

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE UN FLUIDO DE
PERFORACIÓN BASE AGUA REFORZADO CON NANOFUIDOS DE ÓXIDO
DE GRAFENO**

**JHON JAIDER AMADO LEÓN
JUAN DANIEL RUEDA GALVIS**

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

2018

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE UN FLUIDO DE
PERFORACIÓN BASE AGUA REFORZADO CON NANOFUIDOS DE ÓXIDO
DE GRAFENO**

**JHON JAIDER AMADO LEÓN
JUAN DANIEL RUEDA GALVIS**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero de Petróleos**

**Director
Emiliano Ariza León
Ph.D. en Ingeniería Química**

**Codirector
Enrique Mejía Ospino
Ph.D. en Ciencias Químicas**

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

2018

DEDICATORIA

A Jesús, mi Señor y Salvador.

A mis padres, por apoyarme en todo lo que he emprendido.

A mi hermanita, por su cariño y compañía.

Juan Daniel Rueda Galvis

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a las siguientes personas:

PhD. Emiliano Ariza, director del proyecto, por su tiempo y colaboración durante el desarrollo del proyecto.

PhD. Enrique Mejía Ospino, codirector del proyecto, por su amabilidad y explicaciones en el área de la química.

David Cañas Jaimes y a todos los compañeros del laboratorio LEAM, por su constante colaboración durante la síntesis del óxido de grafeno.

Al ingeniero Jaime Loza, por darnos la oportunidad de ingresar al ICP a realizar algunas de las pruebas.

A la ingeniera Hady Morales, por su ayuda en el ICP.

Al ingeniero Mario Torres, por su gran disposición a ayudarnos y su asistencia en el laboratorio.

Jhon Jaider Amado León & Juan Daniel Rueda Galvis

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	22
1. GENERALIDADES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN.....	24
1.1 DEFINICIÓN	24
1.2 FASES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN	24
1.2.1 Fase continua	25
1.2.2 Fase dispersa	25
1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN.....	25
1.3.1 Fluidos base agua.....	25
1.3.2 Fluidos de perforación base aceite	25
1.3.3 Fluidos neumáticos	25
1.4 FUNCIONES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN	26
1.5 COMPONENTE DE UN FLUIDO DE PERFORACIÓN BASE AGUA	29
1.6 PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN	30
1.6.1 Propiedades físicas.....	30
1.6.1.1 Densidad.....	30
1.6.1.2 Viscosidad.....	30
1.6.1.3 Viscosidad aparente	31
1.6.1.4 Viscosidad plástica	31
1.6.1.5 Viscosidad API.....	31
1.6.1.6 Punto cedente (Yield Point)	32
1.6.1.7 Resistencia de gel.....	32
1.6.1.8 Filtrado	33
1.6.1.9 pH	34
1.6.2 Propiedades químicas de los fluidos de perforación.....	34
1.6.2.1 Alcalinidad.....	34

1.6.2.2 Dureza	34
1.6.2.3 Cloruros	34
1.7 RENDIMIENTO DE VISCOFICANTES	35
1.7.1. Importancia y aplicación.....	37
1.7.2. Calculo del rendimiento de un viscosificante	37
1.8 ADITIVOS COMERCIALES DE FLUIDOS DE PERFORACIÓN.....	38
1.8.1. Viscosificantes	39
1.8.1.1. Bentonita.....	39
1.8.1.2. Atapulguita	41
1.8.1.3. Asbesto	41
1.8.1.4. Polímeros.....	41
1.8.1.4.1. Goma xantana	41
1.8.2. Controladores de filtrado.....	42
1.8.2.1. Celulosa polianónica (PAC-L™).....	43
1.8.2.2. Almidones	43
1.9 REOLOGÍA DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN	43
1.9.1. Fluidos newtonianos	44
1.9.2. Fluidos no Newtonianos.....	44
1.9.3. Modelos reológicos	45
1.9.3.1. Plástico de Bingham	45
1.9.3.2. Ley de la potencia	46
1.9.3.3. Ley de la potencia modificada.....	47
2. GENERALIDADES DEL GRAFENO	49
2.1 ¿QUÉ ES LA NANOTECNOLOGÍA?	49
2.1.1 Los Nanomateriales	49
2.1.2 Efecto del Área Superficial.....	49
2.1.3 Caracterización de los Nanomateriales	51
2.1.3.1 Técnicas Espectroscópicas.....	51
2.1.3.2 Técnicas Microscópicas.....	51

2.2 MARCO DE ANTECEDENTES.....	52
2.2.1. Grafeno	52
2.2.2. Óxido de Grafeno.....	54
2.3 EL GRAFITO.....	55
2.4 EL GRAFENO	57
2.4.1 Propiedades del Grafeno	59
2.4.2 Síntesis del Grafeno	61
2.4.2.1 Exfoliación y división	61
2.4.2.2 Métodos de deposición de vapores químicos (CVD)	62
2.4.2.3 Métodos químicos.....	63
2.4.2.3.1 Método de Hummers modificado	64
2.4.2.4 Otros métodos	65
2.5 ÓXIDO DE GRAFITO Y ÓXIDO DE GRAFENO	66
2.6 APLICACIONES DEL GRAFENO Y SUS DERIVADOS	68
2.6.1 Análisis de la aplicación del grafeno y sus derivados en las propiedades reológicas de los fluidos de perforación	70
3. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	77
3.1. IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES	77
3.2. SELECCIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	78
3.3. DISEÑO DE PRUEBAS	79
3.3.1 Pruebas de compatibilidad.....	79
3.3.2 Pruebas preliminares	82
3.3.3 Comprobación del Efecto del pH	83
3.3.4 Prueba de Rendimiento	84
3.3.5 Comparación del óxido de grafeno con el PAC-L™	86
3.3.6 Pruebas de envejecimiento.....	87
4. APLICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO EN UN FLUIDO DE PERFORACIÓN BASE AGUA-BENTONITA	89

4.1. OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO MEDIANTE EL MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO	89
4.1.1 Exfoliación Pre-oxidativa.....	89
4.1.2 Oxidación en fase líquida del grafito	91
4.1.3 Purificación del óxido de grafito	93
4.1.4 Conversión del óxido de grafito a óxido de grafeno	94
4.2. PRUEBAS DE COMPATIBILIDAD.....	95
4.3. PRUEBAS PRELIMINARES	104
4.3.1 Efecto del OG sobre la viscosidad plástica y aparente	106
4.3.2 Efecto del OG sobre los esfuerzos de gel.....	108
4.3.3 Efecto del OG sobre el Yield Point.....	110
4.3.4 Efecto del OG sobre las propiedades de filtrado	111
4.3.5 Efecto del OG sobre la densidad	113
4.4 PRUEBA DEL EFECTO DEL pH SOBRE LAS PROPIEDADES DEL FLUIDO	114
4.4.1 Efecto del pH sobre las propiedades reológicas	116
4.4.2 Efecto del pH sobre las propiedades de filtrado.....	120
4.5 PRUEBAS DE RENDIMIENTO.....	123
4.5.1 Bentonita.....	123
4.5.2 Bentonita + Goma Xantana.....	126
4.5.3 Bentonita + Óxido de Grafeno pH=10.....	129
4.5.4 Bentonita + Óxido de Grafeno sin ajustar el Ph	133
4.5.5 Análisis Estadístico	137
4.6 COMPARACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO CON EL ADITIVO COMERCIAL PAC-L	138
4.6.1 Análisis de las tortas	144
4.7 ANÁLISIS REOLÓGICO PARA PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DEL FLUIDO BENTONÍTICO CON ÓXIDO DE GRAFENO OBTENIDO.....	146
4.8 PRUEBAS DE ENVEJECIMIENTO	149
4.8.1. Pruebas de envejecimiento: reología y filtrado	150

4.8.2 Análisis económico	154
5. CONCLUSIONES	155
6. RECOMENDACIONES.....	158
BIBLIOGRAFÍA.....	160

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Rendimiento de viscosificantes.....	36
Figura 2. Estructura de la bentonita	40
Figura 3. Representación del área superficial con respecto al volumen	50
Figura 4. Estructura cristalina del grafito con geometría hexagonal	56
Figura 5. Estructura cristalina del grafeno.	58
Figura 6. Exfoliación mecánica del grafeno a partir de grafito pirolítico altamente orientado.....	62
Figura 7. Esquema representativo de la desenvoltura de los nanotubos de carbono (CNT)	65
Figura 8. Modelos estructurales del grafito y óxido de grafito	67
Figura 9. Modelo estructural del óxido de grafeno	68
Figura 10. Micrografías de los cristales de grafito (1) antes y (2) después del tratamiento exfoliativo. Magnificación total: 400x.....	90
Figura 11. Micrografías que revelan la reducción de tamaño de los cristales de grafito a través del tratamiento con ultrasonido (US). MT: 100x.	91
Figura 12. Oxidación en fase líquida del grafito.....	92
Figura 13. Reducción del agente oxidante residual.	92
Figura 14. Hidrólisis del óxido de grafito.....	93
Figura 15. Purificación del óxido de grafito.....	94
Figura 16. Muestra de la solución resultante de OG	95
Figura 17. Muestras para las pruebas de compatibilidad recién preparadas.	102
Figura 18. Muestras para las pruebas de compatibilidad después de 10 días. ...	102
Figura 19. Muestras para las pruebas de compatibilidad después de 30 días. ...	103
Figura 20. Muestra de CaCO ₃ y OG después de 30 días.	103
Figura 21. Modelo del viscosímetro Fann 35 A.....	104
Figura 22. Filtro prensa API de baja presión.....	105

Figura 23. Viscosidad vs concentración de OG para las pruebas preliminares ...	107
Figura 24. Esfuerzos de gel vs concentración de OG para las pruebas preliminares	109
Figura 25. Efecto del OG sobre el Yield Point	110
Figura 26. Volumen de filtrado vs concentración de OG para las pruebas preliminares	111
Figura 27. Balanza de lodos utilizada para la medición de la densidad de los fluidos	113
Figura 28. pH vs concentración de OG para el fluido base.....	115
Figura 29. Efecto del pH sobre la viscosidad aparente y plástica	117
Figura 30. Efecto del pH sobre los esfuerzos de gel.....	118
Figura 31. Efecto del pH en la viscosidad.....	119
Figura 32. Efecto del pH sobre el Yield Point	120
Figura 33. Efecto del pH sobre el volumen de filtrado a 30 minutos.....	121
Figura 34. Tortas obtenidas con el OG para la prueba del efecto del pH. De izquierda a derecha: 0.1 lb/bbl OG, 0.35 lb/bbl OG y 0.6 lb/bbl OG.....	122
Figura 35. Torta obtenida para el fluido base	123
Figura 36. Curva de rendimiento de la bentonita nacional.....	125
Figura 37. Curva de rendimiento de la bentonita + goma xantana	127
Figura 38. Superficie de respuesta estimada para la viscosidad aparente en función de la bentonita y la goma xantana.....	128
Figura 39. Contorno de superficie de respuesta estimada para la viscosidad aparente en función de la bentonita y la goma xantana.....	129
Figura 40. Óxido de grafeno en estado sólido	130
Figura 41. Curva de rendimiento de la bentonita + óxido de grafeno pH=10.....	131
Figura 42. Curva de rendimiento de la bentonita + óxido de grafeno sin ajustar pH	134
Figura 43. Rendimiento de los diferentes sistemas utilizados	135
Figura 44. Efecto de la adición de óxido grafeno sobre el volumen de filtrado vs tiempo.....	141

Figura 45. Comparación del efecto del OG y el PAC L sobre el volumen de filtrado a 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 lb/bbl.....	143
Figura 46. Torta del fluido base (25 lb/bbl bentonita).....	144
Figura 47. Tortas obtenidas para los fluidos preparados con OG.....	145
Figura 48. Reograma para el fluido de perforación de bentonita + óxido de grafeno encontrado @ $V_a = 15$ cP.....	147
Figura 49. Filtrado API vs tiempo para los fluidos de perforación sometidos a pruebas de envejecimiento: día 1.	153
Figura 50. Filtrado API vs tiempo para los fluidos de perforación sometidos a pruebas de envejecimiento: día 2.	153

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Clasificación de los aditivos comerciales de fluidos de perforación.	38
Tabla 2. Resumen de aplicaciones del grafeno y sus derivados en los fluidos de perforación.	76
Tabla 3. Identificación de variables.	77
Tabla 4. Lista de aditivos usados en las pruebas de compatibilidad.	81
Tabla 5. Formato para registro de las pruebas de compatibilidad.	81
Tabla 6. Formulación de fluidos utilizados para las pruebas preliminares.	82
Tabla 7. Formato para registro de la reología en las pruebas preliminares.	82
Tabla 8. Formato para registro del filtrado en las pruebas preliminares.	83
Tabla 9. Formato para la formulación de fluidos de perforación usados en la prueba del pH.	83
Tabla 10. Formato para reología de fluidos de perforación usados en la prueba del pH.	84
Tabla 11. Formato para propiedades de filtrado de los fluidos de perforación usados en la prueba del pH.	84
Tabla 12. Formato para elaboración de la curva de rendimiento de la bentonita nacional.	85
Tabla 13. Formato para elaboración de la curva de rendimiento de la bentonita nacional adicionando goma xantana.	85
Tabla 14. Formato para elaboración de la curva de rendimiento de la bentonita nacional adicionando óxido de grafeno.	85
Tabla 15. Formato para la formulación de fluidos de perforación para comparar el PAC-L™ con el óxido de grafeno.	86
Tabla 16. Formato prueba de filtrado para comparación entre óxido de grafeno y PAC-LTM.	86
Tabla 17. Formato reología para comparación de óxido de grafeno y PAC-LTM.	87

Tabla 18. Formulaci3n de fluidos de perforaci3n para pruebas de envejecimiento.	87
Tabla 19. Formato para registrar pruebas de envejecimiento: reología.....	87
Tabla 20. Formato para registrar pruebas de envejecimiento: filtrado.	88
Tabla 21. Condiciones del tratamiento de ultrasonido para la conversi3n de 3xido de grafito a 3xido de grafeo.	94
Tabla 22. Observaciones pruebas de compatibilidad para bentonita +OG.	96
Tabla 23. Observaciones pruebas de compatibilidad para GX + OG.	97
Tabla 24. Observaciones pruebas de compatibilidad para NaOH +OG.	98
Tabla 25. Observaciones pruebas de compatibilidad para PAC-L +OG.	99
Tabla 26. Observaciones pruebas de compatibilidad para OG+ agua.....	100
Tabla 27. Observaciones pruebas de compatibilidad para CaCO ₃ +OG.	101
Tabla 28. Composici3n de los fluidos utilizados para las pruebas preliminares ..	105
Tabla 29. Propiedades reol3gicas de los fluidos de perforaci3n preparados para las pruebas preliminares	106
Tabla 30. Propiedades de filtrado de los fluidos de perforaci3n preparados para las pruebas preliminares	106
Tabla 31. Formulaci3n de los fluidos para la prueba del efecto del pH.....	114
Tabla 32. Propiedades reol3gicas - Prueba efecto del pH.....	116
Tabla 33. Propiedades de filtrado – Prueba efecto del pH.....	116
Tabla 34. Prueba de rendimiento de la bentonita	124
Tabla 35. Prueba de rendimiento de la bentonita + goma xantan.....	126
Tabla 36. Prueba de rendimiento de la bentonita + 3xido de grafeo pH=10	130
Tabla 37. Prueba de rendimiento de la bentonita + 3xido de grafeo sin ajustar el pH	133
Tabla 38. Rendimiento de los aditivos utilizados	136
Tabla 39. An3lisis estadístico de la bentonita	137
Tabla 40. An3lisis estadístico de la bentonita +goma xantana	137
Tabla 41. An3lisis estadístico de la bentonita + 3xido de grafeo pH=10	137
Tabla 42. An3lisis estadístico de la bentonita + 3xido de grafeo sin ajustar pH.	138

Tabla 43. Formulación de los fluidos preparados para la prueba.	139
Tabla 44. Prueba de filtrado para evaluar la efectividad del OG comparándolo con el PAC L.....	140
Tabla 45. Propiedades reológicas obtenidas al comparar el OG con el PAC L ...	140
Tabla 46. Porcentaje de error para cada modelo reológico.	148
Tabla 47. Porcentajes de error para velocidades de corte $\leq \theta 100$	149
Tabla 48. Porcentajes de error para velocidades de corte $> \theta 100$	149
Tabla 49. Formulaciones de fluidos de perforación para los que $V_a=15$ Cp.....	150
Tabla 50. Pruebas de envejecimiento: reología, día 1.....	151
Tabla 51. Pruebas de envejecimiento: reología, día 2.....	151
Tabla 52. Pruebas de envejecimiento: filtrado, día 1.....	152
Tabla 53. Pruebas de envejecimiento: filtrado, día 2.....	152
Tabla 54. Análisis económico.....	154

NOMENCLATURA

CNT:	Carbon nanotubes
CRG:	Chemically reduced grapheme
CVD:	Chemical vapor deposition
DMF:	N,N-dymethylformamide
FET:	Field-effect transistor
GNRs:	Graphene nanoribbons
GX:	Goma xantana
HPHT:	High pressure and high temperatura
LSM:	Linear swell meter
MWCNT:	Multi-walled carbon nanotubes
OG:	Óxido de grafeno
PLA:	Polylactic acid
REM:	Radiación electromagnética
SEM:	Scanning electron microscopy
SPM:	Scanning Probe Microscopy
SWCNT:	Single-walled carbon nanotubes
TEM:	Transmission electron microscopy
THF:	Tetrahydrofuran
VA:	Viscosidad aparente
VP:	Viscosidad plástica
YP:	Yield point

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE UN FLUIDO DE PERFORACIÓN BASE AGUA REFORZADO CON NANOFLUIDOS DE ÓXIDO DE GRAFENO.*

AUTORES: JHON JAIDER AMADO LEÓN
JUAN DANIEL RUEDA GALVIS**

PALABRAS CLAVE: Nanopartículas, Grafeno, Óxido de grafeno (OG), Fluido de perforación, Propiedades reológicas, Control de filtrado, pH.

DESCRIPCIÓN: El óxido de grafeno (OG) es considerado como una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados. Ambos materiales nanoparticulados presentan propiedades similares y su uso en diferentes áreas de la ciencia incluyendo la industria petrolera se ha popularizado en los últimos años.

En este trabajo se sintetizó óxido de grafeno utilizando el método de Hummers modificado en el laboratorio de espectrometría atómica y molecular (LEAM) de la sede UIS Guatiguará, y se evaluó el efecto que dicho material tiene sobre las propiedades reológicas y de filtrado de un fluido de perforación base agua-bentonita. Se llevaron a cabo diferentes pruebas en las que se observó que el óxido de grafeno tiene un efecto positivo sobre las propiedades reológicas del fluido de perforación, con agregar cantidades tan pequeñas como 0.2 libras por barril (lb/bbl). A su vez se observó que el óxido de grafeno actúa como agente controlador de filtrado, disminuyendo el volumen perdido de la fase acuosa y mejorando las propiedades de la torta del fluido, con respecto al fluido base sin el óxido.

Se evaluó el efecto que tiene la disminución del pH del fluido de perforación sobre sus propiedades reológicas y de filtrado. Dicha disminución causada por la adición del nanofluido de óxido de grafeno con un pH muy bajo. Se comparó también la efectividad del óxido de grafeno como extendedor de las propiedades de la bentonita con el extendedor comercial goma xantana, y a su vez se comparó como controlador de filtrado con el aditivo comercial Pac L producido por la empresa Halliburton. En ambos casos se obtuvieron resultados muy positivos al mantener el pH del fluido con óxido de grafeno en un valor entre 9 y 10.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Emiliano Ariza León, Ph.D. en Ingeniería Química. Codirector: Enrique Mejía Ospino, Ph.D. en Ciencias Químicas.

ABSTRACT

TITLE: RHEOLOGICAL BEHAVIOR EVALUATION OF A WATER-BASED DRILLING FLUID, REINFORCED WITH GRAPHENE OXIDE NANOFLUIDS.*

AUTHORS: JHON JAIDER AMADO LEÓN
JUAN DANIEL RUEDA GALVIS**

KEY WORDS: Nanoparticles, Graphene, Graphene oxide (GO), Drilling fluid, Rheological properties, Filtration control, pH.

DESCRIPTION: Graphene oxide (GO) is considered to be a graphene nanoplatelet, functionalized with different hydroxyl groups. Both graphene and graphene oxide have similar properties and their application in multiple areas of science, including the petroleum industry, have increased in recent years.

In this study, graphene oxide was obtained through a modified Hummers method in the laboratory of atomic and molecular spectrometry at the Guatiguará campus. Its performance with rheological and filtrate properties in a water-bentonite based drilling fluid was evaluated. Various laboratory tests were conducted, and it was observed that graphene oxide has a positive effect on the rheological properties of the drilling fluid with additions as small as 0.2 pounds per barrel. It was also observed that graphene oxide acts as a filtration control additive, reducing fluid loss volume and improving the properties of the fluid cake compared to drilling fluid without the oxide.

The effect of decreasing the pH value of the drilling fluid was also evaluated, with the decreasing effect caused by the addition of an acid graphene oxide solution. Graphene oxide effectiveness was compared to that of xanthan gum as a bentonite extender additive and was also compared as a filtration control additive to the commercial additive Pac L produced by the Halliburton company. Positive results were obtained in both cases when keeping the graphene-based fluid pH value between 9 and 10.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Emiliano Ariza León, Ph.D. in Chemical Engineering. Co-director: Enrique Mejía Ospino, Ph.D. in Chemical Sciences.

INTRODUCCIÓN

Durante la perforación de un pozo, es fundamental que el fluido de perforación utilizado tenga las características necesarias para poder desarrollar de la manera más eficiente todas sus funciones, como lo son mantener o soportar la formación gracias a la presión hidrostática que este genera, lubricar la broca, y suspender y transportar los ripios desde el fondo del pozo hasta la superficie.

Dentro de las características del fluido de perforación, las propiedades reológicas como la viscosidad, el yield point (esfuerzo cedente) y el esfuerzo de gel juegan un papel muy importante, por lo cual, se hace necesaria la investigación en nuevas tecnologías, como la nanotecnología, que permitan mejorar dichas propiedades del fluido, de forma más eficiente para soportar las condiciones que se presentan en pozos y disminuyendo los costos.

Desde que se logró aislar por primera vez una lámina de grafeno en el año 2004, se han llevado a cabo diferentes trabajos de investigación en múltiples áreas de la ciencia, incluyendo la industria petrolera, donde se ha buscado obtener mejoras en diferentes propiedades debido a las características únicas que presenta no solo este nanomaterial sino también sus derivados, como el óxido de grafeno (OG). Teniendo en cuenta diferentes estudios realizados en los últimos años, el grafeno y sus derivados han demostrado tener resultados positivos en varias propiedades de los fluidos de perforación, destacándose la estabilización o prevención del hinchamiento de arcillas y el mejoramiento de las propiedades reológicas y de filtrado de los fluidos de perforación.^{1,2,3,4,5} A su vez, tienen el potencial de mejorar la conductividad térmica de los fluidos.⁶

¹ AFTAB, ISMAIL, Abdul Razak & IBUPOTO, Zafar Hussain. Enhancing the rheological properties and shale inhibition behavior of water-based mud using nanosilica, multi-walled carbon nanotube, and graphene nanoplatelet. [En línea]. Egyptian Journal of Petroleum. Egypt, 2017. ISSN:20902468. 26(2), 291-299. Disponible en: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1110062116300137?token=38DADC29D859D5A2CB564255FFDE6FF69FBE863B1410B18D21A7D6E6D96BE40F513B930F3F0E05DACCAE48CB2CFA3D2E>

Este documento muestra la evaluación del óxido de grafeno como aditivo para mejorar las propiedades reológicas y de filtrado de un fluido de perforación base agua compuesto por bentonita, comparándolo con el mismo fluido sin la adición del óxido, y a su vez con otros aditivos utilizados actualmente en la industria. Se divide en cuatro capítulos distribuidos de la siguiente manera: el primero contiene información sobre las generalidades de los fluidos de perforación; el segundo, la descripción del grafeno, el óxido de grafeno y de los métodos para su obtención; el tercer capítulo contiene el diseño experimental para la evaluación de las propiedades del fluido al agregar óxido de grafeno y en el cuarto se presentan los resultados con el respectivo análisis de las pruebas realizadas al fluido de perforación base agua-bentonita comparados a este fluido de perforación con óxido de grafeno.

