Vp1	Vp2	Vp3
34	32	34	58	59	58	41	43	41
38	39	39	66	65,5	65,5	47	46	46
45	42	40	67,5	68	68	45	47	48
41	44	45	69,5	69	69,5	49	47	47
47	47	44	71,5	71,5	72	48	48	50
49	51	51	76,5	76,5	76,5	52	51	51

Tabla G5: datos de reología observados en el viscosímetro Fann35A, del polímero realizado a 140°C Y 2,4% P/P de catalizador y sus respectivas réplicas.

CONCENTRACION DEL CATALIZADOR(H2SO4)	T(°C)	LODO	600(Rpm)	600(Rpm)	600(Rpm)	300(Rpm)	300(Rpm)	300(Rpm)	ESFUERZO GEL (10 SEG)	ESFUERZO GEL (10 MIN)
2,4	140	lb+ 0,5 lb/bbl PG	110	109	109,5	65	65	66,6	2	2
2,4	140	lb+ 1 lb/bbl PG	129	128	131	76	77	78	2	2
2,4	140	lb+ 1,5 lb/bbl PG	133	133	130	80	79	78,5	2	2,7
2,4	140	lb+ 2 lb/bbl PG	134	135	135	81	82	81	2	3
2,4	140	lb+ 2,5 lb/bbl PG	136	135	136	82	82	82	2	3
2,4	140	lb+ 3 lb/bbl PG	139	139	137	84	84	85	2	3

Tabla G6: datos de reología calculados, del polímero realizado a 140°C Y 2,4% P/P de catalizador y sus respectivas réplicas para realizar el análisis estadístico.

Yp1	Yp2	Yp3	Va1	Va2	Va3	Vp1	Vp2	Vp3
20	21	23,7	55	54,5	54,8	45	44	43
23	26	25	64,5	64	65,5	53	51	53
27	25	27	66,5	66,5	65	53	54	51,5
28	29	27	67	67,5	67,5	53	53	54
28	29	28	68	67,5	68	54	53	54
29	29	33	69,5	69,5	68,5	55	55	52

Tabla G7: datos de reología observados en el viscosímetro Fann35A, del polímero realizado a 140°C Y 4,8% P/P de catalizador y sus respectivas réplicas.

Concentración del catalizador(H2SO4)	T(°C)	LODO	600(Rpm)	600(Rpm)	600(Rpm)	300(Rpm)	300(Rpm)	300(Rpm)	ESFUERZO GEL(10 SEG)	ESFUERZO GEL (10 MIN)
4,8	140	lb+ 0,5 lb/bbl PG	112	113	111	69	69	69	2	2
4,8	140	lb+ 1 lb/bbl PG	127	126	127	78	79	78	2	2
4,8	140	lb+ 1,5 lb/bbl PG	130	130	130	82	81	80	2	2,7
4,8	140	lb+ 2 lb/bbl PG	137	140	139	86	87	89	2,7	3
4,8	140	lb+ 2,5 lb/bbl PG	145	143	144	91	91	91	3	3
4,8	140	lb+ 3 lb/bbl PG	149	150	151	96	97	96	3	3,3

Tabla G8: datos de reología calculados, del polímero realizado a 140°C Y 4,8% P/P de catalizador y sus respectivas réplicas para realizar el análisis estadístico.

Yp1	Yp2	Yp3	Va1	Va2	Va3	Vp1	Vp2	Vp3
26	25	27	56	56,5	55,5	43	44	42
29	32	29	63,5	63	63,5	49	47	49
34	32	30	65	65	65	48	49	50
35	34	39	68,5	70	69,5	51	53	50
37	39	38	72,5	71,5	72	54	52	53
43	44	41	74,5	75	75,5	53	53	55

ANEXO H. Resultados análisis ANOVA

Tabla H1: Resultados obtenidos del análisis de varianza, donde se muestra el efecto de cada factor y la interacción entre los mismos, siendo A (Temperatura) y B (% de catalizador), sobre la viscosidad aparente.

Factores	Valor P	Valor F
A	<i>< 0.0001</i>	121.00
B	<i>< 0.0001</i>	121.00
AB	<i>0.0002</i>	42.25

Tabla H2: Resultados obtenidos del análisis de varianza, donde se muestra el efecto de cada factor y la interacción entre los mismos, siendo A (Temperatura) y B (% de catalizador), sobre la viscosidad plástica.

Factores	Valor P	Valor F
A	<i>0.0266</i>	7.35
B	<i>0.5450</i>	0.39
AB	<i>0.8400</i>	0.043

Tabla H3: Resultados obtenidos del análisis de varianza, donde se muestra el efecto de cada factor y la interacción entre los mismos, siendo A (Temperatura) y B (% de catalizador), sobre el punto cedente.

Factores	Valor P	Valor F
A	<i>< 0.0001</i>	136.11
B	<i>< 0.0001</i>	69.44
AB	<i>0.0039</i>	16.00

ANEXO I. Intervalos de Vp y Yp en pozos perforados en Colombia

A continuación, se muestran dos ejemplos de pozos actualmente perforados en Colombia. Cabe aclarar, que los valores de Vp y Yp, mostrados en las figuras 8 y 9 están más elevados, pero esto se debe, al valor de concentración que se aplicó de Unitrol, ya que la ficha técnica del mismo, aconseja un valor de 3lb/bbl, pero al realizar pruebas preliminares con este valor, no se logró obtener torta, por lo que se aumentó a 9lb/bbl. Sin embargo, los valores de Vp y Yp obtenidos, cuando se realizó el lodo con una concentración de 3lb/bbl están dentro de los rangos mostrados a continuación.