² HO, Chai Yee, et al. Rheological Behaviour of Graphene Nano-sheets in Hydrogenated Oil-based Drilling Fluid. [En línea]. Procedia Engineering. Malaysia, 2016. 148, 49-56. Disponible en: https://ac.els-cdn.com/S1877705816309572/1-s2.0-S1877705816309572-main.pdf?_tid=000bab61-b9bc-4442-857e1c156498bcd4&acdnat=1539023485_f7f5d8385bc430b3cc283c2b158c6f15

³ LI, Shulian, OSISANYA, Samuel, & HAROUN, Mohammed. Development of New Smart Drilling Fluids Using Nano-Materials for Unconventional Reservoirs. [En línea]. Society of Petroleum Engineers. Abu Dhabi, UAE, 2016, November 7. Disponible en: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-183509-MS>

⁴ HOELSCHER, Katherine Price, et al. Nanotechnology Application in Drilling Fluids. Offshore Mediterranean Conference. [En línea]. Ravenna, Italy, 2013, March 20. Disponible en: <https://www.onepetro.org/conference-paper/OMC-2013-105>

⁵ KOSYNKIN, Dmitry, et al. Graphene Oxide as a High-Performance Fluid-Loss-Control Additive in Water-Based Drilling Fluids. ACS Applied Materials & Interfaces. United States, 2011. 4(1), pp.222-227. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am2012799>

⁶ AMANULLAH, ALARFAJ, Mohammed K., & AL-ABDULLATIF, Ziad Abdullrahman. (2011, January 1). Preliminary Test Results of Nano-based Drilling Fluids for Oil and Gas Field Application. [En línea]. Society of Petroleum Engineers. Amsterdam, The Netherlands, 2011. Disponible en: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-139534-MS>

1. GENERALIDADES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

1.1 DEFINICIÓN

El instituto americano del petróleo (API) define a un fluido de perforación como un fluido de circulación que cumple una o varias funciones requeridas para el desarrollo de la perforación rotatoria⁷. Lo que implica que una operación de perforación no se puede desarrollar sin un fluido de perforación. Una definición más amplia se presenta a continuación: un fluido de perforación, también llamado lodo de perforación, es un fluido líquido base agua o aceite cuyas características han sido modificadas por sólidos – comerciales y/o nativos, disueltos y/o suspendidos⁸ con el fin de modificar propiedades como la viscosidad, densidad, pH, entre otras. Sus funciones son múltiples, comprende desde circulación de recortes fuera del pozo hasta brindar la presión hidrostática adecuada para mantener la presión de la formación y lubricar la broca.⁹

1.2 FASES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Un fluido de perforación básicamente es, una suspensión de sólidos, líquidos o gases dentro de un líquido. En general, los fluido de perforación tienen dos fases: fase continua, y fase discontinua o dispersa, una fase continua, que es el líquido en el cual todos los materiales están suspendidos¹⁰, mientras que la fase discontinua hace referencia a las partículas sólidas o glóbulos líquido suspendidos en el fluido.

⁷ AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Glossary of drilling fluid and associated terms. 2nd edición. Boletín. Dallas, API. 1979.

⁸ MI & SWACO. Drilling Fluids Engineering Manual. Version 2.0. Houston, Texas. 2001.

⁹ BAUTISTA CUADROS, Fernando, & FLÓREZ BARRETO, Elkin Dario. Factibilidad del uso de almidón de yuca como aditivo en lodos de perforación. [tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2011.

¹⁰ CASTRO CELY, Alba Liliana, & GÓMEZ CAÑÓN, Juan David. Estudio de la factibilidad del uso del almidón de achira como aditivo en lodos de perforación base agua [tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2012.

1.2.1 Fase continúa. Corresponde la fase líquida del fluido de perforación. Dicha fase depende del tipo de fluido estando determinados por su base, así, en los fluidos base agua la fase continúa es el agua y en los fluidos base aceite la fase continúa corresponde al aceite.

1.2.2 Fase dispersa. También llamada fase discontinúa. En los fluidos base agua corresponde a todas las partículas sólidas provenientes de los aditivos empleados en la preparación del fluido, así como los sólidos generados durante la operación de perforación. La inestabilidad de los fluidos aumenta de manera proporcional al porcentaje de sólidos el volumen, por lo que tener un control adecuado de sólidos es necesario para evitar problemas con los fluidos. Los sólidos que se hidratan o tienen numerosas cargas eléctricas se denominan sólidos activos. En los fluidos base aceite corresponde a salmuera emulsionada.

1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Los fluidos de perforación se clasifican de acuerdo a su fase continua.

1.3.1 Fluidos base agua. Son aquellos que tienen como fase continúa agua dulce o salada. En ella ciertos materiales se disuelven, mientras que otros quedan en suspensión, entre los aditivos más usados para la fase dispersa en este tipo de fluido está la bentonita, que se usa en agua fresca para obtener las propiedades reológicas requeridas e incluso ayuda con las pérdidas de filtrado.

1.3.2 Fluidos de perforación base aceite. Son aquellos que tiene como fase continúa un aceite, como el diésel o aceite mineral.

1.3.3 Fluidos neumáticos. En este tipo de fluido la fase continua es aire u otro gas (gas seco, o mezcla de gases).

1.4 FUNCIONES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Los fluidos de perforación tienen múltiples funciones y en base a ellas cada fluido debe cumplir unas especificaciones, mismas que se encuentran dadas por el instituto americano del petróleo¹¹ (API), en general, un fluido de perforación debe ser apto para realizar cualquier función requerida durante una operación. Aunque el orden de importancia de cada función es determinado por las condiciones del pozo, y el tipo de operación que se desee hacer, la remoción de recortes y el control de presiones de formación son dos de los objetivos principales¹².

Una definición más acertada es la dada por Lummus:

Un fluido de perforación óptimo es aquel en el cual la tasa de flujo necesaria para limpiar el pozo cumple con un caballaje hidráulico adecuado para limpiar la broca a un peso y una velocidad de rotación predeterminada para dar el costo más bajo. Dada esta combinación de variables, se puede obtener un pozo estable que cumple con el criterio de evaluación de formación y que ha alcanzado el objetivo deseado.¹³

El listado de funciones que se presentan con frecuencia es el siguiente:

- ***Retirar recortes del pozo (cuttings) y llevarlos a superficie:*** a medida que se generan los recortes producto de la perforación, por acción de la broca deben ser retirados con el fin de no afectar el proceso, puesto que los recortes pueden ocasionar disminución en la tasa de penetración (ROP) o atascamiento en la tubería y pérdidas de circulación producto del aumento en la presión hidrostática, torsión y arraste ocasionado por la acumulación de recortes.

¹¹ AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Specification 13^a. Specification for Drilling Fluids – Specifications and Testing. 18th Edition, agosto 2010.

¹² MI & SWACO. Op cit.

¹³ LUMMUS, James. Drilling fluids optimization: a practical field approach. Society of Petroleum Engineers. Pennwell Corp; 1st Edition. (December 1, 1986). ISBN-10: 0878143068.

Para conseguir este fin se hace circular fluido de perforación a través de la broca que posteriormente transporta los recortes hasta la superficie¹⁴.

- **Control de presiones de formación:** los fluidos de yacimiento están sometidos a altas presiones, con el fin de evitar reventones y con ello posibles pérdidas humanas debe balancearse la presión de formación. Esto se logra agregando material densificante al fluido de perforación con el fin de aumentar la presión hidrostática en el anular, puesto que la densidad es directamente proporcional a la presión de la columna de fluido, con esto se evita que los fluidos de la formación fluyan hacia el pozo, y que los fluidos sobrepresionados causen un reventón¹⁵.
- **Suspensión de recortes:** cuando por algún motivo la operación de perforación se detiene (es decir, condiciones estáticas de perforación), el fluido debe tener la capacidad de formar un gel, con el objeto de que los recortes no caigan al fondo del pozo.
- **Control de filtrado:** en formaciones con alta permeabilidad, el fluido puede invadirlas, si la presión de la columna de fluido es más alta que la presión de formación, el filtrado invade la formación¹⁶. En esas situaciones se hace necesario el uso de agentes puenteantes para formar una torta (o revoque) de baja permeabilidad, que se deposita sobre la superficie de la formación permeable con el fin de limitar la invasión del filtrado. Los agentes puenteantes, también conocidos como controladores de filtrado incluyen al carbonato de calcio y una gran variedad de aditivos.

¹⁴ BAUTISTA CUADROS, Fernando, & FLÓREZ BARRETO, Elkin Dario. Op cit.

¹⁵ Ibid.

¹⁶ MI & SWACO. Op cit.

- **Proporcionar sostén a las paredes del pozo:** el fluido debe formar una torta elástica y de un espesor adecuado para ayudar a mantener las paredes del pozo y evitar que la formación se derrumbe.
- **Lubricación y enfriamiento a la sarta de perforación y a la broca:** debido a fuerzas mecánicas e hidráulicas producto del movimiento de la broca, se genera una cantidad considerable de calor por fricción. La circulación del fluido de perforación absorbe parte de este calor y lo distribuye en todo el pozo enfriando la broca y la sarta de perforación, esto debido a que el fluido contiene aditivos que funcionan como lubricantes tales como la bentonita y algunos polímeros.
- **Soportar el peso de la sarta de perforación y del casing:** el empuje parcial del fluido hacia arriba sirve como sostenimiento parcial de la tubería, reduciendo un poco la tensión sobre el equipo de superficie.
- **Transmisión de potencia hidráulica sobre la formación por debajo de la broca:** se hace con el fin de que el área por debajo de la broca que será atravesada por ésta esté libre de recortes, de lo contrario los triturará de nuevo disminuyendo su vida útil y la tasa de penetración.
- **Asegurar una toma adecuada de registros de pozo:** la correcta corrida de los registros está en función de las características del fluido, hay algunos criterios para garantizar que dicha medida sea correcta, por ejemplo, para operaciones de corazonamiento, si el núcleo extraído va a ser usado para descripción mineralógica el fluido no es importante, pero si se quieren hacer estudios de inyección de agua y mojabilidad es necesario usar un fluido base agua de pH neutro, sin tensoactivos ni diluyente; si se desea medir saturación de agua se usa un fluido base aceite sin tensoactivos, agua o sal; si se desea tomar un registro de la radiactividad natural de la formación el fluido no debe contener altas concentraciones de potasio.

1.5 COMPONENTE DE UN FLUIDO DE PERFORACIÓN BASE AGUA¹⁷.

Algunos de los aditivos que tiene normalmente un lodo base agua son:

- **Agua:** sustancia fundamental que actúa como la fase continua del fluido de perforación, está en mucha más proporción respecto a la fase dispersa.
- **Densificantes:** sustancia utilizada para añadir densidad al fluido, debe ser de una densidad mayor a la del agua, lo más usados comúnmente son la barita, el carbonato de calcio y la hematita¹⁸.
- **Viscosificantes:** aditivos que se agregan al fluido de perforación con el fin de aumentar su viscosidad, lo cual le proporciona al fluido la capacidad de suspender y transportar recortes, con el fin de obtener el hueco limpio, además de otras funciones. Entre los aditivos más usados para este fin están la Bentonita (natural y modificada), Goma xantana y Atapulguita, además de los anteriores aditivos, también se usan polímeros extendedores de bentonita, cuya función es, lograr el mismo efecto de viscosidad, adicionando menos cantidad de bentonita.
- **Dispersantes y defloculantes:** aditivos utilizados con el fin de evitar la formación de láminas o paquetes gruesos de manera que pueden disminuir viscosidad, resistencia al gel y filtrado.
- **Controladores de filtrado:** aditivos cuya función es disminuir la cantidad de fase continua del fluido que pasa hacia la formación por efecto de la presión diferencial, evitando el daño de la formación. Normalmente se usan resinas, polímeros o almidones.

¹⁷ARIZA LEON, Emiliano, CASTRO CELY, Alba Liliana, & GÓMEZ CAÑON, Juan David. Op cit.

¹⁸LUMMUS, James. Op cit.

- **Surfactantes:** aditivos que se concentran en la interfase de una emulsión, reduciendo la tensión superficial con el fin de realizar funciones como humedecer, emulsificar o solubilizar la emulsión.

1.6 PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

1.6.1 Propiedades físicas.

1.6.1.1 Densidad. Define la capacidad del fluido de perforación de ejercer una contrapresión en las paredes del pozo, controlando de este modo la presión litostática e hidrostática existente en las formaciones perforadas¹⁹. Su valor es expresado en libras por galón ($\frac{lb}{gal}$), kilogramos por litro ($\frac{Kg}{L}$) y libras por pie cúbico $\frac{lb}{ft^3}$. Muchas veces se usa “peso” para hacer referencia a la densidad²⁰.

1.6.1.2 Viscosidad. Definida como la resistencia interna del fluido al flujo. Este fenómeno puede atribuirse a las atracciones entre las moléculas de un líquido, constituyendo una medida de los efectos combinados de adhesión y cohesión, a los efectos combinados de las partículas suspendidas y el ambiente líquido²¹. La viscosidad define la capacidad del fluido de perforación de lograr una buena limpieza de perforación, y de mantener en suspensión y desalojar los detritos o ripios²².

La viscosidad también puede definirse como una relación entre el esfuerzo de corte (τ) y velocidad de corte (g), es decir:

$$\mu = \frac{\text{Esfuerzo de corte } (\tau)}{\text{Velocidad de corte } (g)} \quad (\text{Ecuación 1})$$

¹⁹ IMCO SERVICES. Tecnología aplicada de lodos. 7ª Edición. USA, 1981.

²⁰ LUMMUS, James. Op cit.

²¹ Ibid.

²² ARIZA LEON, Emiliano, CASTRO CELY, Alba Liliana, & GÓMEZ CAÑÓN, Juan David. Op cit.

En general, dentro de un sistema de circulación la velocidad de corte depende de la velocidad media del fluido en la geometría que está fluyendo, así que las velocidades de corte son mayores en geometrías pequeñas (columna de perforación) y pequeñas en geometrías grandes como el casing (tubería de revestimiento) y espacios anulares.

1.6.1.3 Viscosidad aparente. La viscosidad que un fluido parece tener en un instrumento determinado, a la velocidad de corte especificada. En centipoises es igual a $\frac{1}{2}$ de la indicación a 600 rpm en un viscosímetro de indicación directa²³. Es decir:

$$Va = \frac{\theta_{600}}{2} \quad (\text{Ecuación 2})$$

1.6.1.4 Viscosidad plástica. Es una medida de la resistencia interna al flujo del fluido, atribuible a la cantidad, tipo y tamaño de los sólidos presentes en el mismo, así como a la viscosidad de la fase fluido. Un aumento en la viscosidad plástica puede deberse a alguna de los siguientes motivos: aumento en el porcentaje volumétrico de sólidos, reducción en el tamaño de las partículas sólidas, cambio en la forma de las partículas sólidas o una combinación de todas las causas. Su valor en centipoises se calcula restando la indicación a 300 rpm de la indicación a 600 rpm en un viscosímetro de indicación directa²⁴, es decir:

$$VP = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (\text{Ecuación 3})$$

1.6.1.5 Viscosidad API. Se mide mediante el denominado embudo Marsh, su objetivo es comparar la resistencia del fluido al flujo comparada con la del agua, sus unidades son s/L, o tiempo/volumen.

²³ LUMMUS, James. Op cit.

²⁴ Ibid.

1.6.1.6 Punto cedente (Yield Point). Es una medida de las fuerzas de atracción de un fluido, fuerzas que son resultado de las cargas negativas y positivas ubicadas en la superficie de las partículas del fluido de perforación. El punto de cedencia corresponde a una medida cuantitativa de la resistencia al flujo causada por estas fuerzas en condiciones de flujo, una vez se alcanza este valor de cedencia el fluido empieza a moverse, en otras palabras, el punto cedente representa el esfuerzo requerido para iniciar el movimiento del fluido. La correlación para hallar el valor cuantitativo es la siguiente:

$$YP \left(\frac{lb}{100 ft^2} \right) = 2\theta_{300} - \theta_{600} \quad (\text{Ecuación 4})$$

De manera equivalente:

$$YP \left(\frac{lb}{100 ft^2} \right) = \theta_{300} - VP \quad (\text{Ecuación 5})$$

El valor del punto de cedencia depende de las propiedades superficiales de los sólidos del fluido de perforación, de su concentración y de los tipos de iones presentes en la fase fluida del lodo.

1.6.1.7 Resistencia de gel. La resistencia de gel es una medida de las propiedades tixotrópicas del fluido de perforación, es decir, la capacidad del fluido de perforación para desarrollar una estructura de gel cuando está estático y volver a un estado de fluido bajo agitación mecánica. Dicha resistencia representa de manera cuantitativa las fuerzas de atracción o electroquímicas entre las partículas presentes en el fluido de perforación a condiciones estáticas de flujo.

Dicha resistencia depende de la cantidad y tipo de sólidos en suspensión, del tiempo, la temperatura y del tratamiento químico, dicho de otra forma, cualquier parámetro que ayude o impida el enlace de las partículas aumentará o reducirá la

resistencia de gel. La importancia de la gelificación radica en que le da al fluido de perforación una capacidad de suspender recortes y sólidos, lo que lo hace esencial para operaciones de limpieza, pero no debe permitirse que alcance un valor más alto del necesario para cumplir estas funciones.

Las unidades del esfuerzo de gel son $\frac{lb}{100 ft^2}$ y es leído de un viscosímetro Fann en intervalos de 10 segundos, 10 minutos y 30 minutos.

1.6.1.8 Propiedades de filtrado. El filtrado hace referencia a la cantidad de fase continua (líquido) que pasa a través de la torta hacia las formaciones permeables, debido a la presión diferencial a la que está sometida el fluido de perforación. Esta se genera cuando la presión ejercida por la columna de fluido de perforación es mayor que la presión de la formación. Para que haya filtrado deben cumplirse 3 condiciones fundamentales: que haya un medio poroso y permeable, que exista un diferencial de presión entre el fluido de perforación y la formación y que la formación sea permeable.

Durante esta filtración las partículas sólidas son filtradas formando un revoque. El ingeniero de lodos debe garantizar que el fluido de perforación genere un revoque (sólidos suspendidos en el medio poroso durante el filtrado) liso, delgado y consistente. Además, el filtrado debe ser compatible con los fluidos de la formación para no alterarla.

El filtrado puede ocurrir a condiciones estáticas y dinámicas; la filtración estática ocurre cuando el fluido de perforación no está circulando, así que el espesor de la torta aumenta con el tiempo; la filtración dinámica ocurre a condiciones en las que el fluido está circulando, si bien el espesor de la torta es menor, el filtrado es mayor (se pierde más líquido).

Existen varios métodos para determinar las pérdidas de filtrado, de los cuales se abordó el filtrado API a temperatura ambiente (aproximadamente 82 °F) y presión de 100 Psi.

1.6.1.9 pH. El pH indica el grado de acidez del fluido de perforación, siempre se requiere un fluido de perforación básico para minimizar problemas asociados a corrosión en las tuberías por acción del contacto permanente con el fluido de perforación. Un pH aceptable para un fluido de perforación está entre 9 y 12²⁵.

1.6.2 Propiedades químicas de los fluidos de perforación.

1.6.2.1 Alcalinidad. La alcalinidad hace referencia a la potencia de combinación de una base, es decir, la cantidad de ácido que puede reaccionar para formar una sal. Determinar la alcalinidad permite conocer las concentraciones de OH^- , HCO_3^- y CO_3^{2-} y así permite conocer la cantidad de ácido requerida para disminuir el pH.

La alcalinidad a la fenolftaleína (P_f) hace referencia a la cantidad de ácido que se requiere para disminuir el pH del filtrado a 8,3; la alcalinidad al metilo de naranja (Mf), hace referencia a la cantidad de ácido requerido para disminuir el pH del filtrado a 4.3.

1.6.2.2 Dureza. Es un indicador de las ppm (partes por millón) que hay de sales de calcio y magnesio en el fluido de perforación, es útil porque permite determinar la presencia de calcio que es un contaminante en fluidos de perforación.

1.6.2.3 Cloruros. Indicador de la cantidad de iones de Cl^- presentes en el filtrado del fluido de perforación. Su importancia radica en que si se detecta una alta concentración de cloruros puede identificarse contaminación del fluido por un domo salino.

²⁵ MI & SWACO. Op cit.

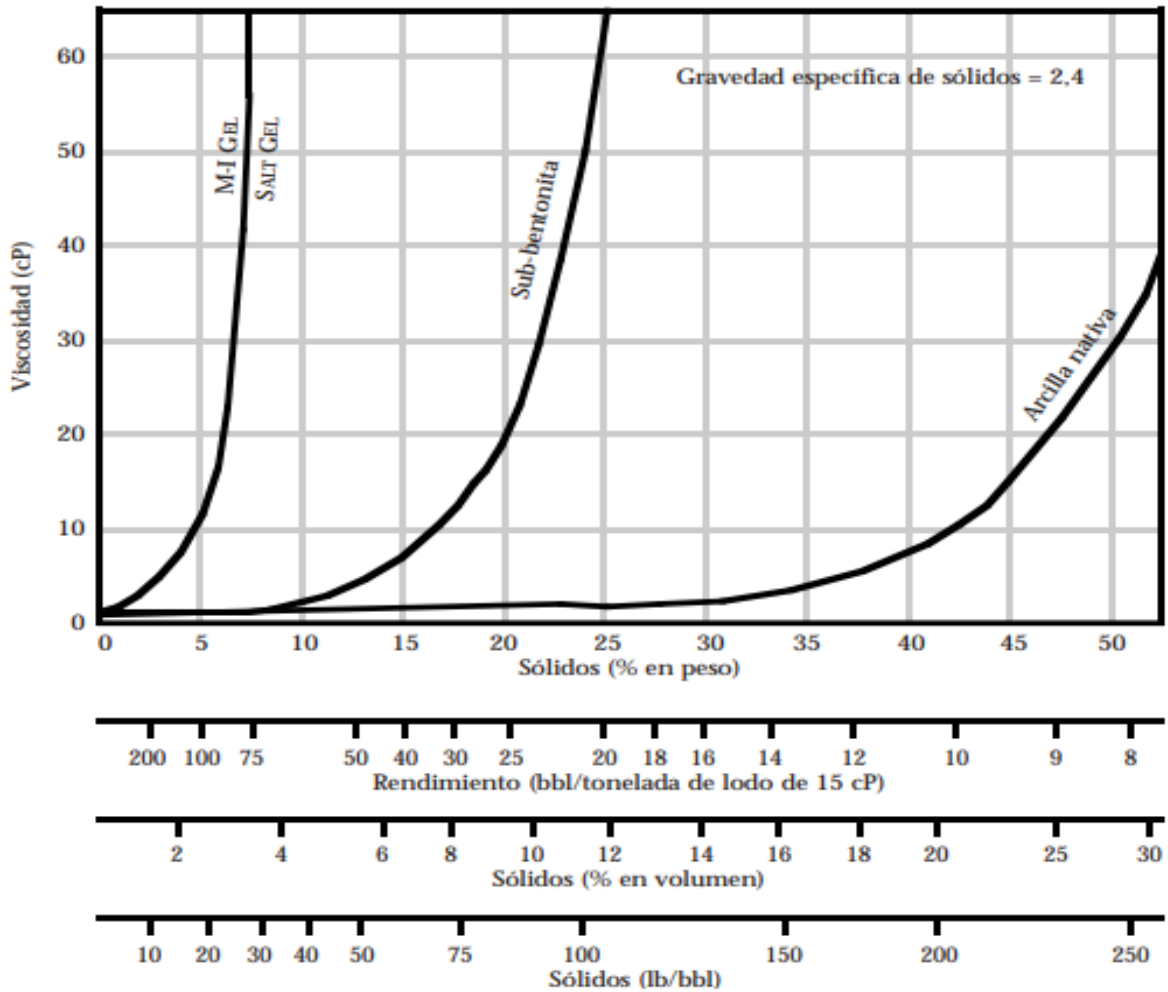
1.7 RENDIMIENTO DE VISCOFICANTES

El rendimiento de viscosificantes se define como el número de barriles de fluido de perforación de 15 cP que se puede obtener con la adición de una tonelada de material seco que brinda viscosidad del lodo²⁶.

Al graficar viscosidad aparente (cP) vs sólidos (% peso de viscosificante) se genera una curva. La parte crítica de esa curva para todos los tipos de viscosificantes aparece a 15 cP de viscosidad. La razón para escoger 15 cP se explica de la *figura 1*, donde se muestran curvas de viscosidad obtenidas para diferentes viscosificantes comerciales en función de la concentración de cada aditivo utilizado. Dicha concentración se da en diferentes unidades: % peso, % volumen y en lb/bbl de lodo. La viscosidad graficada en la *figura 1*, corresponde a viscosidad aparente, que se obtiene tomando la lectura del esfuerzo de corte (τ) a 600 RPM en el viscosímetro de Fann y dividiéndola entre dos.

²⁶ Ibid.

Figura 1. Rendimiento de viscosificantes.



Fuente: MI & SWACO. Drilling Fluids Engineering Manual. Version 2,0. Houston, Texas. 2001.

Como se observa en la abscisa de sólidos (lb/bbl) en la *figura 1*, en cualquiera de los tres aditivos presentados, para obtener una viscosidad aparente de 15 cP se requieren grandes adiciones de material si se compara con la cantidad requerida después de superar dicho valor. Por lo tanto 15 cP es un punto objetivo, puesto que después de dicho punto una adición mínima de óxido de grafeno provocaría un cambio significativo en la viscosidad.

En la *figura 1* también se puede observar viscosidad aparente vs sólidos en diferentes unidades: % en peso, % volumen y lb/bbl. A modo de ejemplo, se

requieren aproximadamente 20 lb/bbl de bentonita (M-I GEL™) para producir un fluido de perforación con una viscosidad aparente de 15 cP. Este fluido contendría 5,5% sólidos en peso, tendría un rendimiento de 100 bbl/tonelada, 2,5% sólidos en volumen, y pesaría unas 8,6 lb/gal.