Tabla I1: Propiedades del fluido recomendadas para perforar la sección de 12 ¼" (hasta 450 ft de profundidad). Pozo 1 .

PROPIEDADES	UNIDADES	RANGO
Densidad del Lodo	lpg	8.6 - 9.5 (Subir a 10.0 lpg antes de POOH)*
Viscosidad Plástica	cPoise	5 - 15
Punto de Cedencia	lb/100 ft ²	15 - 25
Geles	lb/100 ft ²	5 - 10 / 6 - 15/8 - 20
Viscosidad de Embudo	seg/qt	50 - 60 (>80 de acuerdo a tamaño de conglomerado)
% LGS	%	7.0
pH	-	8.5 - 9.5
Ca ⁺⁺	mg/l	200

Fuente: Programa de fluidos de perforación y completamiento. MI-SWACO. Abril 2014

Tabla G2: Propiedades del fluido recomendadas para perforar la sección de 12 ¼" (hasta 1200 ft de profundidad). Pozo 2.

Propiedades	Unidades	Programadas
Densidad del lodo	Lpg	8.7 - 9.0
Viscosidad Plástica	Cp	10 - 15
Punto de Cedencia	lb/100 ft ²	20 - 25
Sólidos	%	4 - 6
Geles	lb/100 ft ²	5 - 10 / 15 - 20
Viscosidad de Embudo	Seg/qt	50 - 60
PH		9.5
MBT	Lpb	15 - 20
Ca++	Ppm	< 200
Filtrado API	Cc	NC

Fuente: M-I Overseas Limited , A Smith/Schlumberger Company

ANEXO J. Resultados pruebas de control de filtrado

A continuación se muestran los resultados obtenidos al realizar la prueba de control de filtrado a cada una de las muestras de PGL. Además, se reporta la densidad del lodo con la variación de la concentración. Cabe mencionar que la densidad del lodo base fue equivalente a 8.55lb/gal.

Tabla J1: Datos de control de filtrado y densidad del lodo, usando el polímero sintetizado a 160°C Y 2,4% P/P de catalizador.

CONCENTRACION DEL CATALIZADOR (H ₂ SO ₄) (%)	T(°C)	LODO	Filtrado API(30 min)	Espesor(1/32)	Análisis de torta	Densidad (lb/Gal)
2,4	160	lb+ 0,5 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,6
2,4	160	lb+ 1 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,62
2,4	160	lb+ 1,5 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,65
2,4	160	lb+ 2 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,65
2,4	160	lb+ 2,5 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,7
2,4	160	lb+ 3 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,7

Tabla J2: Datos de control de filtrado y densidad del lodo, usando el polímero sintetizado a 160°C Y 4,8% P/P de catalizador.

CONCENTRACION DEL CATALIZADOR (H ₂ SO ₄) (%)	T(°C)	LODO	Filtrado API(30 min)	Espesor(1/32)	Análisis de torta	Densidad (lb/Gal)
4,8	160	LB+0,5 lb/bbl PG	8	<	Plastica y consistente	8,6
4,8	160	LB+1 lb/bbl PG		<	Plastica y consistente	8,62
4,8	160	LB+1,5 lb/bblPG		<	Plastica y consistente	8,65
4,8	160	LB+2 lb/bblPG		<	Plastica y consistente	8,65
4,8	160	LB+2,5 lb/bblPG		<	Plastica y consistente	8,7
4,8	160	LB+3 lb/bbl PG	8	<	Plastica y consistente	8,7




Tabla J3: Datos de control de filtrado y densidad del lodo, usando el polímero sintetizado a 140°C Y 2,4% P/P de catalizador y sus respectivas.

CONCENTRACION DEL CATALIZADOR (H ₂ SO ₄) (%)	T(°C)	LODO	Filtrado API(30 min)	Espesor(1/32)	Análisis de torta	Densidad (lb/Gal)
2,4	140	lb+ 0,5 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,6
2,4	140	lb+ 1 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,62
2,4	140	lb+ 1,5 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,65
2,4	140	lb+ 2 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,65
2,4	140	lb+ 2,5 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,7
2,4	140	lb+ 3 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,7

Tabla J4: Datos de control de filtrado y densidad del lodo, usando el polímero sintetizado a 140°C Y 4,8% P/P de catalizador.

CONCENTRACION DEL CATALIZADOR (H ₂ SO ₄) (%)	T(°C)	LODO	Filtrado API(30 min)	Espesor(1/32)	Análisis de torta	Densidad (lb/Gal)
4,8	140	lb+ 0,5 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,6
4,8	140	lb+ 1 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,62
4,8	140	lb+ 1,5 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,65
4,8	140	lb+ 2 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,65
4,8	140	lb+ 2,5 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,65
4,8	140	lb+ 3 lb/bbl PG	7,5	<	Plastica y consistente	8,7

Figura J1: Apariencia y descripción de tortas obtenidas durante la experimentación.

Apariencia de la Torta	Descripción
	<p>Torta obtenida del lodo base, después de realizar el proceso de filtración durante 30min. Se observa una torta consistente, plástica y con un espesor menor a 1/32 in.</p>
	<p>Torta obtenida del lodo base + 3lb/bbl de PGL, después de realizar el proceso de filtración durante 30min. Se observa una torta consistente, plástica y con un espesor menor a 1/32 in. Su apariencia tiene un color más oscuro que la torta del lodo base, debido al color que tiene el poliglicerol sintetizado.</p>
	<p>Torta obtenida del lodo base + 3lb/bbl de Duo-Vis, después de realizar el proceso de filtración durante 30min. Se observa una torta consistente, plástica y con un espesor menor a 1/32in pero se observa claramente, que su espesor es mayor al obtenido con el PGL.</p>