1.7.1. Importancia y aplicación. Las arcillas tienen muchas aplicaciones en los fluidos de perforación. Uno de los más importantes usos es como viscosificante. El estudio del rendimiento de las arcillas y otros viscosificantes radica en que, en el momento de la fabricación del fluido, esto nos proporciona una idea de la cantidad de producto necesario para obtener la viscosidad deseada y con ello podemos optimizar los costos. ²⁷

1.7.2. Calculo del rendimiento de un viscosificante.

$$R = \frac{2000}{\rho_{vis}} + \left(\frac{100-C}{\rho_{H2O}*C} \right) * 2000, \quad \left(\frac{bb \text{ de lodo a } 15 \text{ cP}}{\text{Ton de viscosificante}} \right) \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$C = \left(\frac{m_{visc}}{m_{visc}+m_{H2O}} \right) * 100 \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde:

ρ_{VIS} = Densidad del viscosificante (lb/bbl)

ρ_{H2O} = Densidad del agua (lb/bbl)

m_{vis} = Peso del viscosificante (lb)

m_{H2O} = Peso del agua (lb)

C = % en peso del viscosificante para alcanzar una viscosidad aparente de 15 cP

²⁷ BAUTISTA CUADROS, Fernando, & FLÓREZ BARRETO, Elkin Darío. Op cit.

1.8 ADITIVOS COMERCIALES DE FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Cuando el ingeniero de lodos decide sobre la formulación y aplicación de un fluido de perforación debe haber respondido las siguientes cuestiones²⁸: ¿Cuál es la naturaleza química del producto y su principal función?; ¿tiene el aditivo propiedades coloidales (viscosidad, propiedades de gel)?; ¿tiene el aditivo limitaciones de temperatura?; ¿en qué tipos de fluidos se puede aplicar el aditivo?; ¿hay estudios que muestren la eficiencia del aditivo en diferentes ambientes?; ¿cómo se comporta el aditivo ante la presencia de calcio y sal?; ¿cuáles son los rangos recomendados?; ¿cuál es el costo unitario del producto, si se compara con un aditivo existente, es comercial?; ¿existe evidencia de que el producto se ha usado de manera exitosa?; ¿el aditivo interfiere de alguna forma en la interpretación de registros eléctricos o causa daño a la formación?

Una vez resueltas esas cuestiones, el ingeniero podrá realizar la elección adecuada de los aditivos, basado en los requerimientos del fluido para la operación. En la *tabla 1*, se muestra una clasificación de los aditivos comerciales.

Tabla 1. Clasificación de los aditivos comerciales de fluidos de perforación.

Tipo de Aditivo	Aditivo
Viscosificantes	Bentonita.
	Atapulguita.
	Asbestos.
	Polímeros.
Densificantes.	Barita.
	Óxido de hierro.
	Galena.
	Carbonato de Calcio.
	Sales disueltas.
Dipersantes	Fosfatos.
	Lignosulfonatos.
	Poliacrilato de sodio.
	Lignitos.
Controladores de filtrado	CMC.
	Almidones.
	Celulosa polianiónica.

²⁸ IMCO SERVICES. Op cit.

Dado que este trabajo plantea comprobar el efecto del grafeno como viscosificante y controlador de filtrado, sólo se profundizó en esos tipos de aditivos.

1.8.1. Viscosificantes

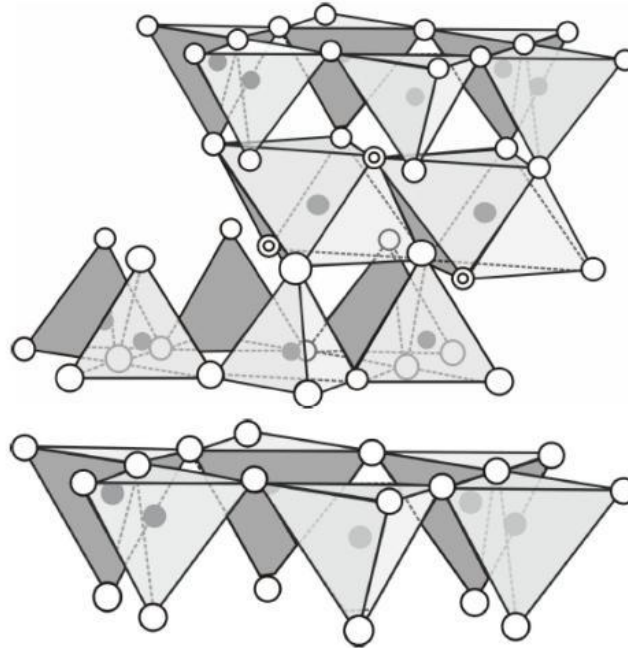
1.8.1.1. Bentonita. La bentonita, también conocida como montmorillonita sódica, es una arcilla hidrofílica que incrementa la viscosidad mediante acción mecánica y fuerzas de hidratación al tiempo que disminuye las pérdidas de filtrado en los fluidos de perforación. Se ha constituido como el agente más importante para añadir viscosidad en los fluidos base agua debido a su bajo costo y alta disponibilidad.

Según el API²⁹, la bentonita comercial debe cumplir con algunos requisitos: un rendimiento no menor a 90 bbl/ton en agua dulce, pérdida de filtrado menor a 13,5 ml en 30 minutos, un punto de cedencia no mayor que tres veces la viscosidad plástica y el material seco no debe exceder el 10% de humedad; además, no más del 40% de la bentonita debe quedar retenida en una malla 200 al realizarse una prueba de granulometría húmeda. El propósito de estos estándares es asegurar pureza, finura de grano y manejo adecuado del producto.

La montmorillonita tiene una estructura estratificada, en la que cada capa tiene un espesor de aproximadamente 10 angstroms. Cada capa es altamente flexible, fina y de enorme capa superficial. Se estima que un gramo de montmorillonita sódica tiene un área superficial de 750 m².

²⁹ AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Op cit.

Figura 2. Estructura de la bentonita



Fuente: PDVSA-CIED. Fluidos de perforación. [En línea]. 1ª Edición. Anzoátegui, Venezuela, 2002. pp. 3-8, 29-45. Disponible en: https://issuu.com/franciscormz10/docs/manual_de_fluidos_de_perforaci__n_p

En agua dulce las capas de bentonita adsorben el agua y se hinchan hasta que las fuerzas que mantienen unidas a las capas, que están como un paquete se debilitan favoreciéndose la separación en múltiples capas. Éste fenómeno es conocido como dispersión, se debe a que los iones de sodio unen muy tenuemente las láminas de arcilla y hace que el aumento de partículas junto con el aumento de área superficial resultante derive en un espesamiento de la suspensión que se traduce en un aumento de la viscosidad.³⁰

Por el contrario, si se añade bentonita seca a agua salada, los cationes presentes en el agua satisfacen el desequilibrio natural de la misma y la hidratación es mínima.

³⁰ MI & SWACO. Op cit

1.8.1.2. Atapulguita. La atapulguita es una arcilla formada por un aluminio silicato de magnesio hidratado cuya aplicación principal es para fluidos de perforación con alto contenido de sal, donde no se favorece la correcta hidratación de la bentonita. A diferencia de la bentonita no reduce las pérdidas por filtrado.

El efecto de incremento de viscosidad debido a la atapulguita se debe meramente a fuerzas mecánicas. No hay fuerzas de hidratación involucradas en el fenómeno. Las especificaciones API requieren que la atapulguita rinda al menos 100 lb/bbl en agua saturada de sal, la humedad no debe exceder el 16%, y no debe quedar retenido más del 8% en una malla 200 en un análisis granulométrico húmedo.

1.8.1.3. Asbesto. El asbesto es un viscosificante altamente efectivo para fluidos de perforación de agua dulce o salada, sin embargo, su uso se ha visto limitado ya que está probado que es cancerígeno³¹, por lo que requiere cuidados especiales. Hasta que no haya una legislación clara y manual de buenas prácticas su uso queda restringido.

1.8.1.4. Polímeros. Un polímero es una sustancia que consiste en dos o más unidades químicas (monómeros), de los mismos elementos, en la misma proporción. El compuesto resultante se distingue de su monómero por la diferencia en peso molecular, al ser más elevado y propiedades físicas. En los fluidos de perforación se usan polímeros tanto naturales como sintéticos, lo más común es usar polímeros de alto peso molecular.

1.8.1.4.1. Goma xantana. Es un polisacárido de alto peso molecular usado para producir viscosidad en fluidos de perforación de agua dulce y salada. Al contrario de la bentonita (montmorillonita sódica), la goma xantana puede elevar los esfuerzos de gel y la viscosidad en fluidos de perforación de agua salada, donde

³¹ REEVES, Andrew, PURO, Henry & SMITH, Ralph. Inhalation carcinogenesis from various forms of asbestos, Environmental Research, Volume 8, Issue 2, Wayne State University: Detroit, Michigan, USA, 1974, pp. 178-202, ISSN 0013-9351.

los iones de la sal contrarrestan el efecto de la bentonita. En fluidos de agua dulce la goma xantana se usa como extendedor de bentonita, es decir, no se sustituye completamente la bentonita por goma xantana sino que a determinada cantidad de bentonita se le añade goma xantana para obtener la misma viscosidad que se obtendría sólo añadiendo bentonita, esto se hace con el fin de disminuir costos de adquisición de la bentonita de su almacenamiento al tiempo que se genera menos cantidad de sólidos en el fluido de perforación.

La goma xantana tiene algunas limitaciones, después de los 250 °F sus propiedades no funcionan igual, además la goma xantana debe ser preservada para evitar degradación bacteriana.

- **Carboximetilcelulosa sódica (CMC):** Se utiliza principalmente como controlador de filtrado en fluidos de perforación de agua dulce y salda, pero también actúa como viscosificante en fluidos donde el contenido de sal no excede una concentración de $50.000 \frac{mg}{L}$. CMC es una molécula de cadena larga que puede ser polimerizada para producir diferentes pesos moleculares, y también diferentes grados de viscosidad. La temperatura límite del CMC es de 250 °F y no está sujeto a degradación bacterial.

1.8.2. Controladores de filtrado. Según el centro internacional de educación y desarrollo³² (CIED), los controladores de filtrado son materiales que reducen el volumen de líquido que pasa hacia la formación, debido al efecto de la presión diferencial entre el fluido de perforación y la formación, al igual que la permeabilidad de la formación.

³² PDVSA-CIED. Fluidos de perforación. [En línea]. 1ª Edición. Anzoátegui, Venezuela, 2002. pp. 3-8, 29-45. Disponible en: https://issuu.com/franciscormz10/docs/manual_de_fluidos_de_perforaci__n_p

1.8.2.1. Celulosa polianiónica (PAC-LTM). Es un tipo de éter celulosa de alta pureza, ideal para el control de filtrado añadiendo muy poca viscosidad, funciona tanto en agua fresca como en agua salada.

1.8.2.2. Almidones. Son polímeros naturales no iónicos cuya función primaria es la de proveer control en las pérdidas de filtrado. Se utilizan especialmente en fluidos salinos y catiónicos.

1.9 REOLOGÍA DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

El control efectivo de las propiedades de flujo de un fluido de perforación es fundamental si se pretende que las funciones para las cuales fue diseñado dicho fluido sean cumplidas a cabalidad. Estas propiedades son en gran parte consecuencia de la reología.

La viscosidad de un fluido es una medida de la resistencia del mismo a fluir, se define como la relación entre la tensión de corte y la velocidad de corte para un fluido determinado. Estas dos propiedades son físicas y el estudio de su relación es la definición de reología.

Si se considera un fluido que fluye a través de una tubería, con una velocidad moderada debe exhibir un comportamiento laminar, que se presenta cuando las partículas del fluido se mueven en líneas rectas paralelas. Si se considera también, que el fluido consiste en varias capas cilíndricas muy finas concéntricas con la tubería, cada capa tendrá una velocidad diferente, así las capas más cercanas a la pared de la tubería se moverán más lentamente que las que están lejos de ella. Por ejemplo, la capa que está en contacto con la pared de la tubería no se moverá (velocidad cero), las capas adyacentes a ella se mueven lentamente, y las capas más cercanas al centro del cilindro imaginario planteado se mueven más rápido. Cada capa se desliza sobre sus capas adyacentes, la

velocidad relativa con la que cada capa se mueve respecto a sus capas adyacentes se denomina *velocidad de corte*, además, cada capa ofrece una resistencia al deslizamiento de las capas vecinas, dicha resistencia se denomina *tensión o esfuerzo de corte*.

En los fluidos de perforación los conceptos de velocidad de corte y esfuerzo de corte son aplicables. Dentro del sistema de circulación de un equipo de perforación la velocidad de corte depende de la velocidad media del fluido en la sección que se está atravesando en ese momento. Por eso las velocidades de corte son muy altas en las boquillas de la broca, bajas en la sarta y aún más bajas en el anular. La tensión de corte depende de la velocidad de corte, por lo que una velocidad mayor de corte tendrá un mayor esfuerzo de corte.

1.9.1. Fluidos newtonianos. Son fluidos que se rigen con la ley de viscosidad de Newton, donde el esfuerzo de corte es directamente proporcional a la velocidad de corte. Matemáticamente se expresa así:

$$\tau = \mu V \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde:

$\tau =$ *esfuerzo de corte.*

$\mu =$ *constante.*

$V =$ *velocidad de corte.*

Debido a que los fluidos de perforación no son fluidos Newtonianos, no se profundizará en este tópico.

1.9.2. Fluidos no Newtonianos. Son fluidos que no cumplen con la ley de viscosidad de Newton. Los fluidos de perforación se clasifican dentro de este tipo de fluido. La relación que existe entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte no es una recta como en los fluidos Newtonianos, sino que es una curva; así mismo, la relación entre la viscosidad y la velocidad del corte es variable, a

diferencia de los fluidos newtonianos donde es constante (a una misma temperatura).

1.9.3. Modelos reológicos. No existe una correlación matemática que describa adecuadamente la reología en todos los fluidos de perforación, puesto que son muy variados y complejos. Encontrar la correlación más adecuada requiere el uso de un viscosímetro de múltiples velocidades, para posteriormente construir un reograma (una gráfica de esfuerzo de corte vs velocidad de corte) y así establecer el comportamiento del fluido de perforación para asociarlo a un modelo reológico. Sin embargo, se han propuesto ecuaciones (modelos reológicos), que aproximan la relación entre esfuerzo de corte y velocidad de corte. Un buen modelo reológico debe aproximarse mucho a la relación verdadera entre esfuerzo de corte y velocidad de corte del fluido de perforación, además, las mediciones para su realización deben poder realizarse en forma rutinaria.

1.9.3.1. Plástico de Bingham. Es el modelo más utilizado en la industria del petróleo³³ y también es el modelo más simple para fluidos no Newtonianos. A pesar de eso da una base excelente para el modelamiento del comportamiento de los fluidos.

El modelo se apoya con datos obtenidos por un viscosímetro Fann del que se obtienen lecturas a 600 y 300 rpm, posteriormente se grafica en un plano cartesiano dichas lecturas y se traza una recta que una los dos puntos prolongándose hasta el eje de coordenadas. La ecuación que rige al modelo es:

$$\tau = V * VP + YP \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde:

$\tau = \text{Esfuerzo cortante.}$

³³ IMCO SERVICES. Op cit.

$V =$ *Velocidad de corte.*

$VP =$ *viscosidad plástica.*

$YP =$ *punto decente (Yield Point)*

En la *ecuación 9*, que es la ecuación de una recta, la viscosidad plástica es la pendiente y el yield point es la intersección con el eje y.

1.9.3.2. Ley de la potencia. A pesar de que el modelo plástico de Bingham con los parámetros de viscosidad plástica y Yield Point presenta una buena aproximación al comportamiento de los fluidos de perforación, a bajas velocidades de corte, el valor de esfuerzo de corte dado por el modelo es mayor que el valor obtenido experimentalmente en el fluido de perforación, esto ocurre principalmente en fluidos no dispersos con bajo contenido de sólidos. La explicación es que las velocidades de corte en el espacio anular están normalmente por debajo del valor de los 60 rpm del viscosímetro Fann, que es un rango donde el modelo plástico de Bingham no se aproxima a los valores de reología que arroja el fluido experimentalmente, razón por la cual se propone el modelo de la ley exponencial.

Para comprender la ley exponencial, debe recapitularse el modelo del plástico de Bingham. Si se grafican los valores reales del fluido obtenidos en el laboratorio en un plano de coordenadas rectangulares, al conectarse los puntos de 300 y 600 rpm, puede comprobarse que la recta que rige el modelo no se acerca para nada a los puntos graficados para velocidades de corte inferiores (por debajo de los 60 rpm). Sin embargo, si se grafica en escala log-log, se comprueba que la línea recta que pasa por las lecturas de 600 y 300 rpm, pasa también muy cerca de los demás puntos. Una línea recta en escala log-log corresponde a una curva exponencial, por lo que la ecuación que rige al modelo es:

$$\tau = K * V^n \quad \text{(Ecuación 10)}$$

Donde:

$\tau =$ Esfuerzo de corte.

$K =$ Factor de consistencia del flujo laminar.

$n =$ índice de comportamiento del flujo laminar.

K es un factor que se considera similar a la viscosidad plástica, dado que un aumento de K indica que hubo un aumento en la concentración de sólidos o una disminución en el tamaño de las partículas.

El parámetro n toma diversos valores, para un fluido Newtoniano vale 1, mientras que para los fluidos de perforación su valor es siempre menor a 1, para fluidos no dispersos está entre 0,4 y 0,7 y para fluidos altamente dispersos entre 0,7 y 0,9. En general, entre más bajo es el valor de n, menos Newtoniano es el fluido de perforación.

1.9.3.3. Ley de la potencia modificada. La ley de la potencia tiene el defecto de no tomar en consideración el Yield Point (esfuerzo cedente), esta consideración es importante hacerla dado que la mayoría de los fluidos de perforación la presentan (debe vencerse cierto grado de resistencia interna del fluido para que éste empiece a fluir). Matemáticamente está representada por la siguiente ecuación:

$$\tau = YP + K * V^n \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde:

$\tau =$ Esfuerzo de corte.

$YP =$ Yield point (esfuerzo cedente).

$K =$ Factor de consistencia del flujo laminar.

$n =$ índice de comportamiento del flujo laminar.

Como se observa en la *ecuación 11*, la ley de la potencia modificada se convierte en Plástico de Bingham cuando $n=1$ y en ley de la potencia cuando $Y_P=0$. A pesar de ser un modelo ligeramente más complejo que los otros dos, la ley de la potencia modificada ha demostrado aproximarse más estrechamente al comportamiento reológico de la mayoría de los fluidos de perforación³⁴.

³⁴ Ibid.

2. GENERALIDADES DEL GRAFENO

2.1 ¿QUÉ ES LA NANOTECNOLOGÍA?

La nanotecnología según la norma ISO TCC 299 en 2007 es el entendimiento y control de la materia y procesos en la nanoescala, típicamente, pero no exclusivamente, por debajo de los 100 nanómetros en una o más de las dimensiones en donde los fenómenos dependientes del tamaño usualmente permiten nuevas aplicaciones. Utilizando las propiedades de los materiales en la nanoescala que difieren de las propiedades de los átomos y moléculas para crear materiales mejorados, dispositivos y sistemas que explotan esas propiedades.³⁵

2.1.1 Los Nanomateriales. La nanociencia y la nanotecnología tratan principalmente con la síntesis, caracterización, exploración, y explotación de materiales con dimensiones generalmente en el rango de unos pocos nanómetros. El confinamiento de las partículas en una estructura de baja dimensión acciona un cambio en su comportamiento y la manifestación de nuevos efectos dependientes del tamaño (efectos cuánticos) modifican las propiedades eléctricas, térmicas, magnéticas y ópticas, ofreciendo una rica paleta de fenómenos tecnológicos a explotarse.³⁶

2.1.2 Efecto del Área Superficial. Los nanomateriales tienen una mayor relación de área superficial respecto al volumen comparada a los materiales a escala macro. Para un volumen total determinado de

³⁵ VILA SEOANE, Maximiliano Facundo. Nanotecnología: Su Desarrollo en Argentina, sus Características y Tendencias a Nivel Mundial. [En línea]. [tesis de maestría]. Universidad Nacional de General Sarmiento: Buenos Aires, Argentina, 2011. Disponible en: <https://www.ungs.edu.ar/wp-content/uploads/2012/03/Vila-Seoane-Maximiliano-Facundo-T%C3%A9sis-de-Maestr%C3%ADa-Versi%C3%B3n-Final.pdf>

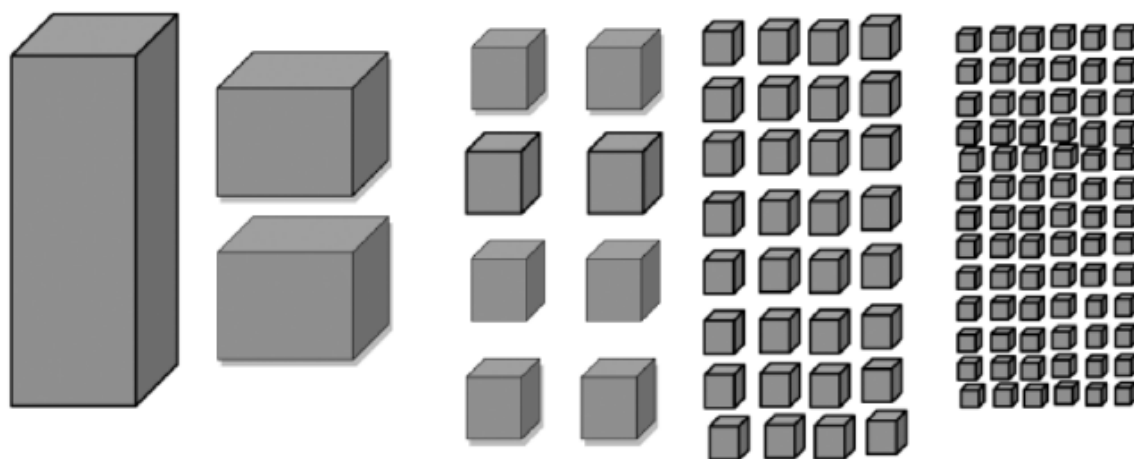
³⁶ HAGHI, MIRMAHALEH, Moein MehdiPour & THOMAS, Sabu. Foundations of nanotechnology: Pore size in carbon – based nano- adsorbent. Volumen 1. Oakville, ON, Canada: Apple Academic Press Inc, 2015.

material, la superficie externa es mayor si se compone por un conjunto de subunidades de nanomateriales en vez del material macro.³⁷

El aumento del área superficial de los nanomateriales afecta las propiedades físicas del material, por ejemplo, sus puntos de fusión y ebullición, así como su reactividad química, por ejemplo, en las reacciones que ocurren en la superficie del material, tales como reacciones de catálisis, reacciones de detección y reacciones que requieren de la adsorción física de ciertas especies en la superficie del material. Por último, el aumento en el área superficial permite utilizar menos material, lo cual tiene beneficios ambientales y económicos, así como la fabricación de dispositivos altamente miniaturizados, que pueden ser portables y pueden utilizar menos energía para operar.³⁸

³⁹(Figura 3)

Figura 3. Representación del área superficial con respecto al volumen



Fuente: THOMAS, Sabu, et al. Foundations of Nanotechnology: Nanoelements Formation and Interaction. Volumen 2. Oakland, Canada: Apple Academic Press, Inc., 2015. 411 p.

³⁷ THOMAS, Sabu, et al. Foundations of Nanotechnology: Nanoelements Formation and Interaction. Volumen 2. Oakland, Canada: Apple Academic Press, Inc., 2015. 411 p.

³⁸ VIVAS RIAÑO, Leidy Yuliana. Aplicaciones de la nanotecnología en la industria de petróleo y gas – estado del arte. Trabajo de pregrado, mención en Ingeniería de petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías físicoquímicas, 2016.

³⁹ THOMAS, Sabu, et al. Op cit.

2.1.3 Caracterización de los Nanomateriales. Para la caracterización de los diferentes materiales, entre ellos los nano-particulados, hoy en día se emplean diferentes técnicas, dentro de las cuales se encuentran las espectroscópicas y las microscópicas.

2.1.3.1 Técnicas Espectroscópicas. La espectroscopia comprende el estudio de la interacción de la radiación electromagnética (REM) con la materia. La química moderna experimental requiere el empleo de muchas técnicas espectroscópicas, las cuales desempeñan un papel fundamental en la investigación científica. La radiación utilizada en cada técnica se encuentra en una región específica del espectro electromagnético.⁴⁰

Dentro de las técnicas espectroscópicas se encuentran la espectroscopia de ultravioleta visible, espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos x, y la dispersión dinámica de luz.⁴¹

2.1.3.2 Técnicas Microscópicas. En muchos campos de la química, biología, geología y las ciencias de los materiales, es de gran importancia el conocimiento detallado de la naturaleza superficial de los sólidos. Actualmente se dispone de una extensa variedad de técnicas para la caracterización de superficies. La microscopía óptica convencional y las microscopías de alta resolución (SEM, TEM y SPM) son algunas de las más empleadas para la obtención de imágenes de superficies que proporcionan valiosa información acerca de la naturaleza física del sólido observado.^{42,43}

⁴⁰ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (crg), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Trabajo de pregrado, mención en Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias, 2012.

⁴¹ ibid

⁴² Ibid.

⁴³ SKOOG, Douglas, HOLLER, James & NIEMAN, Timothy. Principios de análisis instrumental. [En línea]. 5 ed., Editorial Mc Graw Hill, Universidad Complutense de Madrid: España, 2001, pp 322, 353-355 (UV-Vis). 411, 438-441, 450-452 (IR). 291,

2.2 MARCO DE ANTECEDENTES

2.2.1. Grafeno. Durante largo tiempo se consideró que el carbono puro, a temperatura y presión ambiente, existía en forma de dos tipos de materiales: el grafito y el diamante. No es frecuente que existan materiales con características muy distintas formados por el mismo elemento químico. Resulta por ello bastante sorprendente que durante el último tercio del siglo XX y los años que llevamos del siglo XXI se hayan descubierto aún más formas de carbono en la naturaleza. Por esta razón, se considera que este elemento presenta un comportamiento complejo, constituyendo un conjunto de estructuras alotrópicas con propiedades muy diferentes, algunas conocidas desde la antigüedad (diamante y grafito) y otras descubiertas hace tres décadas (fullerenos y nanotubos). Curiosamente, la forma bidimensional del carbono, llamada grafeno, se logró obtener recientemente, atrayendo de forma inmediata una atención especial.^{44,45,46}

El grafeno ya había sido estudiado teóricamente en 1947 por P.R. Wallace para desarrollar a manera de ejemplo algunos cálculos en la física del estado sólido. Él predijo la estructura electrónica y señaló la relación de dispersión lineal. La ecuación de onda de las excitaciones

297-298, 315 (DRX). 578, 592-593 (Microscopías). 593-596 (SEM). Disponible en: <https://es.scribd.com/doc/63892151/Principios-de-Analisis-Instrumental-Skoog-Holler-Nieman-5ta-Edicion>

⁴⁴ NOVOSELOV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Volumen 306. Science. Chernogolovka, Russia, 2004. pp 666-669.

⁴⁵ GONZALES CARMONA, Jose, VOZMEDIANO HERNÁNDEZ, Maria Angeles & GUINEA, Francisco. Electrónica del grafeno.[En línea]. Investigación y Ciencia, 2010, pp 42-49. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/32750/1/IyC-2010-Sept-Paco%20Guinea-1.pdf>

⁴⁶ KATSNELSON, Mikhail. Graphene: Carbon in two dimensions.[En línea]. Volumen 10. Elsevier, Materials today, Radboud University Nijmegen: Nijmegen, Netherlands, 2007, 10 (1-2), pp 20-27. Disponible en: https://ac.els-cdn.com/S1369702106717886/1-s2.0-S1369702106717886-main.pdf?_tid=09122b0d-9725-4ef3-9fdb-43700377b5e4&acdnat=1539030202_7bebfb09e8f5b65e2ac266b02ffba046

electrónicas fue descrita por J.W. McClure en 1956 y la semejanza con la ecuación de Dirac fue analizada por G.W. Semenoff en 1984.⁴⁷

Las estructuras tipo grafeno ya se conocían desde la década de los 60's, sin embargo, hubo dificultades experimentales en el aislamiento de una sola capa y se creía que en la práctica esto no sería posible. Para sorpresa de la comunidad científica, investigadores de la universidad de Manchester en asociación con el Instituto de Tecnología Microelectrónica en Chernogolovka (Rusia), demostraron que podían aislarse y manipularse láminas de grafito de un solo átomo de espesor: grafeno. Este descubrimiento fue publicado en la revista *Science* en octubre de 2004 por parte A. K. Geim y K. S. Novoselov, lo cual les hizo acreedores del premio Nobel de Física 2010.⁴⁸ En este artículo se describe la obtención, identificación y caracterización que estos científicos llevaron a cabo sobre este novedoso material.⁴⁹

Ellos colocaron cristales de grafito sobre una cinta adhesiva especial y la removieron consecutivamente hasta obtener láminas individuales, poniendo fin a las predicciones de Pierls y Landau, quienes afirmaron que este material no podría aislarse sin que las vibraciones atómicas a temperatura ambiente lo destruyeran.⁵⁰

Después de algunos meses de su descubrimiento, el grupo de Geim perfeccionó el método de síntesis original, sustituyendo la cinta adhesiva por una superficie dura donde se deslizaban cristales de grafito. Poco después, Zhang, en la Universidad de Columbia, validaba

⁴⁷ THE NOBEL PRIZE. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: GRAPHENE, compiled by the Class Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences. [En línea]. 5 October 2010. [acceso el 3 noviembre de 2010]. Disponible en: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf

⁴⁸ Ibid.

⁴⁹ NOVOSELOV, et al. Op cit

⁵⁰ MARTÍNEZ GUERRA, CIFUENTES QUINTAL & DE COSS. Grafeno: un paso hacia el futuro. Volumen 2. Mundo Nano, Universidad Nacional Autónoma de México: Mérida, Yucatán, México, octubre 2009, 1 (2), pp 15-16.

que esta técnica era apropiada para sintetizar grafeno de manera reproducible. Al mismo tiempo, Walt de Heer y Claire Berger, en el Instituto Tecnológico de Georgia, diseñaron un procedimiento de crecimiento epitaxial.⁵¹

A quince años de su descubrimiento, se han desarrollado diversas técnicas de síntesis, como, por ejemplo, la exfoliación micromécanica, la deposición de vapores químicos (CVD), la descomposición térmica de SiC y otros sustratos, el desenvolvimiento de nanotubos de carbono (SWCNTs y MWCNTs), entre otras.⁵²

Actualmente, los métodos químicos en fase líquida, los cuales se basan en la reducción de óxido de grafeno (grafito con alto grado de oxidación y exfoliación), han permitido obtener cantidades considerables de grafeno químicamente reducido (CRG) con óptimas propiedades estructurales.⁵³

2.2.2. Óxido de Grafeno. El óxido de grafeno (OG, antiguamente conocido como óxido grafitico o ácido grafitico) puede definirse como una lámina de grafeno funcionalizada con distintos grupos oxigenados.⁵⁴

Ha sido estudiado por más de 150 años. Este material fue preparado por primera vez por Brodie en 1859 al tratar repetidamente grafito con una mezcla oxidante de clorato de potasio y ácido nítrico fumante. Desde entonces se han desarrollado otros procedimientos para la preparación de este material. Entre estos se destaca el método descrito

⁵¹ Ibid.

⁵² CHOI, Wonbong, et al. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Febrero 5 2010, 35 (1), pp. 53-71

⁵³ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit

⁵⁴ TAÑO GONZALES, Maria. Óxido de grafeno: el más desconocido de la familia del carbono. [En línea]. *Nanotecnología.fundaciontelefonica.com*. Agosto 24, 2016. [Consultado el 26 Sep. 2018]. Disponible en. <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2016/08/24/oxido-de-grafeno-el-mas-desconocido-de-la-familia-del-carbono/>

por Staudenmaier en 1898, en cual el grafito es oxidado en una mezcla de ácido nítrico fumante, ácido sulfúrico concentrado y clorato de potasio.⁵⁵

Los primeros métodos que se emplearon para la preparación del óxido de grafeno consumen una gran cantidad de tiempo e involucran procedimientos con riesgos potenciales. En la actualidad, el método de Hummers (desarrollado en 1958 por William Hummers y Richard Offeman)⁵⁶ es el más empleado para la preparación de GO⁵⁷ y se han realizado algunas modificaciones a este último para optimizarlo.^{58, 59}

Los diferentes métodos para la síntesis del grafeno y el óxido de grafeno por el método de Hummers modificado se explicarán en detalle más adelante.

2.3 EL GRAFITO

El grafito es una forma de carbono elemental que presenta una estructura cristalina con morfología laminar. En cada capa o plano basal, los átomos de carbono establecen enlaces covalentes y generan una red de anillos de tipo bencénico fusionados.⁶⁰ En sus dos formas cristalinas (hexagonal y romboédrica), las láminas interaccionan “débilmente” a través de fuerzas de Van der Waals a lo largo del eje c

⁵⁵ HUMMERS, William & OFFEMAN, Richard. Preparation of Graphitic Oxide. [En línea]. J. Am. Chem. Soc., septiembre 25 1957, 80 (6), pp 1339. Disponible en. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01539a017>

⁵⁶ Ibid.

⁵⁷ MARCANO, Daniela, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. [En línea]. ACS Nano, American Chemical Society: July 22 2010, 4 (8), pp 4806-4814. Disponible en. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn1006368>

⁵⁸ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

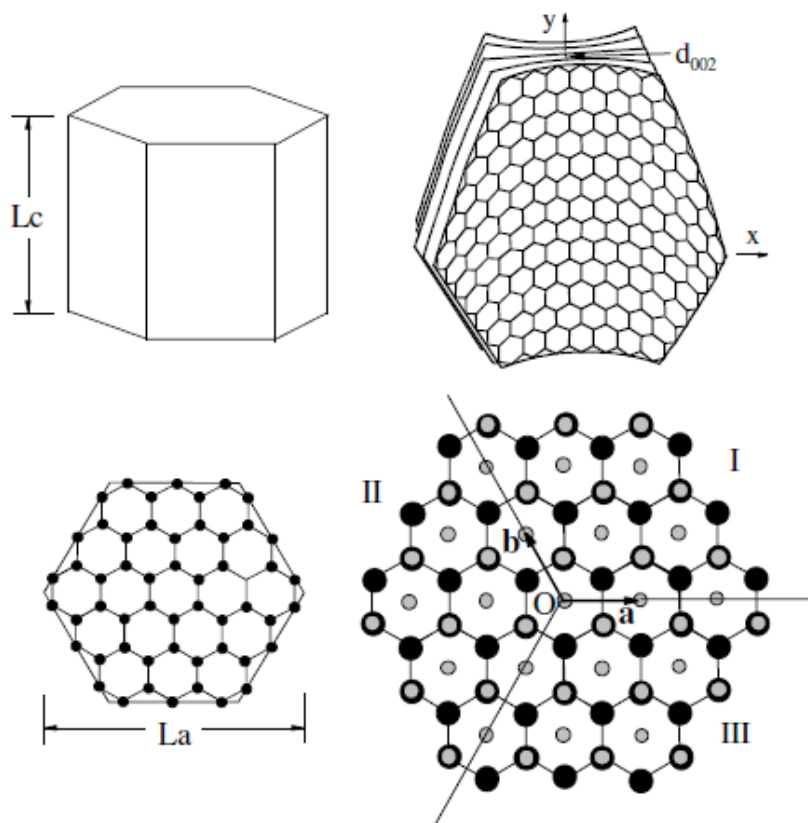
⁵⁹ Ibid.

⁶⁰ CAREY, Francis. Química Orgánica. [En línea]. 6 ed., Ed. Mc Graw Hill, México. 2006, pp 445. Disponible en. <https://www.yumpu.com/es/document/view/58683538/quimica-organica-6ta-edicion-francis-a-carey>

(perpendicular a los planos basales) y presentan una separación $d_{002} \cong 3.35 \text{ \AA}$.^{61,62, 63}

Dichas laminas se conocen como grafeno, es decir, el grafito es una superposición de láminas de grafeno.

Figura 4. Estructura cristalina del grafito con geometría hexagonal



Fuente: GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. [Tesis de Pregrado]. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander, 2012.

⁶¹ TERRONES, Mauricio, et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. [En línea]. Volumen 5. Elsevier, Nano Today, agosto 2010, pp 351-372. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013210000848>

⁶² WISSLER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. [En línea]. Volumen 156. Elsevier, Journal of Power Sources, June 01 2006, pp 142-150. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306003430>

⁶³ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

Diferentes clases de grafito se encuentran en la naturaleza y otras pueden sintetizarse artificialmente a través de procesos termolíticos (e.g. grafito pirolítico altamente orientado).⁶⁴

El grafito en hojuelas (“flakes”) es probablemente la forma natural de grafito más empleada en reacciones químicas, incluyendo su oxidación. Se purifica para remover la contaminación heteroatómica a través de procesos de separación mecánica, flotación, tratamiento químico o térmico. Esta variedad de grafito exhibe un alto grado de cristalización y una morfología laminar muy delgada.⁶⁵

Actualmente la fuente más abundante y económica para la obtención de grafeno es el grafito.^{66, 67}

2.4 EL GRAFENO

El grafeno es el alótropo bidimensional del carbono. Estructuralmente, se define como un arreglo cristalino formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 , los cuales se encuentran densamente empaquetados en una red hexagonal semejante a un panal de abejas.^{68, 69}

⁶⁴ TERRONES, Mauricio, et al. Op cit.

⁶⁵ WISSLER, Mathis. Op cit

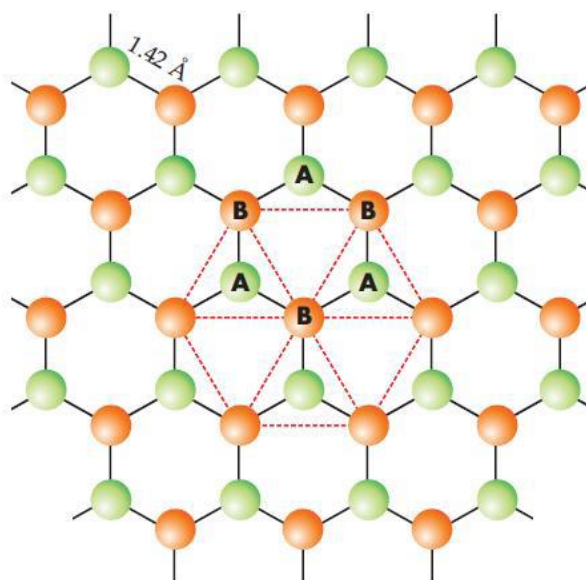
⁶⁶ HAMILTON, Christopher & BARRON, Andrew. GRAPHENE. [En línea]. [acceso el 25 octubre 2011]. Disponible en: <http://cnx.org/content/m29187/latest/>

⁶⁷ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

⁶⁸ TERRONES, Mauricio, et al. Op cit.

⁶⁹ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

Figura 5. Estructura cristalina del grafeno.



Fuente: GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. [Tesis de Pregrado]. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander, 2012.

Inicialmente, el grafeno se consideró como un modelo teórico para describir la formación de otros alótropos del carbono (grafito, nanotubos y fullerenos).⁷⁰

El grafeno es un material constituido por láminas individuales; sin embargo, también se han estudiado estructuras formadas por dos o más láminas, conocidas como grafeno bicapa o multicapa, las cuales exhiben propiedades estructurales y electrónicas diferentes al grafeno. Se considera a un cristal de grafito como producto de la superposición ordenada (hexagonal o romboédrica) de más de cien láminas de grafeno.^{71, 72}

⁷⁰ THE NOBEL PRIZE. Op cit.

⁷¹ CHOI, Wonbong, et al. Op cit

⁷² GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

2.4.1 Propiedades del Grafeno.⁷³ Del arreglo estructural que presentan los átomos de carbono en la red de grafeno, se desprenden las excepcionales propiedades fisicoquímicas de este material.^{74, 75}

a. Mecanocuánticas. La física de la materia condensada ha descrito fenómenos inusuales en el grafeno, como, por ejemplo, un efecto Hall cuántico anómalo y un exótico tipo de tunelamiento, fenómeno predicho por el físico sueco Oscar Klein. Los portadores de carga en la red de grafeno se comportan como partículas relativistas sin masa, las cuales se describen físicamente como fermiones de Dirac.

b. Propiedades estructurales. La celda unidad del grafeno contiene dos átomos de carbono y encierra una superficie de 0.052 nm^2 . Así, es posible calcular su densidad, la cual tiene un valor de 0.77 mg/m^2 . Una red hipotética de grafeno con una superficie de 1 m^2 , pesaría tan sólo 0.77 mg .

Por ser un material bidimensional, toda su estructura está expuesta al entorno.

c. Electrónicas. Algunas de las propiedades electrónicas y mecánicas del grafeno son semejantes a las de los nanotubos metálicos de pared simple.

Su caracterización eléctrica ha revelado movimiento balístico, con una elevada movilidad de electrones y dispersión lineal a temperatura ambiente. Los valores reportados experimentalmente exceden los $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Estas propiedades se derivan de la configuración

⁷³ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit

⁷⁴ THE NOBEL PRIZE. Op cit

⁷⁵ TERRONES, Mauricio, et al. Op cit

electrónica y la alta calidad de los enlaces conjugados, producto de la hibridación sp^2 en la red de carbono.

El grafeno puede comportarse como un conductor o semiconductor, dependiendo de los estímulos eléctricos que se apliquen sobre el material o el dopaje por adsorción de moléculas sobre su superficie. La conductividad eléctrica del grafeno dopado es potencialmente elevada y a temperatura ambiente puede ser incluso mayor que la del cobre.

El nivel de Fermi puede ser modificado variando la polaridad de un campo eléctrico aplicado sobre el material. Esto le confiere al grafeno la capacidad de comportarse dualmente como un semiconductor tipo n o p.

d. Mecánicas. Se ha reportado que el grafeno tiene un módulo de Young de 1 TPa y una fuerza intrínseca de 130 GP, similar a los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs). En una comparación hipotética, si se lograra obtener una lámina de acero bidimensional, esta sería 100 veces menos fuerte que el grafeno.

A pesar de su elevada fuerza de ruptura, el grafeno también es un material muy flexible, logrando estirarse hasta un 10% de su tamaño original sin deformarse.

e. Ópticas. El grafeno es un material con una elevada transmitancia óptica. En la región visible sólo absorbe el 2.3% de la luz, independientemente de la longitud de onda que se emplee. 25.

f. Térmicas. La conductividad térmica del grafeno está dominada por fonones y tiene un valor aproximado de $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, valor que

excede diez veces la misma propiedad en el cobre a temperatura ambiente.

El grafeno también exhibe otras propiedades excepcionales como alta densidad de corriente, inercia química y súper hidrofobicidad a escala nanométrica.⁷⁶

2.4.2 Síntesis del Grafeno. Actualmente existen varias técnicas para la síntesis del grafeno. La mayoría de ellas puede ser clasificada dentro de cuatro categorías: exfoliación y división, técnicas de deposición de vapores químicos (CVD), técnicas derivadas químicamente, entre otras.⁷⁷

2.4.2.1 Exfoliación y división. Estos métodos involucran la exfoliación física de las capas del grafito puro. Este método fue explorado y utilizado por primera vez por el grupo Viculis.⁷⁸ Fue posteriormente perfeccionado por Novoselov mediante el uso de una clase especial de láminas de grafito pirolítico que fueron grabadas en seco en plasma de oxígeno, pegadas a un fotoresistor y posteriormente peladas o raspadas usando cinta adhesiva común.⁷⁹ Por lo anterior, el principal método de exfoliación y división es conocido como el “*método de la cinta adhesiva*”. Partiendo de que el grafito está compuesto por la superposición de láminas de grafeno, unidas por fuerzas de Van Der Waals, es conceptualmente factible que esas láminas de grafeno puedan ser separadas y asiladas.⁸⁰ La *figura 6* muestra un ejemplo del método de la cinta adhesiva.

⁷⁶ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

⁷⁷ NEUBERGER, Neil, ADIDHARMA, Hertanto. & FAN, Maohong. Graphene: A review of applications in the petroleum industry. [En línea]. Volumen 167 Journal of Petroleum Science and Engineering. August 2018. pp.152-159. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410518303218>

⁷⁸ VICULIS, Lisa, MACK, Julia & KANER, Richard. A chemical route to carbon nanoscrolls. [En línea]. Vol 299. Science. 28 February, 2003. p.299, 1361. Disponible en: <http://science.sciencemag.org/content/299/5611/1361>

⁷⁹ NOVOSELOV, et al. Op cit.

⁸⁰ NEUBERGER, Neil, ADIDHARMA, Hertanto. & FAN, Maohong. Op cit.

Figura 6. Exfoliación mecánica del grafeno a partir de grafito pirolítico altamente orientado.



Fuente: NEUBERGER, Neil, ADIDHARMA, Hertanto. & FAN, Maohong. Graphene: A review of applications in the petroleum industry. [En línea]. Volumen 167 Journal of Petroleum Science and Engineering. August 2018. pp.152-159. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410518303218>

2.4.2.2 Métodos de deposición de vapores químicos (CVD). El primer proceso CVD de crecimiento de unas pocas láminas de grafeno en una superficie de metal fue reportado en el 2006.⁸¹ De los métodos utilizados para la obtención del grafeno, los métodos de deposición de vapores químicos son muy comunes y parecen ser los más promisorios para la futura producción de grafeno en mono capas y en multi capas a escala industrial.⁸² Los métodos CVD pueden ser procesos muy complicados, pero su teoría implica en primer lugar grabar químicamente un sustrato de metal. Varios sustratos han sido utilizados

⁸¹ SOMANI, Prakash, SOMANI, Savita & UMENO, Masayoshi. Planer nano-graphenes from camphor by CVD. [En línea]. Volumen 430. Chem. Phys. Lett. October 2006. p.430–456. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009261406009018>

⁸² SINGH, Virendra, et al. Graphene Based Materials: Past, Present and Future. [En línea]. Volumen 56. Elsevier, October 2011. pp. 1–94. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642511000442>

exitosamente.⁸³ Después de la grabación química, las capas de grafeno son aisladas, removidas y transferidas a otro sustrato. El grafeno es entonces obtenido del segundo sustrato en capas o láminas de alta calidad y en cantidades mayores que algunos de los otros métodos existentes.⁸⁴

2.4.2.3 Métodos químicos. Las técnicas de derivación química para la síntesis del grafeno hacen referencia a la conversión del grafito en un producto derivado, y luego mediante unos procesos químicos convertir dicho producto en grafeno aislable. Hasta el momento el método químico más popular y más investigado tiene que ver con la conversión del grafito en óxido de grafeno (OG) y luego utilizar directamente el OG para obtener grafeno puro mediante una variedad de procesos, como la reducción química, o el OG es utilizado por si solo para la realización de experimentos. Debido a sus propiedades similares al grafeno, el OG es tan popular como este en las investigaciones y experimentaciones científicas.⁸⁵

El principal método para la síntesis de OG es conocido como el método de Hummers⁸⁶, con cual se obtiene el OG a partir de la oxidación de grafito en una mezcla anhidra de ácido sulfúrico, nitrato de sodio y permanganato de potasio. Hummers y Offeman indicaron que la eficiencia del proceso oxidativo podía ser evaluada determinando la relación C:O del producto. También señalaron que el óxido de grafeno presenta un color amarillo-naranja, mientras que el grafito con bajo nivel de oxidación tiene un color verde con matices negras.⁸⁷ El proceso es relativamente eficiente y se puede llevar a cabo de forma segura si se tiene cuidado de mantener los límites de temperatura.⁸⁸

⁸³ STANKOVICH, Sasha, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. [En línea]. Carbon. March 2007. p.1–45. Disponible en: <http://utw10193.utweb.utexas.edu/Archive/RuoffsPD Fs/160.pdf>

⁸⁴ NEUBERGER, Neil, ADIDHARMA, Hertanto. & FAN, Maohong. Op cit.

⁸⁵ Ibid.

⁸⁶ HUMMERS, William & OFFEMAN, Richard. Op cit.

⁸⁷ Ibid.

⁸⁸ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

Es importante tener en cuenta que los procedimientos mencionados anteriormente implican la generación de gases tóxicos como NO₂, N₂O₄, y/o ClO₂ (el cual también es explosivo).⁸⁹

2.4.2.3.1 Método de Hummers modificado. Recientemente, un grupo de investigadores desarrolló un método optimizado para la preparación de OG. Ellos descubrieron que excluyendo el NaNO₃, y llevando a cabo la reacción en una mezcla 9:1 de H₂SO₄/H₃PO₄, es posible mejorar la eficiencia del proceso oxidativo en comparación con el método de Hummers. Esta novedosa ruta también proporciona óxido de grafeno con menos defectos estructurales en la red de carbono. Adicionalmente, se presume que durante la oxidación no se generan gases tóxicos y que la temperatura puede controlarse con mayor facilidad.⁹⁰

También es importante señalar que el grafeno obtenido por reducción química (CRG o RGO) presenta algunas características estructurales diferentes al grafeno nativo (obtenido directamente a partir de grafito a través de técnicas que no modifican su composición química, como, por ejemplo, la exfoliación micromécanica). Esto se debe a que los procesos a través de los cuales se ha llevado a cabo la reducción del óxido de grafeno no remueven en su totalidad los grupos funcionales característicos de este material. Aunque esta limitación impide restablecer completamente la conjugación electrónica original del grafito, proporciona ventajas sobresalientes en cuanto a la formación de dispersiones estables de CRG y la capacidad de funcionalizarlo para obtener nuevos materiales con promisorias aplicaciones de tipo tecnológico y científico.^{91, 92}

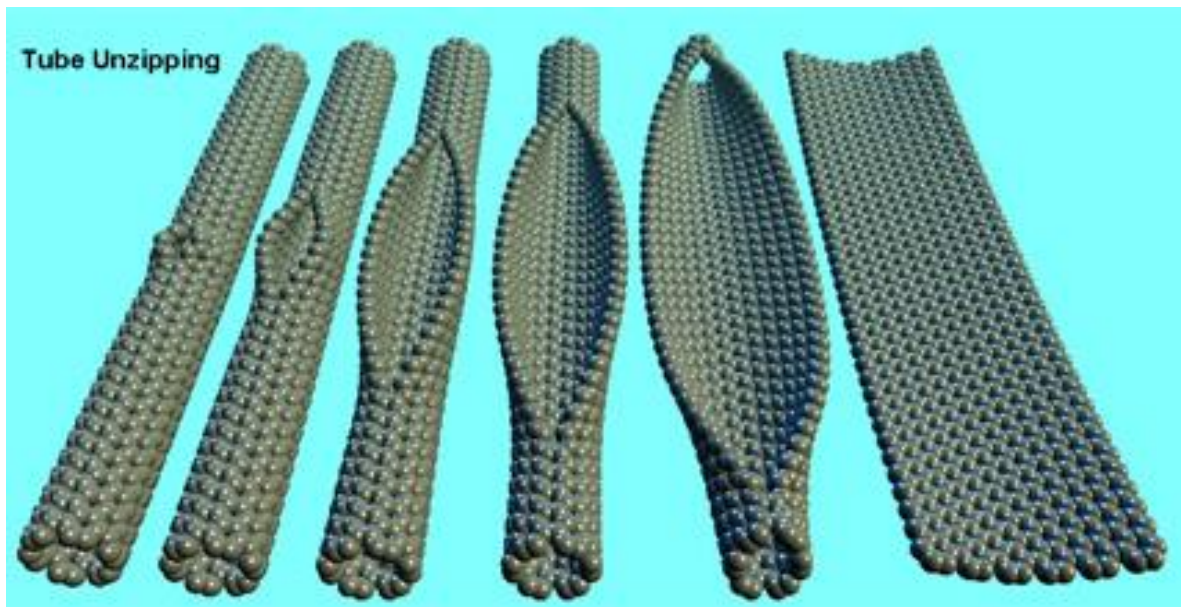
⁸⁹ NOVOSELOV, et al. Op cit.

⁹⁰ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

⁹¹ Ibid.

2.4.2.4 Otros métodos. Existen otros métodos para la síntesis del grafeno que no se pueden clasificar dentro de las técnicas ya mencionadas. El más común dentro de ellos consiste en descomprimir o desenrollar nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés). Usando CNT como el punto de partida, es posible abrirlos o desenrollarlos en su dirección vertical usando una intercalación de litio y amoníaco y posteriormente exfoliaciones secuenciales en ácido y aplicación de calor⁹³. Este proceso produce nanotubos de carbono en multicapa (MWCNT por sus siglas en inglés), láminas delgadas (nanoribbons) y láminas de grafeno puras.⁹⁴ La *Figura 7* es un esquema donde se muestra cómo se desenrollan los nanotubos de carbono para convertirse en grafeno.

Figura 7. Esquema representativo de la desenvoltura de los nanotubos de carbono (CNT)



Fuente: STRICKLAND, Eliza. Unzip a Carbon Nanotube, Get a Nanoribbon, Revolutionize Electronics?. April 2009. Disponible en: <http://blogs.discovermagazine.com/80beats/2009/04/16/unzip-a-carbon-nanotube-get-a-nanoribbon-revolutionize-electronics/#.W61iz2hKjIU>

⁹² Ibid.

⁹³ CANO MARQUEZ, Abraham, et al. Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. [En línea]. Nano Lett, May 2009. p. 1–5. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/24176802_Ex-MWNTs_Graphene_Sheets_and_Ribbons_Produced_by_Lithium_Intercalation_and_Exfoliation_of_Carbon_Nanotubes

⁹⁴ NEUBERGER, Neil, ADIDHARMA, Hertanto. & FAN, Maohong. Op cit.

2.5 ÓXIDO DE GRAFITO Y ÓXIDO DE GRAFENO

El óxido de grafito puede considerarse como producto de la oxidación vigorosa del grafito. La preparación de este material involucra el empleo de mezclas oxidantes fuertes que contienen uno o más ácidos concentrados y compuestos con alta capacidad oxidativa. Su estructura química depende principalmente del tipo de grafito empleado como sustrato y de las condiciones del proceso oxidativo a través del cual este material es obtenido.⁹⁵

El óxido de grafeno se puede considerar como óxido de grafito con alto grado de exfoliación, al punto en que sus láminas pueden estar totalmente separadas en suspensión líquida. Estos dos materiales se denotan indistintamente en la literatura por sus siglas en inglés como OG (graphite oxide o graphene oxide).⁹⁶

El óxido de grafito presenta una morfología laminar. Aunque conserva parte de la cristalinidad y la conjugación electrónica del grafito, estos dos materiales exhiben propiedades estructurales muy diferentes.

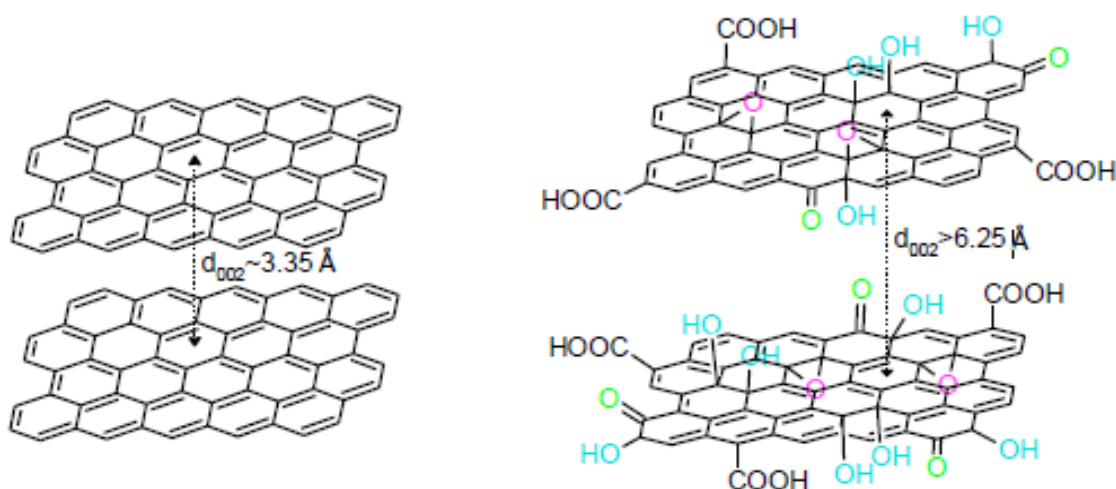
La estructura exacta del OG ha sido difícil de determinar y aún no se ha dilucidado por completo; sin embargo, está claro que durante la oxidación una fracción de los átomos de carbono en las capas de grafito establece nuevos enlaces con átomos de oxígeno. Esto da origen a los grupos funcionales característicos de este material: epóxido, hidroxilo, ceto y carboxilo. La presencia de estos grupos funcionales induce un incremento en la distancia que separa las capas, la cual es de 3.35 Å en el grafito y superior a 6.25 Å en el óxido de

⁹⁵ HUMMERS, William & OFFEMAN, Richard. Op cit.

⁹⁶ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

grafito. Adicionalmente, moléculas o iones pueden intercalarse entre las láminas de OG, contribuyendo de esta forma al incremento de la distancia interplanar.^{97, 98,99}

Figura 8. Modelos estructurales del grafito y óxido de grafito



Fuente: GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. [Tesis de Pregrado]. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander, 2012.

Dependiendo de las condiciones del proceso oxidativo es factible que cierta fracción de las capas del óxido de grafito se desprendan y queden libres en la mezcla de la reacción. Este proceso se conoce como exfoliación oxidativa. El empleo de ultrasonido en dispersiones acuosas de óxido de grafito también promueve la separación de las láminas de manera muy eficiente y permite obtener dispersiones más estables de óxido de grafeno.^{100, 101}

⁹⁷ MARCANO, Daniela, et al. Op cit.

⁹⁸ WANG, Guoxiu, et al. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. [En línea]. J. Phys. Chem. University of Wollongong: Australia, 2008, 112, pp 8192–8195. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp710931h>

⁹⁹ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

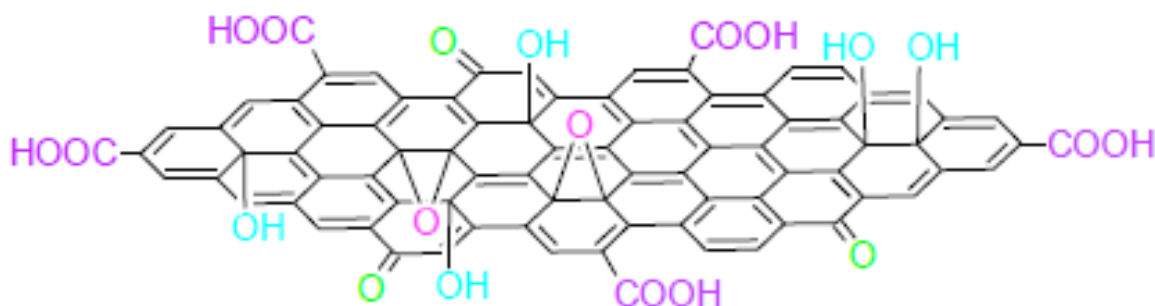
¹⁰⁰ WANG, Guoxiu, et al. Op cit.

¹⁰¹ SI, Yongchao & SAMULSKI, Edward. Synthesis of Water Soluble Graphene. [En línea]. ACS, Nano Letters. University of North Carolina at Chapel Hill: Chapel Hill, North Carolina, 2008, 8 (6), pp 1679-1682. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl080604h>

El óxido de grafeno es un material hidrofílico y forma dispersiones estables en solventes polares como agua, etanol, THF, DMF, etc. Basados en estudios de carga superficial, la estabilización de las dispersiones coloidales de OG también se atribuye a la repulsión electrostática entre sus láminas.¹⁰²

Algunos modelos estructurales del óxido de grafeno sugieren que los grupos $-OH$ y $-O-$ se encuentran sobre los planos basales de la red de carbono, mientras que los grupos $-COOH$ y $C=O$ se ubican en la periferia.^{103, 104}

Figura 9. Modelo estructural del óxido de grafeno



Fuente: GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. [Tesis de Pregrado]. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander, 2012.

2.6 APLICACIONES DEL GRAFENO Y SUS DERIVADOS¹⁰⁵

Las excepcionales propiedades eléctricas del grafeno tienen promisorias aplicaciones en el desarrollo de dispositivos electrónicos tales como transistores balísticos, baterías, supercapacitores, emisores

¹⁰² GENG, Yan, WANG, Shu Jun & KIM, Jang Kyo. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. [En línea]. Volumen 336. Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science, 15 August 2009, 336, pp 592–598. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979709004147>

¹⁰³ SI, Yongchao & SAMULSKI, Edward. Op cit.

¹⁰⁴ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

¹⁰⁵ Ibid.

de campo, componentes de circuitos integrados y electrodos transparentes.

Además de la alta movilidad de electrones (o huecos) en el grafeno, este material también presenta un bajo nivel de *ruido Johnson*, lo que le permite ser utilizado como canal en un transistor de efecto de campo (FET).

La combinación de su excelente conductividad eléctrica y bajo ruido hacen del grafeno un excelente candidato para la fabricación de sensores moleculares. Toda su superficie se encuentra expuesta a los alrededores debido a su estructura 2D, por lo que es muy eficiente para detectar moléculas adsorbidas.

La alta conductividad eléctrica y elevada transparencia óptica también promueven al grafeno en el diseño de electrodos transparentes, requeridos para la construcción de pantallas táctiles, displays de cristales líquidos, celdas orgánicas fotovoltaicas y diodos orgánicos emisores de luz.¹⁰⁶

Recientemente, se ha comprobado que los materiales compuestos a base de poliestireno-grafeno presentan una extraordinaria conductividad eléctrica a temperatura ambiente. Un composite con un 1% de grafeno en volumen, le confiere al material una conductividad de ~ 0.1 S/m.¹⁶ Esto ha permitido el desarrollo de una nueva clase de materiales compuestos con propiedades y funcionalidades mejoradas.¹⁰⁷

¹⁰⁶ CHOI, Wonbong, et al. Op cit.

¹⁰⁷ WANG, Guoxiu, et al. Op cit.

Otra de las aplicaciones promisorias del grafeno involucra el uso de nanoribbons de grafeno (GNRs). Cortando una capa de grafeno en una tira larga pueden obtenerse materiales semiconductores donde la banda prohibida puede sintonizarse por el ancho de la cinta.^{108, 109}

En la industria del petróleo el grafeno ha sido estudiado para su aplicación en varios campos. Entre ellos los fluidos de perforación, para mejorar sus diferentes propiedades tales como reología y filtrado, también ha sido estudiado como lubricante, en procesos de desalado del crudo, como aditivo en cementos y aun como estabilizador de emulsiones.¹¹⁰

En este trabajo se realiza una recopilación literaria de las investigaciones llevadas a cabo hasta el momento sobre la aplicación del grafeno y sus derivados específicamente en los fluidos de perforación.

2.6.1 Análisis de la aplicación del grafeno y sus derivados en las propiedades reológicas de los fluidos de perforación. Durante los últimos años se han llevado a cabo diferentes trabajos de investigación que han incluido la realización de pruebas de laboratorio con el fin de conocer el efecto que tiene la nanotecnología o el uso de nanopartículas como aditivos en los fluidos de perforación tanto base agua como base aceite. Tales efectos se han observado evaluando las propiedades de los fluidos de perforación, mayormente las reológicas y el volumen de filtrado.¹¹¹

Dichos estudios han incluido diferentes materiales a escala nano tales como sílice, óxido férrico, óxido de cobre, óxido de zinc, óxido de grafeno, entre otros. Sin

¹⁰⁸ HAMILTON, Christopher & BARRON, Andrew. Op cit.

¹⁰⁹ GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Op cit.

¹¹⁰ NEUBERGER, Neil, ADIDHARMA, Hertanto. & FAN, Maohong. Op cit.

¹¹¹ RAFATI, Roozbeh, et al. Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: A review of recent advances. [En línea]. Volumen 161. Journal of Petroleum Science and Engineering. February 2018. pp.61-76. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092041051730949X>

embargo, en este documento se hará énfasis en aquellos trabajos donde se ha utilizado el grafeno y/o sus derivados como aditivo en los fluidos de perforación.

Kosynkin, Ceriotti, Wilson, Lomeda, Scorsone, Patel, Friedheim, y Tour,¹¹² en el año 2011 fueron los primeros en utilizar óxido de grafeno en solución acuosa como aditivo controlador de filtrado en un fluido de perforación base agua en concentraciones tan bajas como 0.2 % en peso junto con goma xantana. Realizaron pruebas en la filtroprensa API y sus resultados mostraron que una combinación de dos tipos de óxido de grafeno exhibió resultados positivos, teniendo en promedio una pérdida de 6.1 mL a 30 minutos, y una torta de aproximadamente 20 micrómetros de espesor. Estos resultados son prometedores al compararlos con los resultados obtenidos utilizando aditivos estándar utilizados actualmente en la industria del petróleo como arcillas y polímeros, los cuales presentaron una pérdida promedio de 7.2 mL y una torta de 280 micrómetros de espesor.

Nasser, Jesil, Mohiuddin, Ruqeshi, Devi, y Mohataram,¹¹³ en el año 2013 evaluaron las propiedades reológicas y de filtrado de un fluido de perforación base agua con nanopartículas a base de carbono (grafito), cuya composición era: bentonita (69%), barita (19%), almidón (9%) y nanopartículas (3%) y las compararon con las de un fluido base sin nanopartículas (bentonita 70%, barita 20% y almidón 10%). Mostraron que la adición de dichas nanopartículas con un tamaño de 40 nm incrementó la viscosidad del fluido al tomar medidas a diferentes temperaturas, y disminuyó el volumen de filtrado. Concluyeron que, la adición de nanopartículas al fluido proporciona un mejor mantenimiento de sus propiedades reológicas a alta presión y alta temperatura (HPHT), y a su vez disminuye las pérdidas de filtrado.

¹¹² KOSYNKIN, Dmitry, et al. Op cit.

¹¹³ NASSER, Jamal, et al. Experimental Investigation of Drilling Fluid Performance as Nanoparticles. [En línea]. World Journal of Nano Science and Engineering, Sultan Qaboos University: Al khoudh, Oman, 2013. 03(03), pp.57-61. Disponible en: <https://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=36673>

Hoelscher, Young, Friedheim, y De Stefano,¹¹⁴ en el año 2013 realizaron una revisión acerca de las aplicaciones de la nanotecnología en varias propiedades de los fluidos de perforación, tales como estabilización de arcillas (shales), tolerancia a altas temperaturas y modificación de la viscosidad, entre otras. A su vez muestran el efecto que tiene la adición del óxido de grafeno sobre las propiedades reológicas de un fluido de perforación compuesto de barita y bentonita, obteniendo mejoras notorias al agregar desde 2 lb/bbl de óxido de grafeno. Con respecto a las pérdidas de filtrado, realizaron pruebas añadiendo OG a un fluido de perforación base agua luego de ser calentado por 16 horas a 150°F, destacan que 1 lb/bbl de óxido de grafeno es tan efectiva como 5 lb/bbl de un gel comercial.

Taha y Lee,¹¹⁵ en el año 2015 examinaron el uso de grafeno en fluidos de perforación base agua aplicándolo en una prueba de campo y sus observaciones demuestran un incremento en las propiedades reológicas de los fluidos. Utilizaron diferentes concentraciones de grafeno en un fluido de perforación base agua con una densidad de 10 lpb (libras por barril). Obtuvieron una reducción en pérdidas de filtrado API de hasta 30%, y a su vez encontraron que el grafeno mejoró la lubricidad del fluido de perforación, siendo posible aumentar la vida útil de la broca.

Ismail, Aftab, Ibupoto y Zolkifile,¹¹⁶ en el año 2016 evaluaron los efectos que tiene la adición de nanopartículas a base de carbono (21nm) en las propiedades reológicas de un fluido de perforación base agua a condiciones estándar y en el volumen de filtrado API (100 Psi y temperatura ambiente). Agregaron las nanopartículas en concentraciones desde 0.001 lb/bbl hasta 0.1 lb/bbl, obteniendo una tendencia al alza de la viscosidad plástica y el yield point al agregar

¹¹⁴ HOELSCHER, Katherine Price, et al. Op cit.

¹¹⁵ TAHA, Norasazly Mohd, & LEE, Sean. Nano Graphene Application Improving Drilling Fluids Performance. International Petroleum Technology Conference. [En línea]. Doha, Qatar, December 6- 9, 2015. Disponible en: <https://www.onepetro.org/conference-paper/IPTC-18539-MS>

¹¹⁶ ISMAIL, Abdul Razak, et al. The novel approach for the enhancement of rheological properties of water-based drilling fluids by using multi-walled carbon nanotube, nanosilica and glass beads.[En línea]. Volumen 139. Journal Of Petroleum Science And Engineering. 2016. 139, 264-275. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516300365#!>

concentraciones superiores a 0.01 lb/bbl. El esfuerzo de gel a 10 segundos fue también incrementado al agregar desde 0.001 lb/bbl. A su vez obtuvieron una menor pérdida de filtrado al agregar las nanopartículas y la torta resultó con una apariencia delgada y una superficie suave, debido a que las nanopartículas tienen una buena capacidad de resistencia y dispersión.

Ho, Yusup, Soon y Arpin, ¹¹⁷ en el año 2016 llevaron a cabo una investigación experimental para determinar los efectos en las propiedades reológicas de un fluido de perforación base aceite hidrogenado al agregarse nanopartículas de grafeno. Las propiedades reológicas que estudiaron fueron la viscosidad y los esfuerzos de corte. Utilizaron concentraciones de grafeno en el fluido expresadas en ppm de 25, 50 y 100. Obtuvieron de su análisis que el fluido con grafeno presentaba un aumento en la viscosidad comparado con el fluido sin el grafeno, a mayor cantidad de nanopartículas, mayor viscosidad. Dichos aumentos fueron del 16% para 25 ppm y del 39% y 50% para concentraciones de 50 ppm y 100 ppm en el fluido respectivamente, con un mínimo incremento en volumen. A su vez, el comportamiento del fluido de perforación se asemejó más al de un fluido plástico de Bingham.

Madkour, Fadl, Dardir y Mekewi, ¹¹⁸ en el año 2016 diseñaron y evaluaron bio-nanocompositos de nanotubos de carbono en multicapas (MWCNT) con ácido poliláctico (PLA) y nanopartículas de grafeno con el mismo ácido en un fluido de perforación base aceite, con el fin de obtener un aditivo biodegradable y que a su vez presentase una mejora en las propiedades reológicas del fluido tales como viscosidad aparente, viscosidad plástica, y el yield point. Al comparar dichos aditivos con un viscosificante comercial, encontraron que ambos presentan un incremento en las propiedades reológicas ya mencionadas. Los fluidos de

¹¹⁷ HO, Chai Yee, et al. Op cit.

¹¹⁸ MADKOUR, Tarek, et al. High performance nature of biodegradable polymeric nanocomposites for oil-well drilling fluids.[En línea]. Volumen 25. Egyptian Journal Of Petroleum. June 2016. (2), 281-291. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062115300301#!>

perforación preparados seguían el comportamiento del modelo reológico de Herschel-Buckley.

Aftab, Ismail e Ibupoto,¹¹⁹ en el año 2017 prepararon cinco tipos de fluidos de perforación base agua y cloruro de potasio (KCl) con diferentes nano partículas, entre ellas nano sílice, nano plaquetas de grafeno y nanotubos de carbono en multicapas con el fin de evaluar su efecto en el hinchamiento de arcillas y el comportamiento de las propiedades reológicas, al compararse con fluidos de perforación base agua sin dichos aditivos, únicamente con KCl y/o polímeros.

Prepararon cinco plugs de arcilla para evaluar su hinchamiento a través de un medidor de hinchamiento linear (LSM) y obtuvieron que la adición de 0.1 lpb de nano plaquetas de grafeno en un sistema de fluido de perforación base agua y cloruro de potasio, permitió únicamente un aumento del 10% en el cambio de volumen de la arcilla, mientras que en los sistemas de fluido a base de KCl únicamente y KCl y polímeros, el incremento fue del 30% y el 24% respectivamente, concluyendo que la adición de pequeñas cantidades de KCl y nano partículas de grafeno al fluido puede presentar una mejora en cuanto a la inhibición del hinchamiento de arcillas comparado con un fluido que contiene altas concentraciones de KCl y poliacrilamida parcialmente hidrolizada (PHPA). A su vez las propiedades como filtrado API y HPHT, así como la viscosidad plástica (VP) y el yield point (YP) fueron mejoradas al agregar nano láminas de grafeno.

Como se ha mencionado, el uso del grafeno y nanopartículas derivadas promete ser una alternativa ante los desafíos enfrentados por la industria en el área de perforación, donde se requiere cada vez de aditivos que cumplan diferentes funciones y soporten las altas condiciones de presión y temperatura.

¹¹⁹ AFTAB, ISMAIL, Abdul Razak & IBUPOTO, Zafar Hussain. Op cit.

Sin embargo, una de las limitantes para la aplicación en masa del grafeno o sus derivados como aditivos en los fluidos de perforación es su producción a escala industrial, debido a que su obtención hasta la fecha es un proceso costoso y complejo. Se espera que futuras investigaciones permitan sintetizar dicho material a gran escala y de forma económica, siendo posible llevar a cabo más pruebas a nivel de campo que proporcionen una mayor información sobre los efectos que tiene el OG y las nanopartículas en general sobre las propiedades del fluido de perforación y, por lo tanto, sobre el éxito de un proyecto de perforación. En la *tabla 2* se resumen las aplicaciones mencionadas anteriormente del grafeno y sus derivados en los fluidos de perforación.

Tabla 2. Resumen de aplicaciones del grafeno y sus derivados en los fluidos de perforación.

AUTORES	AÑO	DESCRIPCIÓN
KOSYKIN, et al. (MI Swaco)	2011	Pioneros en la aplicación de OG como controlador de filtrado en un fluido base agua. Resultados positivos y promisorios a condiciones de alta temperatura.
NASSER, Jamal, et al.	2013	Nanopartículas a base de carbono (grafito) mejoraron propiedades reológicas y disminuyeron el volumen de filtrado en un fluido base agua, a diferentes temperaturas.
HOELSCHER, Katherine Price, et al.	2013	Mostraron que el OG incrementa las propiedades reológicas de un fluido base agua, con bentonita y barita a 120°F. Mejora propiedades de filtrado a 150°F.
TAHA, Noraszly Mohd, & LEE, Sean. (Scomi Group)	2015	Realizaron pruebas de campo HPHT utilizando el grafeno como lubricante el cual impidió el desgaste de la broca, y a su vez disminuyó las pérdidas de filtrado.
ISMAIL, Abdul Razak, et al.	2016	Pequeñas concentraciones de nanopartículas a base de carbono mejoraron la viscosidad plástica y el yield point en un fluido de perforación base agua. A su vez mejoraron las propiedades de filtrado.
HO, Chai Yee, et al.	2016	Nanopartículas de grafeno aumentaron las propiedades reológicas en fluido base aceite.
MADKOUR, Tarek, et al.	2016	Desarrollaron bio-nanocompositos con grafeno y nanotubos de carbono en multicapas (MWCNT) y ácido poliláctico, que mejoraron las propiedades reológicas de un fluido base aceite y eran amigables con el medio ambiente.
ISMAIL, Abdul Razak & IBUPOTO, Zafar Hussain	2017	La adición de pequeñas cantidades de grafeno junto con KCL permitió un mínimo hinchamiento de arcillas al utilizar plugs compuestos por dicho material.

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestra un análisis previo a la realización de pruebas de laboratorio, es muy importante tener un buen diseño experimental pues éste permite ahorrar tiempo considerable en el laboratorio. Se usó el programa *Statgraphics CenturionTM* con el fin de desarrollar un análisis estadístico correcto basado en el método ANOVA unidimensional.

El diseño experimental es una técnica estadística que tiene como finalidad la identificación y cuantificación del efecto de algunas variables independientes sobre las variables dependientes y establecer la posible relación causa-efecto. En el presente trabajo, el objetivo fue mejorar la viscosidad a un fluido de perforación mediante el uso de óxido de grafeno, así que, la variable independiente fue concentración de óxido de grafeno y dentro de las dependientes está por ejemplo la viscosidad plástica.

3.1. IDENTIFICACIÓN DE VARIABLES

Es importante establecer qué variables se pueden variar en función del objetivo a conseguir, por eso, se establecen las variables dependientes e independientes en la *tabla 3*.

Tabla 3. Identificación de variables.

Variables	Cantidad	Descripción
Independientes	1	Cantidad en gramos de óxido de grafeno.
Dependientes	7	Densidad, Vp, Va, Filtrado API, Torta, pH.
Criterio de comparación	3	Bentonita como viscosificante, goma xantana como extendedor de bentonita, PAC-L como controlador de filtrado.

Se trabajó un modelo ANOVA unidimensional, por lo tanto, sólo hubo una variable independiente que es la concentración de óxido de grafeno. Como variables dependientes estuvieron las propiedades que han de variar en función de la cantidad de óxido de grafeno adicionado y finalmente como criterios de comparación se usó la bentonita y un controlador de filtrado comercial. A partir de los resultados obtenidos en el laboratorio se estableció qué tan eficiente es el óxido de grafeno respecto a los aditivos mencionados y qué tan viable es comercialmente hablando.

Es importante aclarar que a pesar de que variables como densidad y filtrado API no eran las variables más importantes de este trabajo, es decir, no se buscó mejorar estas propiedades, sí deben ser medidas con el fin de establecer si se mejora la propiedad deseada (viscosidad) sin afectar las demás.

3.2. SELECCIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Se escogió un modelo estadístico unifactorial ya que se cuenta con sólo una variable independiente (concentración de óxido de grafeno), dicha variable recibe el nombre de factor, los valores que tomará este factor se llaman niveles.

En el modelo, por cuestiones de disponibilidad del laboratorio, sólo se hizo una réplica, esto con el fin de establecer la variabilidad de las respuestas y, por tanto, ver la precisión de los medidores.

El análisis de varianza utilizado fue ANOVA con un factor, éste expresado matemáticamente es:

$$y_{ij} = \mu + \tau_j + \epsilon_{ij} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde:

y_{ij} = Valor de respuesta.

i = Número de tratamientos.

j = Número de réplicas.

μ = Medio global de las poblaciones combinadas.

τ_j = Efecto diferencial del tratamiento.

ϵ_{ij} = Error experimental aleatorio.

El modelo ANOVA descompone la variabilidad total de la variable dependiente en componentes independientes que se pueden atribuir a diferentes causas. El diseño experimental con este modelo permite obtener un modelo matemático entre las variables y la descomposición de la varianza a utilizar.

3.3. DISEÑO DE PRUEBAS

Con el fin de cumplir a cabalidad cada objetivo de este proyecto, y de aprovechar al máximo la disponibilidad del laboratorio, se realizó un diseño de todas las pruebas que se harían en el laboratorio.

3.3.1 Pruebas de compatibilidad. Se realizaron pruebas de compatibilidad con el fin de determinar que entre aditivos comerciales de fluidos de perforación y el nuevo aditivo a usar (óxido de grafeno), no se presentaran reacciones o precipitados. Dichas pruebas se hicieron en distintos intervalos de tiempo: justo después de agitar, dos horas después de haber dejado las muestras listas, 1, 2, 3, 7, 15 y 30 días después de la medición inicial y fueron una sugerencia de el director de esta tesis y de un docente del área de lodos de la escuela de ingeniería de petróleos de la universidad industrial de Santander. Aunque no existe una norma que establezca el procedimiento para la realización de pruebas de compatibilidad de aditivos en fluidos de perforación, los autores siguieron las

metologías utilizadas en trabajos anteriores^{120,121} y en especial la metodología empleada por Ariza, et al¹²², en el artículo “Evaluación de un tratamiento químico para el control de parafinas del crudo campo colorado”. En ellas se hizo una revisión visual para establecer:

- Color.
- Presencia de espuma o burbujas.
- Precipitado.
- Separación de la mezcla
- Cualquier otra observación.

El resultado esperado en esta prueba era que la mezcla entre cada aditivo y el óxido de grafeno, no provocara reacciones químicas y, que sus propiedades no cambiaran con el tiempo.

Las pruebas se realizaron añadiendo agua, óxido de grafeno y determinada cantidad de un aditivo específico dentro de una botella. Para establecer la cantidad de gramos a añadir en cada botella, se disminuyó en 3,5 veces la cantidad utilizada en el laboratorio. Por ejemplo: 1 bbl equivalente corresponde a 350 ml, entonces se añadieron 100 ml de agua. Se procedió de manera idéntica con todos los aditivos. En la *Tabla 4* se presentan los aditivos utilizados y la cantidad de sustancia de cada uno.

¹²⁰ MANCILLA POLANCO, Adel Alberto, y QUIROGA BERDUGO, Camilo Andrés. Estudio de la factibilidad del uso de pulpa de café como aditivo en lodos de perforación. [tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga, Colombia, 2012

¹²¹ BAUTISTA CUADROS, Fernando, & FLÓREZ BARRETO, Elkin Dario. Op cit.

¹²² OCHOA LARA, Ismael Orlando, et al. Evaluación de un tratamiento químico para el control de parafinas del crudo campo Colorado.[En línea]. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería de Petróleos y Escuela de Química, 2011. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/rion/v24n2/v24n2a08.pdf>

Tabla 4. Lista de aditivos usados en las pruebas de compatibilidad.

MUESTRA	TIEMPO DE AGITACIÓN (MIN)	CANTIDAD OG (G)	CANTIDAD ADITIVO (G)
OG en agua	3.000	0.114	0.000
OG+Bentonita	3.000	0.114	7.142
OG+Carbonato de calcio	3.000	0.114	1.300
OG+ Soda cáustica	3.000	0.114	0.143
OG+ PAC-L	3.000	0.114	0.143
OG+Goma xantana	3.000	0,114	0,114

Para llevar el control de compatibilidad durante distintos rangos de tiempo se utilizó el formato presentado en la *tabla 5*.

Tabla 5. Formato para registro de las pruebas de compatibilidad.

COMPOSICIÓN MUESTRA			CANTIDAD OG(G)	CANTIDAD ADITIVO (G)
OG+ Aditivo específico				
Fecha		pH	Observaciones	
Día	Mes			
			1	Color
			2	Presencia de espuma o burbujas
			3	Presencia de precipitado
Observación inicial			4	Otras observaciones
			1	Color
			2	Presencia de espuma o burbujas
			3	Presencia de precipitado
Observación día 1			4	Otras observaciones
			1	Color
			2	Presencia de espuma o burbujas
			3	Presencia de precipitado
Observación día 3			4	Otras observaciones
			1	Color
			2	Presencia de espuma o burbujas
			3	Presencia de precipitado
Observación día 7			4	Otras observaciones
			1	Color
			2	Presencia de espuma o burbujas
			3	Presencia de precipitado
Observación día 15.			4	Otras observaciones
			1	Color
			2	Presencia de espuma o burbujas
			3	Presencia de precipitado
Observación día 30.			4	Otras observaciones
Referencia de muestra				

3.3.2 Pruebas preliminares. Con el objetivo de evaluar si el grafeno podía modificar positivamente la reología de un fluido de perforación, se propuso un fluido base agua compuesto únicamente de bentonita, con una cantidad suficiente para añadir viscosidad significativamente. Posteriormente, se preparó un fluido idéntico al anterior, pero también se añadieron nanopartículas de óxido de grafeno, para evaluar cómo éste podía cambiar las propiedades reológicas. Las formulaciones utilizadas se muestran en la *Tabla 6*.

Tabla 6. Formulación de fluidos utilizados para las pruebas preliminares.

FLUIDO DE PERFORACIÓN NO	BENTONITA [LB/BBL]	OG [LB/BBL]
No. 1	25.0	0.0
No. 2	25.0	0.2
No. 3	25.0	0.4

El formato para registrar reología en las pruebas preliminares se muestra a continuación.

Tabla 7. Formato para registro de la reología en las pruebas preliminares.

REOLOGÍA EN PRUEBAS PRELIMINARES												
Fluido No.	Ø600	Ø300	Ø200	Ø100	Ø6	Ø3	Vp (Cp)	Va (Cp)	Yp	Gel (lb/100 ft ²)		Densidad (lpg)
									(lb/100 ft ²)	10 s.	10 min	
1												
2												
3												

Así mismo, se realizaron pruebas de filtrado API y se hizo un análisis a la torta, esto con el fin de establecer si al mejorar las propiedades reológicas, el óxido de grafeno no tendría efectos negativos en otras propiedades del fluido. El formato para registrar las propiedades de filtrado se encuentra en la *Tabla 8*.

Tabla 8. Formato para registro del filtrado en las pruebas preliminares.

Fluido de perforación	Filtrado API [ml]	ANÁLISIS TORTA		
	30 Min.	Consistencia	Plasticidad	espesor (In)
No. 1				
No. 2				
No. 3				

3.3.3 Comprobación del Efecto del pH. Con el fin de comprobar el efecto del pH tenía algún efecto sobre las propiedades del fluido de perforación con el óxido de grafeno, se propuso una prueba donde se anotarán los cambios en la viscosidad y filtrado debidos a la variación el pH.

Debido a la acidez del nanofluido de óxido de grafeno, agregarlo a un fluido de perforación base agua-bentonita deriva en una caída de pH de dicho fluido, por lo que mediante esta prueba se buscó evaluar qué cambios presentaban las propiedades reológicas y de filtrado del fluido de perforación con las variaciones de pH producidas.

El formato para la formulación de los fluidos de perforación usados en la prueba del efecto del pH se muestra en la *tabla 9*; el formato para anotar los cambios en las propiedades reológicas se muestra en la *tabla 10* y el formato para anotar los cambios en las propiedades de filtrado se muestra en la *tabla 11*.

Tabla 9. Formato para la formulación de fluidos de perforación usados en la prueba del pH

FLUIDO DE PERFORACIÓN	BENTONITA (LB/BBL)	OG (LB/BBL)	PH
Base			
Base + OG			
Base + OG			
Base + OG			

Tabla 10. Formato para reología de fluidos de perforación usados en la prueba del pH.

Fluido	Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	Ø600	Ø300	Ø200	Ø100	Ø6	Ø3	Vp (Cp)	Va (Cp)	YP (Lb/100ft ²)	Gel (Lb/ 100 ft ²)		pH
												10 s.	10	
													min	

Tabla 11. Formato para propiedades de filtrado de los fluidos de perforación usados en la prueba del pH.

Fluido de perforación	Bentonita (Lb/Bbl)	OG (Lb/Bbl)	Filtrado API (MI)	pH
			30 min	

3.3.4 Prueba de Rendimiento. El objetivo de esta prueba fue evaluar el comportamiento del óxido de grafeno como extendedor de bentonita y, compararlo con un extendedor comercial llamado goma xantana. El formato de las curva de rendimiento para la bentonita se muestra en la *tabla 12*, Para la bentonita con adiciones de goma xantana en la *tabla 13* y para la bentonita con adiciones de óxido de grafeno en la *tabla 14*. Dichas curvas gráficamente son una representación de viscosidad aparente vs concentración de aditivos (lb/bbl). Las concentraciones agregadas en cada paso muestran en las *tablas 12, 13 y 14* según sea el caso.

Tabla 12. Formato para elaboración de la curva de rendimiento de la bentonita nacional.

RENDIMIENTO BENTONITA				
Bent. (lb/bbl)	Ø600 (1)	Ø600 (2)	Ø600 (Media)	VA(Cp)
3				
6				
9				
12				
15				
18				
21				
24				
27				
30				
33				

Tabla 13. Formato para elaboración de la curva de rendimiento de la bentonita nacional adicionando goma xantana.

RENDIMIENTO BENTONITA + GOMA XANTANA						
Bent. (lb/bbl)	GX (lb/bbl)	Bent. +GX (lb/bbl)	Ø600 (1)	Ø600 (2)	Ø600 (Media)	VA(Cp)
3.0	0.1	3.1				
6.0	0.2	6.2				
9.0	0.3	9.3				
12.0	0.4	12.4				
15.0	0.5	15.5				
18.0	0.6	18.6				
21.0	0.7	21.7				
24.0	0.8	24.8				
27.0	0.9	27.9				

Tabla 14. Formato para elaboración de la curva de rendimiento de la bentonita nacional adicionando óxido de grafeno.

RENDIMIENTO BENTONITA + ÓXIDO DE GRAFENO @ pH=()							
Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	Bentonita + OG (lb/bbl)	NaOH Acumulado (lb/bbl)	Ø600 (1)	Ø600 (2)	Ø600 (Media)	Va (cP)
3.0	0.1	3.1					
6.0	0.2	6.2					
9.0	0.3	9.3					
12.0	0.4	12.4					
15.0	0.5	15.5					
18.0	0.6	18.6					
21.0	0.7	21.7					
24.0	0.8	24.8					

3.3.5 Comparación del óxido de grafeno con el PAC-L™. Aunque el objetivo principal de este proyecto no era evaluar la efectividad del óxido de grafeno como controlador de filtrado, los valores obtenidos para este ensayo en las pruebas preliminares mostraron que podía ser un buen aditivo en este sentido, dado que obtuvo resultados similares a los del PAC-L™, que es un controlador de filtrado comercial. Por esa razón se propuso hacer una comparación rigurosa entre el óxido de grafeno y el PAC-L™, con el objetivo de ver qué tanto favorece cada aditivo al filtrado y reología utilizando las mismas concentraciones.

En la *tabla 15* se muestra el formato para la formulación de los fluidos de perforación que se prepararon.

Tabla 15. Formato para la formulación de fluidos de perforación para comparar el PAC-L™ con el óxido de grafeno.

Tipo de fluido	Bentonita (Lb/Bbl)	OG (Lb/Bbl)	PAC-L (Lb/Bbl)
Base			
Base + OG			
Base + Pac-L			

En las *tablas 16 y 17* se muestran los formatos para la toma de datos de filtrado y reología en la comparación del óxido de grafeno con el PAC-L™ como aditivos de fluidos de perforación.

Tabla 16. Formato prueba de filtrado para comparación entre óxido de grafeno y PAC-L™.

Fluido De Perforación	Bentonita (Lb/Bbl)	Otro (Lb/Bbl)	Filtrado Api						Análisis Cake		
			5 MIN.	10 MIN.	15 MIN.	20 MIN.	25 MIN.	30 MIN.	CONSISTENCIA	PLASTICIDAD	ESPESOR (IN)

Tabla 17. Formato reología para comparación de óxido de grafeno y PAC-LTM.

Fluido De Perforación	Bentonita (Lb/Bbl)	Otro (Lb/Bbl)	Ø600	Ø300	Vp (Cp)	Va (Cp)	Yp	Gel	pH	Densidad(Lpg)
								10 seg		

3.3.6 Pruebas de envejecimiento. Pruebas realizadas durante dos días consecutivos con el fin de evaluar los cambios que se presentan en las propiedades de los fluidos con el tiempo. Para eso, se utilizaron 3 lodos cuya formulación debía ser obtenida con el software STATGRAPHICS Centurion™. El formato para la formulación de cada fluido de perforación se muestra en la *tabla 18*.

Tabla 18. Formulación de fluidos de perforación para pruebas de envejecimiento.

Fluido de Perforación No	Bentonita (Lb/Bbl)	OG (Lb/Bbl)	NaOH (Lb/Bbl)	Goma Xantana (Lb/Bbl)
1				
2				
3				

Los formatos utilizados para las pruebas de envejecimiento de reología y filtrado se muestran en las *Tablas 19 y 20*.

Tabla 19. Formato para registrar pruebas de envejecimiento: reología.

Fluido#	Medida #	Ø600	Ø300	Ø200	Ø100	Ø6	Ø3	Vp (Cp)	Va (Cp)	Yp (Lb/100 Ft ²)	Geles		pH	Densidad(Lpg)
											10 Seg	10 Min		
1	1													
	2													
	Promedio													
2	1													
	2													
	Promedio													
3	1													
	2													
	Promedio													
Día #														

Tabla 20. Formato para registrar pruebas de envejecimiento: filtrado.

Fluido #	Filtrado API [MI]						Análisis Cake		
	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Consistencia	Plasticidad	Espesor (ln)
1									
2									
3									
Día #									

4. APLICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO EN UN FLUIDO DE PERFORACIÓN BASE AGUA-BENTONITA

4.1. OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO MEDIANTE EL MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO

El óxido de grafeno utilizado en el presente trabajo se sintetizó en el Laboratorio de Espectrometría Atómica y Molecular (LEAM) de la Sede UIS Guatiguará. La síntesis se llevó a cabo utilizando el método de Hummers modificado, a un tiempo de oxidación de 12 horas.

Se consiguió sintetizar aproximadamente 1 litro de solución de óxido de grafeno a una concentración de 10.400 ppm, lo cual indica que se obtuvieron 10.4 gramos de óxido de grafeno en total para el desarrollo de las pruebas.

A continuación, se explica el procedimiento del método utilizado, tomado y modificado del trabajo “Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido”.¹²³

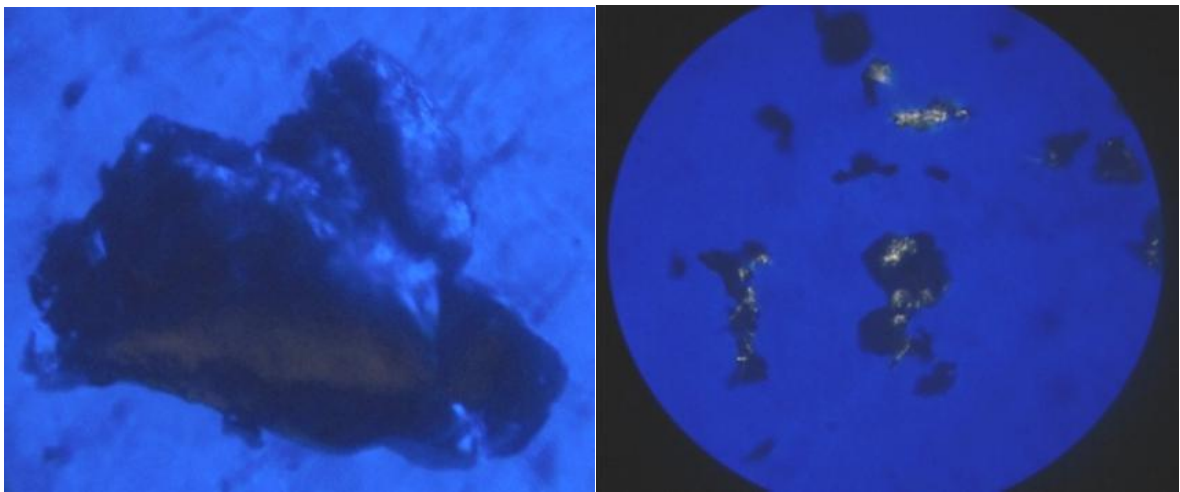
4.1.1 Exfoliación Pre-oxidativa. Para la obtención del OG se partió de 1 g de grafito previamente tamizado (<38 μm), el cual se sometió a un proceso de exfoliación en fase líquida mediante una mezcla de 10 mL de ácido fórmico (98% de pureza) y 10 mL ácido fosfórico (85 % de pureza). A continuación, la mezcla se sometió a un baño de ultrasonido (BRANSON, modelo 1510) durante 2 horas. Posteriormente la mezcla se filtró al vacío y los cristales de grafito se lavaron

¹²³ RIDHA, Syahrir, et al. Graphene nanoplatelets as high-performance filtration control material in water-based drilling fluids.[En línea]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. 352, p.012025. Disponible en: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/352/1/012025/pdf>

hasta obtener un pH neutro. Finalmente, los cristales de grafito exfoliado se secaron en un horno a 100°C durante 5 horas.

En la *Figura 10* se aprecian imágenes microscópicas donde se logra apreciar con cierto detalle la estructura tridimensional y el lustre metálico de los cristales de grafito.

Figura 10. Micrografías de los cristales de grafito (1) antes y (2) después del tratamiento exfoliativo. Magnificación total: 400x.

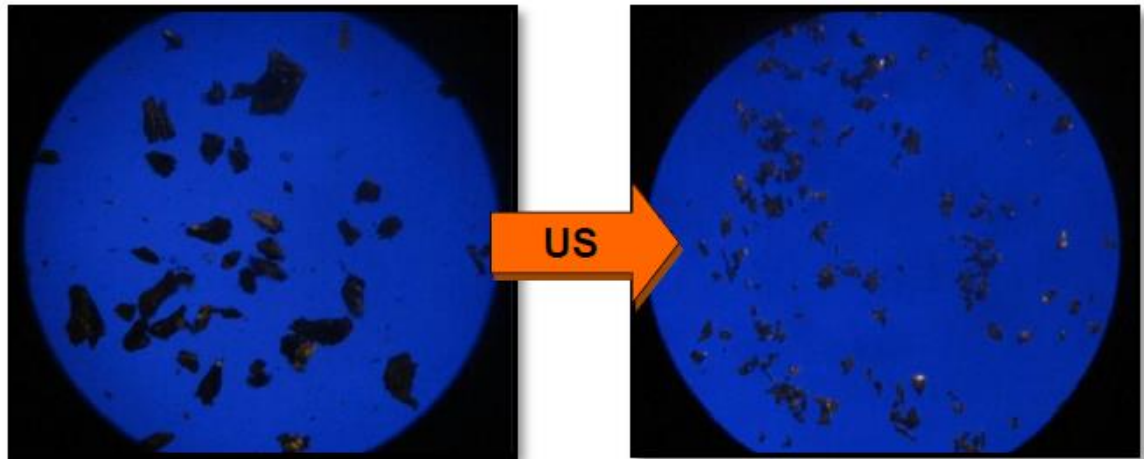


Fuente: GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. [Tesis de Pregrado]. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander, 2012.

A su vez, en la *Figura 11* se logra apreciar como el proceso de exfoliación permite obtener cristales de grafito más pequeños y con una distribución de tamaño más homogénea.¹²⁴

¹²⁴ Ibid.

Figura 11. Micrografías que revelan la reducción de tamaño de los cristales de grafito a través del tratamiento con ultrasonido (US). MT: 100x.



Fuente: GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Síntesis y caracterizaciónx de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. [Tesis de Pregrado]. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander, 2012.

4.1.2 Oxidación en fase líquida del grafito. La oxidación en fase líquida se realizó tomando el grafito exfoliado previamente y se le adicionó 5 mL de ácido fosfórico y 60 mL de ácido sulfúrico (98% de pureza). La mezcla se mantuvo bajo agitación a ~810 rpm. Pasados 10 minutos y a temperatura ambiente se adicionaron lentamente 6 gr de permanganato de potasio, a razón de 0,1 g/min y la temperatura de la mezcla se incrementó manteniéndola en un rango de 55 – 60°C.

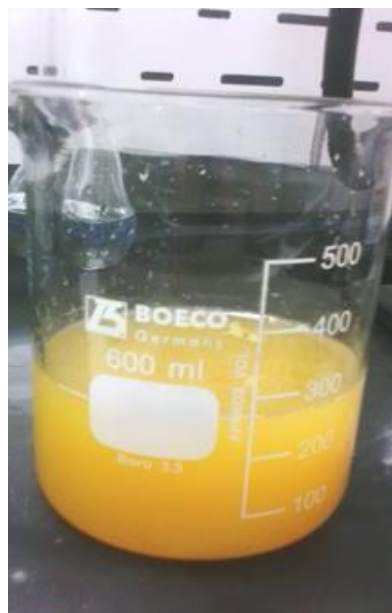
El sistema se mantuvo bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura durante 12 horas (*Ver Figura 12*), Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla se dejó en reposo hasta alcanzar la temperatura ambiente

Figura 12. Oxidación en fase líquida del grafito.



Posteriormente con el fin de reducir las especies oxidantes de la suspensión acuosa se adicionó gota a gota 15mL de peróxido de hidrógeno al 30% bajo agitación continua (~500 rpm)

Figura 13. Reducción del agente oxidante residual.



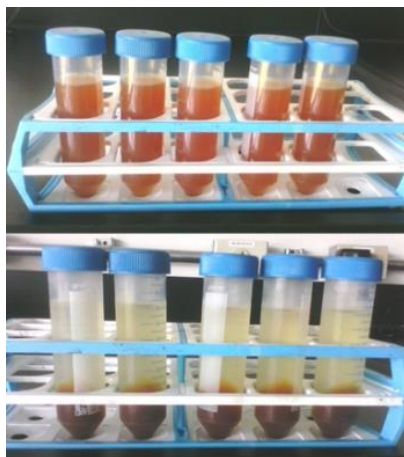
Después del peróxido de hidrogeno, se adicionó lentamente agua fría (~5°C) hasta llevar a un volumen total de 500 mL y se dejó en reposo durante un día para su decantación. Pasado este tiempo, se removió la mayor cantidad del líquido sobrenadante.

Figura 14. Hidrólisis del óxido de grafito.



4.1.3 Purificación del óxido de grafito. Finalmente, la suspensión acuosa con el óxido de grafito se transfirió equitativamente a 6 tubos falcón de 45 mL y se completó este volumen con agua desionizada; luego fueron centrifugados 10 veces consecutivas durante 30 minutos, a 6000 rpm y una temperatura de 5°C. Después de cada centrifugación se desechó el líquido sobrenadante y se adicionó nuevamente agua desionizada hasta completar un volumen de 45 mL. Para este proceso se empleó una centrifuga HERMLE Z326K.

Figura 15. Purificación del óxido de grafito.

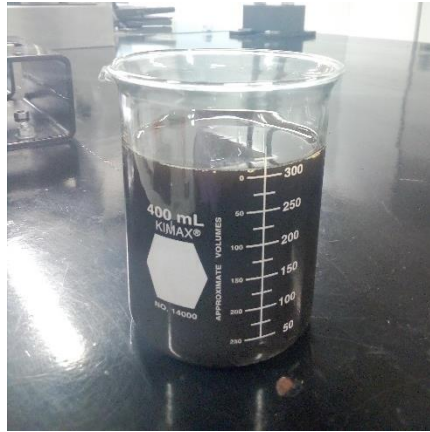


4.1.4 Conversión del óxido de grafito a óxido de grafeno. Para la obtención del óxido de grafeno, el producto obtenido al finalizar las centrifugaciones (óxido de grafito) se transfirió a un vaso de precipitados y se adicionó agua desionizada hasta completar un volumen aproximado de 500 mL. La dispersión acuosa de óxido de grafito fue sonicada en un procesador de ultrasonido (SONICS Vibra-cell, modelo VCX 750). Por 1.5 horas, en periodos de 30 minutos con intervalos de 10 minutos de reposo entre periodos para permitir enfriamiento. Las condiciones empleadas para este procedimiento se encuentran registradas en la *Tabla 21*.

Tabla 21. Condiciones del tratamiento de ultrasonido para la conversión de óxido de grafito a óxido de grafeno.

Parámetro	Valor
Potencia de la sonda	750 Watts
Amplitud	40%
Pulser On/Off	1:1 [s]
Tiempo	90 min
Frecuencia	20 kHz

Figura 16. Muestra de la solución resultante de OG



El procedimiento anterior se realiza cada vez que se va a sintetizar 1 gr de grafito, el cual se convierte posteriormente en OG con un incremento en volumen del 30 al 50 %, por lo tanto, para obtener una cantidad considerable de OG fue necesario repetir el proceso varias veces.

4.2. PRUEBAS DE COMPATIBILIDAD

Debido a que no hay un registro bibliográfico muy extenso sobre el uso del óxido de grafeno en fluidos de perforación, y que el óxido de grafeno fue sintetizado por los autores, se realizaron pruebas de compatibilidad con el objetivo de establecer la interacción entre el aditivo propuesto (óxido de grafeno) y aditivos comerciales como bentonita, carbonato de calcio, PAC-L y goma xantana. Estas pruebas se realizaron siguiendo la metodología usada por Ariza et al¹²⁵ El resultado de estas pruebas se evidencia en las *tablas 21, 22, 23, 24, 25 y 26*, donde se realizaron anotaciones sobre color, presencia de precipitado, pH, presencia de burbujas, entre otras.

¹²⁵ OCHOA LARA, Ismael Orlando, et al. Op cit.

Tabla 22. Observaciones pruebas de compatibilidad para bentonita +OG.

Composición muestra			Cantidad OG(g)	Cantidad aditivo (g)	
OG + Bentonita + 100 mL Agua			0.114	7.142	
Fecha			pH	Observaciones	
Día	Mes	Año			
15	7	2018	8,1	1	Color grisáceo característico de la bentonita.
Observación inicial (dos horas después)				2	No
				3	No
				4	-
15	7	2018	8,3	1	Color grisáceo característico de la bentonita.
Observación día 1				2	No
				3	No
				4	El fluido adquirió viscosidad.
16	7	2018	8,5	1	Color grisáceo ligeramente más oscuro.
Observación día 3				2	No
				3	No
				4	Fluido levemente más viscoso.
18	7	2018	8,6	1	Color idéntico al del día 1.
Observación día 7				2	No
				3	No
				4	-
22	7	2018	8,7	1	Color gris más oscuro que el del día 1.
Observación día 15.				2	No
				3	No
				4	-
30	7	2108	8,1	1	Color
Observación día 30.				2	Presencia de espuma o burbujas
				3	Presencia de precipitado
				4	-
14	4	2018	8,1	1	Color
				2	Presencia de espuma o burbujas
				3	Presencia de precipitado
				4	-
Referencia de muestra				1	

Tabla 23. Observaciones pruebas de compatibilidad para GX + OG.

Composición muestra			Cantidad OG(g)	Cantidad aditivo (g)	
OG+ Goma Xantana + 100 mL de Agua			0.114	0.114	
Fecha			pH	Observaciones	
Día	Mes	Año			
15	7	2018	3	1	Marrón claro
Observación inicial (dos horas después)				2	No
				3	No
				4	-
15	7	2018	3	1	Marrón claro.
Observación día 1				2	De tamaño muy pequeño en la superficie.
				3	No
				4	-
16	7	2018	3	1	Marrón claro
Observación día 3				2	De tamaño muy pequeño en la superficie.
				3	No
				4	-
18	7	2018	3,1	1	Marrón claro
Observación día 7				2	De tamaño muy pequeño en la superficie.
				3	No
				4	La solución es ligeramente viscosa.
22	7	2018	3,1	1	Marrón.
Observación día 15.				2	De tamaño muy pequeño en la superficie.
				3	-
				4	La solución es ligeramente viscosa.
30	7	2108	3,1	1	Marrón oscuro.
Observación día 30.				2	De tamaño muy pequeño en la superficie.
				3	No
				4	La solución es ligeramente viscosa.
14	4	2018	3,2	1	Marrón más oscuro que en el día 15.
				2	De tamaño muy pequeño en la superficie.
				3	No
				4	La solución es ligeramente viscosa.
Referencia de muestra				2	

Tabla 24. Observaciones pruebas de compatibilidad para NaOH +OG.

Composición muestra			Cantidad OG(g)	Cantidad aditivo (g)
OG+ NaOH + 100 mL Agua			0.114	0.143
Fecha		pH	Observaciones	
Día	Mes			
15	7	12, 4	1	Café muy oscuro
			2	No
			3	No
Observación inicial (dos horas después)			4	-
15	7	12, 3	1	Café muy oscuro
			2	No
			3	No
Observación día 1			4	-
16	7	12, 3	1	Negro
			2	No
			3	no
Observación día 3			4	Hasta ese día fue la única muestra en tomar un tono tan oscuro.
18	7	12, 2	1	Negro
			2	No
			3	No
Observación día 7			4	-
22	7	12, 3	1	Negro
			2	No
			3	No
Observación día 15.			4	-
30	7	12, 3	1	Negro
			2	No
			3	No
Observación día 30.			4	-
14	4	12, 3	1	Negro
			2	No
			3	No
			4	Solución con viscosidad idéntica a la del agua.
Referencia de muestra				3

Tabla 25. Observaciones pruebas de compatibilidad para PAC-L +OG.

Composición muestra			Cantidad OG(g)	Cantidad aditivo (g)	
OG+ PAC L + 100 mL de Agua			0.114	0.143	
Fecha		pH	Observaciones		
Día	Mes				Año
15	7	2018	4,2	1	Marrón claro
				2	No
				3	No
Observación inicial (dos horas después)				4	pH levemente mayor que el de la goma xantana y OG.
15	7	2018	4,2	1	Marrón claro
				2	No
				3	No
Observación día 1				4	-
16	7	2018	4,3	1	Marrón claro.
				2	No
				3	No
Observación día 3				4	-
18	7	2018	4,3	1	Marrón levemente oscuro.
				2	No
				3	No
Observación día 7				4	-
22	7	2018	4,3	1	Marrón oscuro
				2	No
				3	No
Observación día 15.				4	-
30	7	2108	4,3	1	Marrón oscuro
				2	No
				3	No
Observación día 30.				4	-
14	4	2018	4,4	1	Marrón oscuro
				2	No
				3	No
				4	La mezcla se conservó homogénea durante los 30 días, la viscosidad es idéntica a la del agua.
Referencia de muestra					4

Tabla 26. Observaciones pruebas de compatibilidad para OG+ agua.

Composición muestra			Cantidad OG(g)	Cantidad aditivo (g)	
OG + 100 ml Agua			0,114	-	
Fecha			pH	Observaciones	
Día	Mes	Año			
15	7	2018	2,8	1	Marrón claro
Observación inicial (dos horas después)				2	No
				3	No
				4	-
15	7	2018	2,8	1	Marrón claro
Observación día 1				2	No
				3	No
				4	-
16	7	2018	2,8	1	Marrón claro
Observación día 3				2	No
				3	No
				4	-
18	7	2018	2,9	1	Marrón
Observación día 7				2	No
				3	No
				4	-
22	7	2018	2,9	1	Marrón oscuro.
Observación día 15.				2	No
				3	No
				4	Solución homogénea.
30	7	2108	2,9	1	Marrón oscuro.
Observación día 30.				2	Leve presencia de burbujas de tamaño muy pequeño.
				3	No
				4	Solución homogénea.
14	4	2018	2,9	1	Marrón oscuro.
				2	Leve presencia de burbujas de tamaño muy pequeño.
				3	No
				4	Solución homogénea.
Referencia de muestra				5	

Tabla 27. Observaciones pruebas de compatibilidad para CaCO₃ +OG.

Composición muestra			Cantidad OG(g)	Cantidad aditivo (g)	
OG+ CaCO ₃ + 100 mL de Agua			0.114	1.3	
Fecha			pH	Observaciones	
Día	Mes	Año			
15	7	2018	7, 8	1	Grisáceo
				2	No
				3	Aproximadamente la mitad de la solución.
				4	No
Observación inicial (dos horas después)					
15	7	2018	7, 5	1	Grisáceo
				2	No
				3	Aproximadamente la mitad de la solución.
				4	-
Observación día 1					
16	7	2018	7, 4	1	Café
				2	No
				3	Precipitado de 25 mm de espesor.
				4	-
Observación día 3					
18	7	2018	7, 4	1	Café
				2	No
				3	Precipitado de 25 mm de espesor, las partículas tienen un tamaño aproximado de 1 mm.
				4	-
Observación día 7					
22	7	2018	7, 4	1	Café oscuro
				2	No
				3	Precipitado de 22 mm de espesor.
				4	-
Observación día 15.					
30	7	2108	7, 6	1	Café muy oscuro
				2	No
				3	Precipitado de 20 mm de espesor.
				4	-
Observación día 30.					
14	4	2018	8, 1	1	Café muy oscuro
				2	No
				3	Precipitado de 10 mm de espesor.
				4	-
Referencia de muestra				6	

En las *tablas 21, 22, 23, 24, 25 y 26*, se observa que, en ningún caso el óxido de grafeno causó cambios sustanciales en los aditivos que pudieran afectar el comportamiento del fluido de perforación, por ejemplo, el pH, que es un parámetro de mucho cuidado, puesto que está asociado a problemas de corrosión cuando su

valor corresponde a un pH ácido¹²⁶ y causa floculación en la arcilla en valores por encima de 10^{127} no tuvo variaciones significativas a lo largo del tiempo. Los cambios más significativos se dieron en cuanto al color. Todas las muestras fueron tomando colores más oscuros a lo largo del tiempo, esto está asociado a la oxidación del grafeno. Otra anotación importante es que el fluido que contenía bentonita + óxido de grafeno tuvo un aumento considerable en la viscosidad, esta observación es cualitativa puesto que no se disponía de los elementos para medirla numéricamente, este fenómeno se explica por la hidratación de la arcilla¹²⁸, que le da añade viscosidad al fluido en función del tiempo.

En las siguientes imágenes se observan las muestras al iniciar las pruebas de compatibilidad, a los 10, y a los 30 días.

Figura 17. Muestras para las pruebas de compatibilidad recién preparadas.



Figura 18. Muestras para las pruebas de compatibilidad después de 10 días.



¹²⁶ OCHOA LARA, Ismael Orlando, et al. Op cit

¹²⁷ LUMMUS, James. Op cit

¹²⁸ MI & SWACO. Op cit

Figura 19. Muestras para las pruebas de compatibilidad después de 30 días.



En la *figura 20* se evidencia más de cerca el precipitado que se presentó en la muestra de carbonato de calcio (CaCO_3), este registro se hizo a los 30 días de haber iniciado las pruebas de compatibilidad.

Figura 20. Muestra de CaCO_3 y OG después de 30 días.



El fenómeno presentado en la *figura 20*, no tiene ninguna relación con la presencia de óxido de grafeno. La explicación es que el carbonato de calcio es una sal con

muy baja solubilidad en agua (0,0013 g/ 100 ml @25°C), lo que favorece la precipitación. Para corregir dicho efecto, deben añadirse al fluido de perforación inhibidores de precipitación¹²⁹.

4.3. PRUEBAS PRELIMINARES

La primera etapa de la fase experimental consistió en la realización de pruebas preliminares, con el fin de comprobar el efecto del OG sobre las propiedades reológicas y de filtrado de un fluido de perforación base agua-bentonita. Se siguió el procedimiento API-RP 13B y se utilizaron el reómetro FANN 35A *Figura 21* y la filtroprensa API de baja presión *Figura 22* disponibles en el laboratorio de lodos de la escuela de ingeniería de petróleos. Las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura promedio de 23 °C.

Figura 21. Modelo del viscosímetro Fann 35 A.



Fuente. FANN INSTRUMENT COMPANY. Model 35A/SR12 Viscometer. "The Standard of the Industry". Oil Well Cements. Houston, Texas USA. 2007. Disponible en: https://www.fann.com/content/dam/fann/Brochures/Viscometer_Model_35_12Speed.pdf

¹²⁹ SUNDAR, Syam, et al. Empirical and theoretical correlations on viscosity of nanofluids: a review. [En línea]. Volumen 25. Renew. Sustain. Energy Rev. September 2013. p. 670–686. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113002542#!>

Figura 22. Filtro prensa API de baja presión



Se preparó un fluido base agua-bentonita y dos fluidos con OG, para comparar así los resultados obtenidos en las pruebas.

En la *Tabla 28* se encuentran las formulaciones de los fluidos preparados.

Tabla 28. Composición de los fluidos utilizados para las pruebas preliminares

Fluido De Perforación	Bentonita (Lb/Bbl)	OG (Lb/Bbl)
Base	25.0	0.0
Base + OG	25.0	0.2
Base + OG	25.0	0.4

El OG utilizado para la realización de estas pruebas, se encontraba en solución acuosa y fue proporcionado por estudiantes de doctorado de la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, los cuales sintetizan OG en el laboratorio LEAM de la sede UIS Guatiguará. Debido a la poca disponibilidad del material, para esta prueba solo fue posible preparar dos fluidos con el OG, como se observa en la *Tabla 28*.

La bentonita utilizada para la preparación de los fluidos es una bentonita nacional, disponible en el laboratorio de lodos de la Escuela de Ingeniería de Petróleos.

En la *Tabla 29* se encuentran los resultados obtenidos de las pruebas reológicas y en la *Tabla 30* los resultados de las pruebas de filtrado para los tres fluidos preparados.

Tabla 29. Propiedades reológicas de los fluidos de perforación preparados para las pruebas preliminares

Reología en Pruebas Preliminares												
Fluido No.	Ø600	Ø300	Ø200	Ø100	Ø6	Ø3	Vp (Cp)	Va (Cp)	Yp	Gel (Lb/100 Ft ²)		Densidad (Ppg)
									(Lb/100 Ft ²)	10 S.	10 Min	
1	22.00	13.25	10.25	6.75	3.75	3.75	8.75	11.00	4.50	1.50	7.50	8.60
2	25.50	16.00	13.00	8.50	3.50	2.50	9.50	12.75	6.50	2.00	9.00	8.70
3	33.40	21.25	15.75	10.00	3.25	2.50	12.15	16.70	9.10	2.75	10.50	8.70

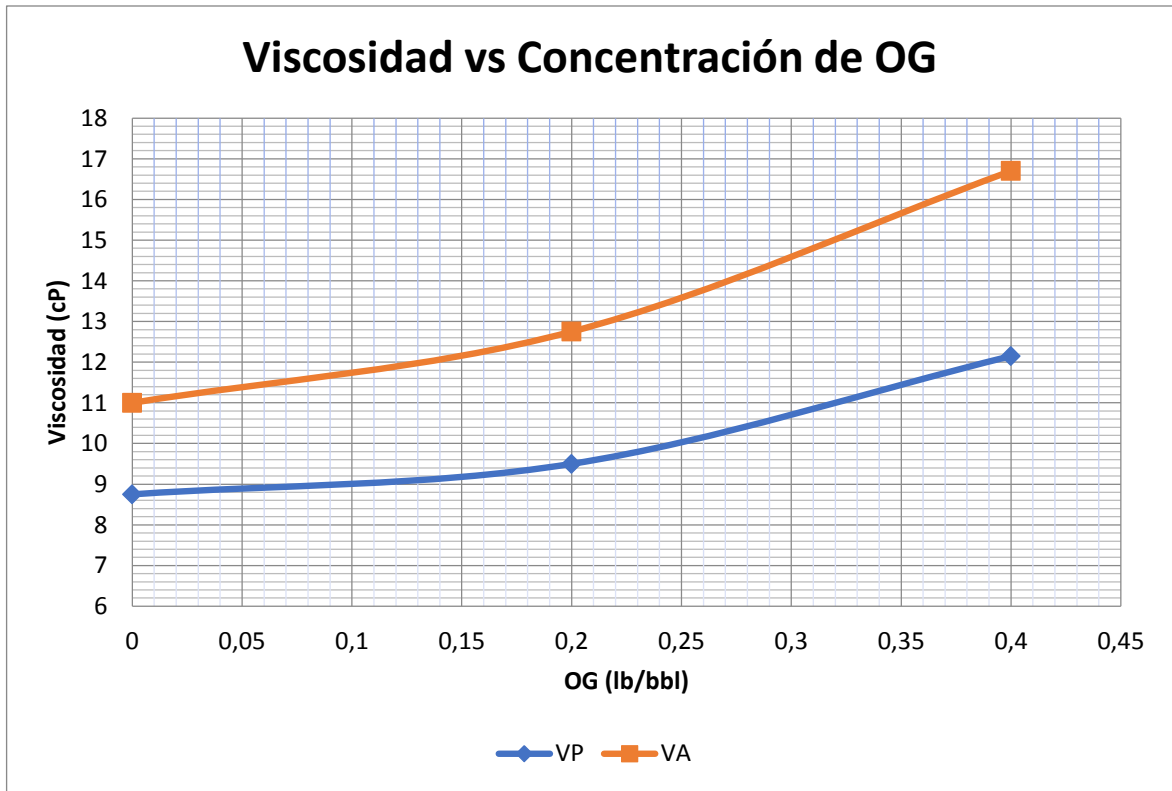
Las formulaciones correspondientes a los fluidos de perforación número 1, 2 y 3, están descritas en la *tabla 30*. Del capítulo diseño experimental.

Tabla 30. Propiedades de filtrado de los fluidos de perforación preparados para las pruebas preliminares

Fluido de perforación	Filtrado API [mL]	Análisis Torta		
	30 min.	Consistencia	Plasticidad	Espesor (in)
No. 1	13.80	Si	No	0.03
No. 2	12.00	Si	No	<1/32
No. 3	10.00	Si	No	<1/32

4.3.1 Efecto del OG sobre la viscosidad plástica y aparente. En la Figura 23 se presenta una gráfica de viscosidad aparente y viscosidad plástica vs concentración de OG.

Figura 23. Viscosidad vs concentración de OG para las pruebas preliminares



Como se aprecia en la *Figura 23*, la adición de OG conlleva a un incremento en las viscosidades plástica y aparente del fluido, lo cual es un resultado positivo que permite comprobar que el OG, incrementa dichas propiedades del fluido de perforación como ya ha sido explicado en reportes bibliográficos anteriores a este trabajo. El comprobado aumento de la viscosidad (plástica y aparente) es probablemente debido a la interacción entre los grupos oxigenado de OG y las cargas negativas remanentes en la superficie de la bentonita. Este tipo de interacción convierte la superficie de la bentonita en una red estructural compleja que aumenta la fricción entre las diferentes capas del sistema e incrementa la viscosidad entre las fases del fluido.

Ha sido demostrado que la viscosidad de los nanofluidos es mucho mayor que la viscosidad de dispersiones convencionales en la misma proporción de

concentración de partículas¹³⁰. Este incremento de la viscosidad del fluido puede ser estimado por medio de modelos homogéneos que describen la interacción sólidos- fluido, desarrollados por diferentes autores. Dichos modelos dependen principalmente de la viscosidad del fluido base, la concentración de nanopartículas en el fluido y el tamaño de estas, pero no serán tratados en este trabajo.

Se considera a su vez que la viscosidad de los nanofluidos puede ser afectada por parámetros como la viscosidad del fluido base, la concentración en volumen de las nanopartículas en el fluido, el tamaño y la forma de estas, y la temperatura¹³¹.

Se ha demostrado por diferentes autores que la viscosidad de los nanofluidos aumenta con la concentración de nanopartículas, como se observa en las pruebas realizadas en este trabajo, y que, a su vez, un incremento en la temperatura conlleva a una disminución en la viscosidad de los nanofluidos. También se ha demostrado por varios autores que la viscosidad de los nanofluidos es mayor cuando el tamaño de las nanopartículas es más pequeño¹³². Otros autores demostraron mayores incrementos en la viscosidad de un nanofluido cuando se agregan nanopartículas cuya forma es elongada, tales como tubos o laminas, que cuando se agregan nanopartículas cuya forma es esférica¹³³.

4.3.2 Efecto del OG sobre los esfuerzos de gel. La dispersión de nanopartículas de OG en el fluido base ayuda a formar una red de geles cuando el fluido de perforación no se encuentra en movimiento. En *la Figura 24* se aprecia el incremento en los esfuerzos de gel a 10 segundos y 10 minutos con la adición de dichas nanopartículas, siendo más notorio para el gel a 10 minutos.

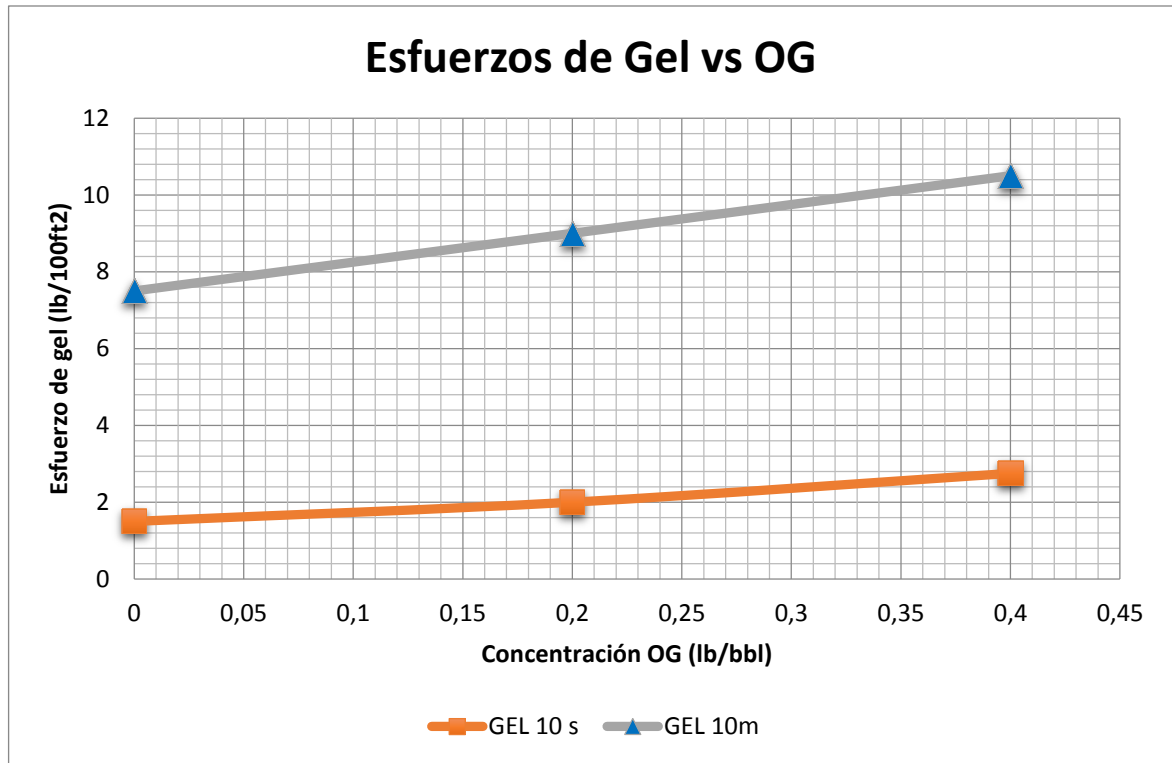
¹³⁰ SUNDAR, Syam, et al. Op cit.

¹³¹ Ibid.

¹³² Ibid.

¹³³ TIMOFEEVA, Elena, ROUTBORT, Jules & SINGH, Dileep. Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids. [En línea]. Journal of Applied Physics. July 2009;106: 014304. Disponible en: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3155999?journalCode=jap>

Figura 24. Esfuerzos de gel vs concentración de OG para las pruebas preliminares

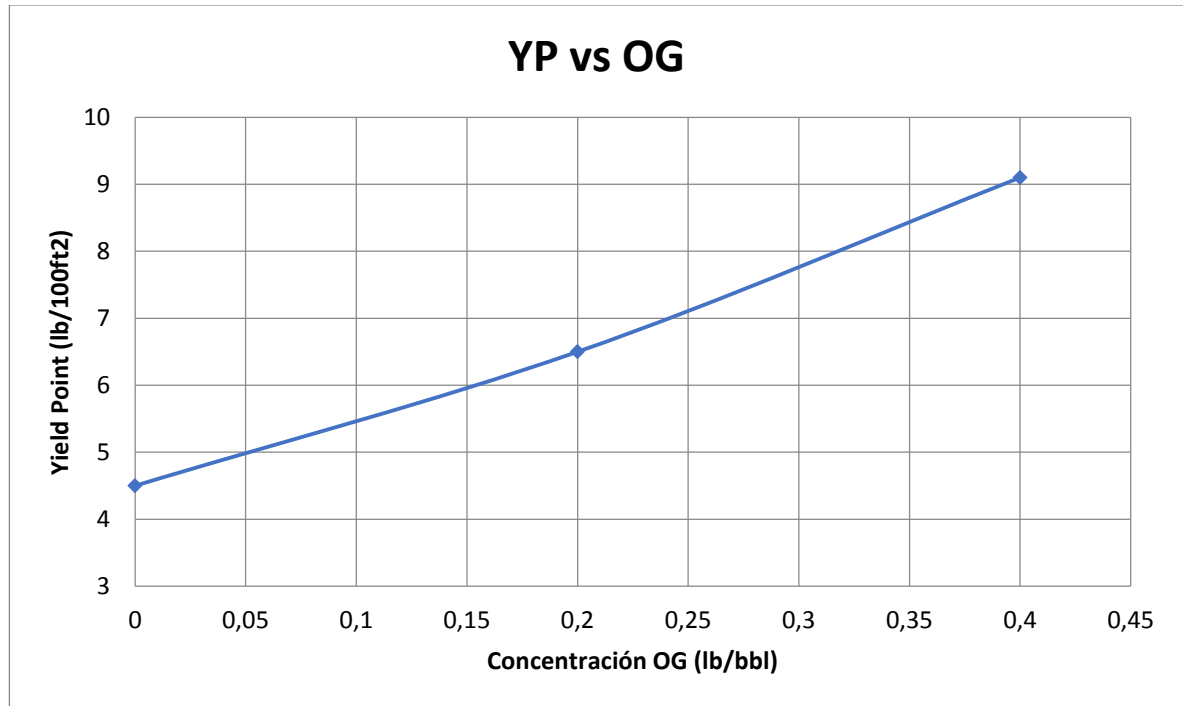


Debido al incremento del esfuerzo de gel medido a 10 minutos con respecto al esfuerzo medido a 10 segundos, se puede caracterizar el gel de los fluidos con OG como buenos o favorables. No pueden considerarse como planos porque los valores de ambas medidas presentan una variación considerable, pero tampoco es tan grande como para llamar al esfuerzo de gel progresivo¹³⁴. La formación de geles (gelificación) generada por la presencia de nanoestructuras de carbono con grupos funcionales polares, como el OG, se debe a interacciones débiles tipo dipolo-dipolo, Van der Waals e incluso puentes de hidrogeno entre dichos sistemas y la estructura cristalina de la bentonita. Estas interacciones pueden ser neutralizadas por un esfuerzo mecánico restableciendo la movilidad (fluidez) del sistema.

¹³⁴ LUMMUS, James. Op cit.

4.3.3 Efecto del OG sobre el Yield Point. A su vez, el Yield Point se ve afectado positivamente por las nanopartículas de OG, pues con agregar 0.4 lb/bbl, se presenta un incremento hasta del 100% del valor inicial, como se aprecia en la *Figura 25*.

Figura 25. Efecto del OG sobre el Yield Point

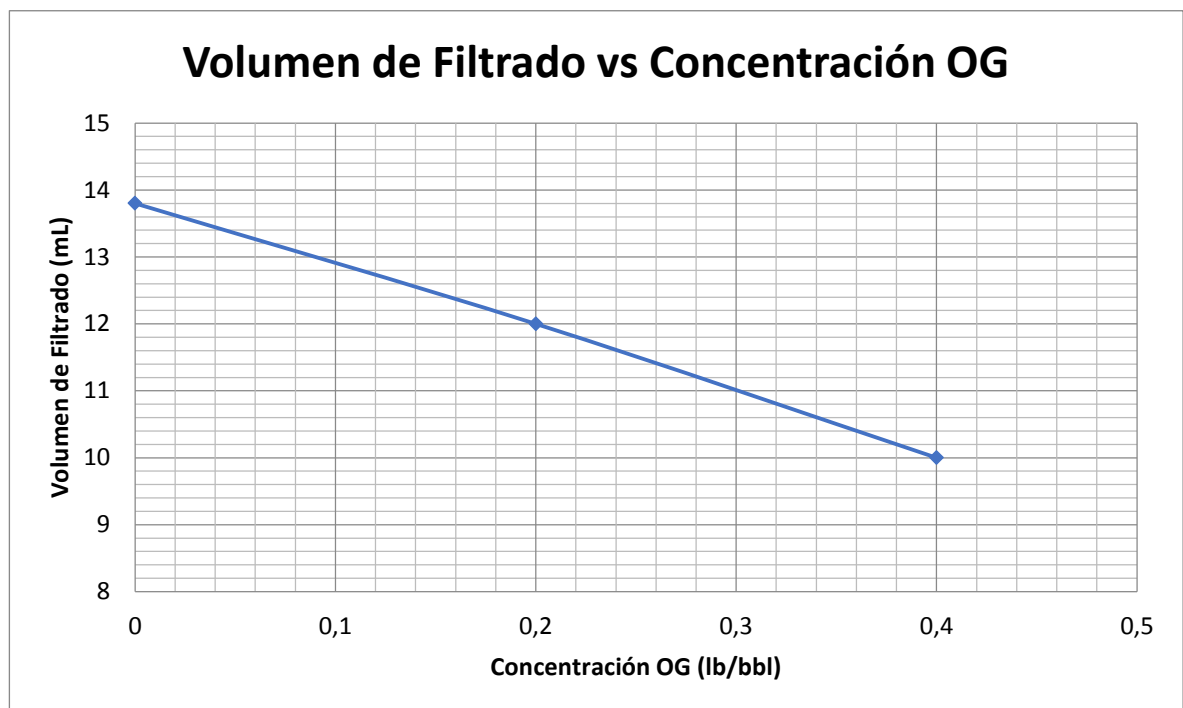


El incremento en el Yield Point puede explicarse debido a la acumulación de nanoestructuras que podrían considerarse sólidos dispersos que aumentan con la concentración de las nanopartículas de OG. En adición, estas nanoestructuras interactúan, como se mencionó arriba, con la estructura cristalina de la bentonita, requiriendo de un esfuerzo para restituir su fluidez, este esfuerzo se incrementa con el número de interacciones generadas. Es importante mantener el YP en valores apropiados, debido a que un valor muy alto puede afectar la

eficiencia de remoción de sólidos del pozo.¹³⁵ Los valores apropiados de YP se pueden conseguir a concentraciones apropiadas de nanoestructura o modificando los grupos funcionales de las mismas.

4.3.4 Efecto del OG sobre las propiedades de filtrado. En la *Figura 26* se aprecia el comportamiento del volumen de filtrado vs la concentración de OG en el fluido.

Figura 26. Volumen de filtrado vs concentración de OG para las pruebas preliminares



En la *Figura 26* se observa que a medida que se aumenta la concentración del OG en el fluido, se presenta una disminución en el volumen de filtrado, siendo hasta del 27.5 % para la adición de 0.4 lb/bbl. Además, las propiedades de la torta del

¹³⁵ SUNDAR, Syam, et al. Empirical and theoretical correlations on viscosity of nanofluids: a review. [En línea]. Volumen 25. Renew. Sustain. Energy Rev. September 2013. p. 670–686. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113002542#!>

fluido de perforación fueron mejoradas al agregar OG, siendo consistentes, plásticas y con un espesor menor a 1/32 pulgadas.

La disminución del volumen de filtrado al agregar las nanopartículas de OG puede explicarse por el hecho de que su diminuto tamaño les permite adherirse a los demás aditivos del fluido de perforación, funcionando así como un sello en la torta o revoque, haciéndolo menos permeable al taponar los nanoporos, y por lo tanto impidiendo que se pierda mayor cantidad de la fase acuosa al someterse a un diferencial de presión¹³⁶. Resultados de laboratorio han demostrado que las nanopartículas llegan aun a taponar los poros del papel filtro utilizado para la prueba en la filtroprensa¹³⁷.

En la etapa temprana del proceso de filtrado, también conocida como pérdida inicial de fluido cuando aún no se ha formado torta (spurt loss en inglés), tanto las partículas grandes como las pequeñas se depositarán en la cara del pozo debido a la alta fuerza de arrastre hacia la superficie de la torta. Después de esta etapa, solo las partículas cada vez más pequeñas son aquellas que se depositarán¹³⁸. La cantidad de fluido que se pierde, la cual es directamente proporcional a la velocidad de formación de la torta, decrece gradualmente hasta que la torta alcanza un alto grado de impermeabilidad, tal que ya no se encuentran en el fluido partículas lo suficientemente pequeñas para depositarse en los poros de menor tamaño. Entonces, teóricamente, el tener un tamaño más pequeño de partículas en el fluido de perforación es deseable para formar una torta impermeable¹³⁹.

Este efecto de las nanopartículas sobre el filtrado muestra resultados muy positivos, pues los aditivos comerciales como el PAC, CMC y PHPA están

¹³⁶ AFTAB, ISMAIL, Abdul Razak & IBUPOTO, Zafar Hussain. Op cit.

¹³⁷ RIDHA, Syahrir, et al. Op cit.

¹³⁸ JIAO, Di. & SHARMA, Mujkul. Mechanism of Cake Buildup in Crossflow Filtration of Colloidal Suspensions. [En línea]. Volumen 162. Journal of Colloid and Interface Science. February 1994. pp.454-462. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979784710605#>

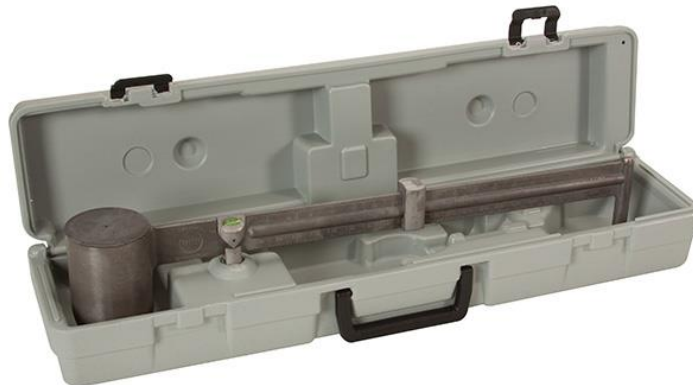
¹³⁹ RIDHA, Syahrir, et al. Op cit.

compuestos por partículas cuyo tamaño es micrométrico¹⁴⁰, y no alcanzan a taponar los poros nanométricos de las paredes del pozo. A lo anterior se le suman las propiedades que tiene en este caso el OG como la alta conductividad térmica, lo que le permite funcionar como un muy buen aditivo controlador de, siendo efectivo por encima de otros aditivos aun a temperaturas tan altas como 350 °F¹⁴¹.

Lo anterior demuestra que además de postularse como un aditivo para el mejoramiento de las propiedades reológicas, el OG es una alternativa para el control de filtrado.

4.3.5 Efecto del OG sobre la densidad. Para medir la densidad de los fluidos de perforación preparados se utilizó la balanza de lodos, que se ajusta a los requerimientos de la norma API-RP-13B, la cual se puede apreciar en la *Figura 27*.

Figura 27. Balanza de lodos utilizada para la medición de la densidad de los fluidos



Fuente: _____. Densidad del Lodo y Su Importancia. Enero, 2016. Disponible en: <http://perfob.blogspot.com/2016/01/densidad-del-lodo-y-su-importancia.html>

¹⁴⁰ ISMAIL, Abdul Razak, et al. Op cit.

¹⁴¹ RIDHA, Syahrir, et al. Op cit.

Se comprobó que el OG no tiene ningún efecto sobre la densidad del fluido de perforación (*Ver tabla 31*). El OG es un material muy liviano, con una densidad areal cercana a la del grafeno, la cual es de 0.77mg/m^2 , por lo que es de esperarse que no afecte de ningún modo la densidad del fluido de perforación.

4.4 PRUEBA DEL EFECTO DEL pH SOBRE LAS PROPIEDADES DEL FLUIDO

Luego de realizar las pruebas preliminares donde se comprobó que el OG tiene efectos positivos sobre las propiedades reológicas y de filtrado en un fluido de perforación base agua compuesto por bentonita, se procedió a sintetizar el OG en el Laboratorio de Espectrometría Atómica y Molecular (LEAM) de la sede UIS Guatiguará, pues se requería una cantidad considerable para continuar con el desarrollo del proyecto. En total se obtuvieron 10.4 gr de OG en solución acuosa.

Como se mencionó anteriormente, para la síntesis del OG por el método de Hummers modificado, se requiere el uso de sustancias como el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico, para obtener luego de todo el proceso el OG en solución. Para retirar al máximo posible los ácidos de dicha solución resultante, se lleva a cabo la etapa de purificación, donde se busca ajustar el valor del pH al más alto posible, llegando a obtenerse en la práctica valores hasta de 4.

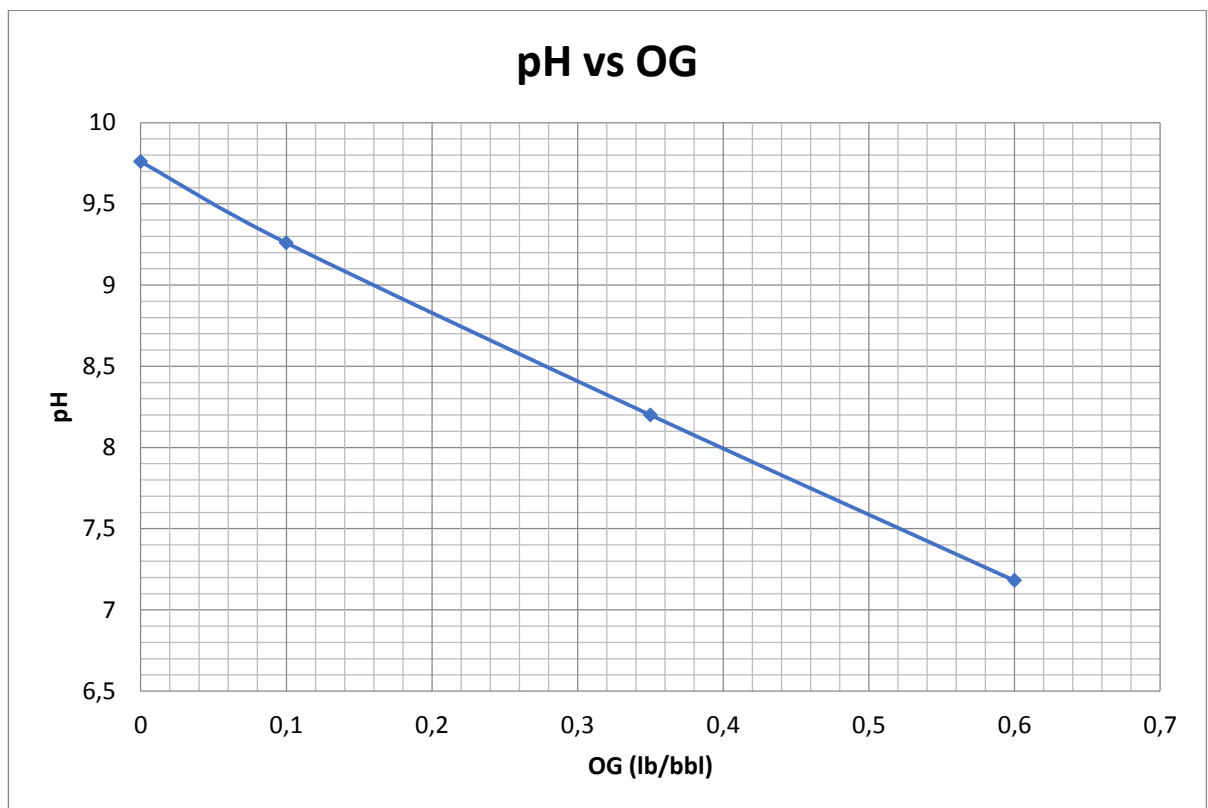
Para esta prueba se preparó un fluido base agua-bentonita y tres fluidos con OG a diferentes concentraciones, como se aprecia en la *Tabla 31*.

Tabla 31. Formulación de los fluidos para la prueba del efecto del pH

FLUIDO DE PERFORACIÓN	BENTONITA (LB/BBL)	OG (LB/BBL)	PH
Base	25.00	0.00	9.76
Base + OG	25.00	0.10	9.26
Base + OG	25.00	0.35	8.20
Base + OG	25.00	0.60	7.18

En este caso, el pH del nanofluido sintetizado fue llevado a un valor de 2, debido a la gran cantidad de material que debió producirse, puesto que, a mayor cantidad, mayor dificultad para realizar la purificación. Por lo anterior, se evidenció que a medida que se añadía la solución ácida de OG al fluido de perforación base, se presentaba una disminución considerable en el valor del pH, como se muestra en la *Figura 28*.

Figura 28. pH vs concentración de OG para el fluido base



En esta prueba se determinaron las propiedades reológicas y de filtrado de los fluidos con diferentes concentraciones de OG a la misma vez que, por efecto de la solución de OG, el pH del fluido iba disminuyendo.

En la *Tabla 32*, se encuentran los valores obtenidos para las pruebas reológicas de los fluidos preparados, y en la *Tabla 33* las propiedades de filtrado obtenidas para los mismos fluidos.

Tabla 32. Propiedades reológicas - Prueba efecto del pH

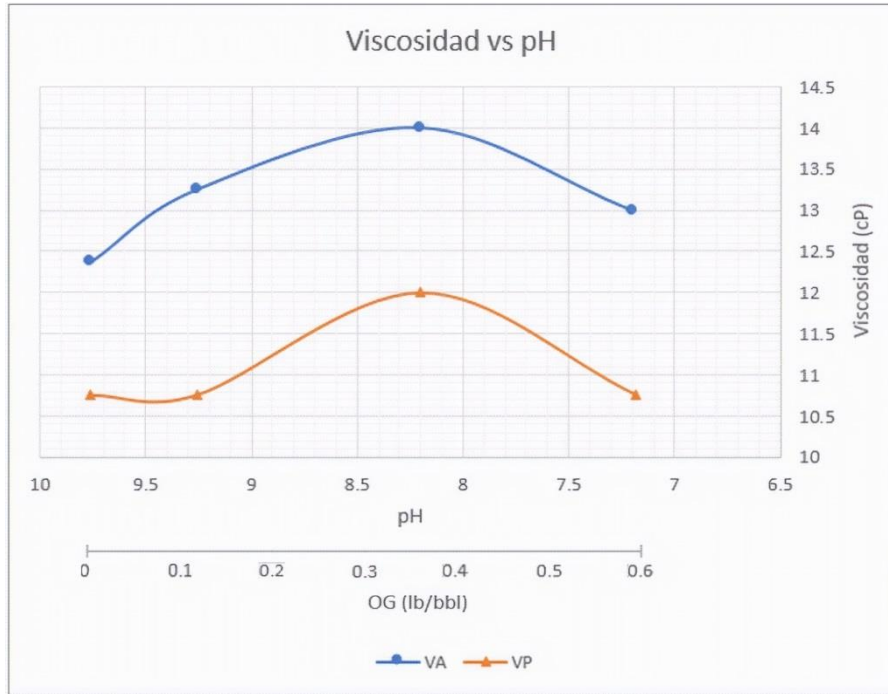
Fluido	Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	Ø600	Ø300	Ø200	Ø100	Ø6	Ø3	Vp (Cp)	Va (Cp)	YP (Lb/100ft ²)	Gel (Lb/ 100 ft ²)		pH
												10 s.	10	
													min	
Base	25.00	0.00	24.75	14.00	11.50	7.00	2.25	1.75	10.75	12.36	3.25	1.75	7.50	9.76
Base + OG	25.00	0.10	26.50	15.75	12.25	7.50	2.25	2.00	10.75	13.25	5.00	2.25	9.25	9.26
Base + OG	25.00	0.35	28.00	16.00	13.00	8.00	3.00	2.50	12.00	14.00	4.00	3.00	11.00	8.25
Base + OG	25.00	0.60	26.00	15.25	11.75	7.00	2.25	1.75	10.75	13.00	4.50	1.75	7.00	7.20

Tabla 33. Propiedades de filtrado – Prueba efecto del pH

Fluido de perforación	Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	Filtrado API (mL)	pH
			30 min	
Base	25.00	0.00	15.50	9.76
Base + OG	25.00	0.10	15.00	9.26
Base + OG	25.00	0.35	14.00	8.25
Base + OG	25.00	0.60	13.00	7.20

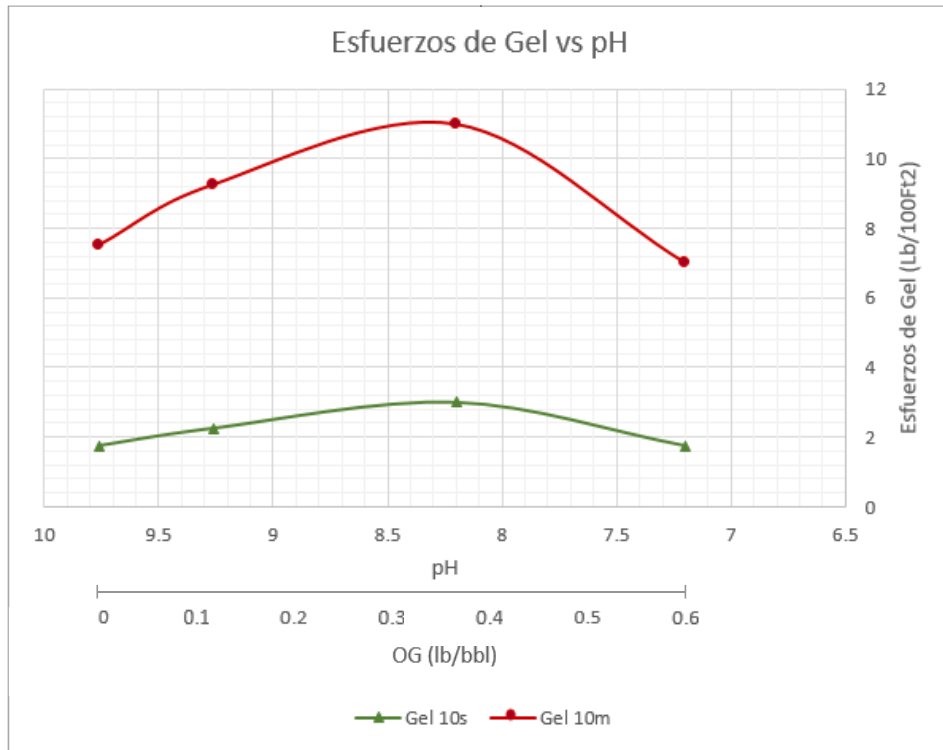
4.4.1 Efecto del pH sobre las propiedades reológicas. En la *Figura 29* se puede apreciar el efecto que tiene el pH de la solución de OG sobre la viscosidad plástica y aparente del fluido de perforación.

Figura 29. Efecto del pH sobre la viscosidad aparente y plástica



Como se observa en la *Figura 29*, inicialmente se obtiene un aumento en las viscosidades plástica y aparente del fluido cuando se agregan pequeñas concentraciones de OG, pero a medida que se agrega mayor cantidad de OG y por lo tanto el pH del fluido toma valores más bajos, se observa el efecto inverso, es decir las viscosidades empiezan a disminuir, apreciándose como declinación en la gráfica cuando el pH toma valores menores a 8.2. Este efecto ocurre de forma similar al medir los esfuerzos de gel a 10 segundos y a 10 minutos, como se aprecia en la *Figura 30*.

Figura 30. Efecto del pH sobre los esfuerzos de gel

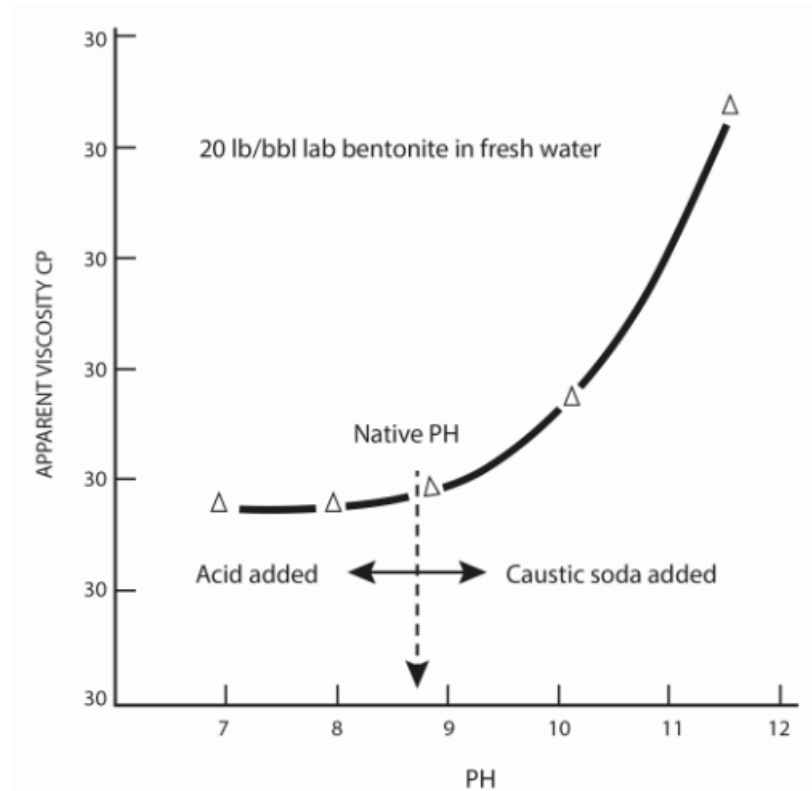


El OG actúa como un viscosificante en un fluido de perforación base agua-bentonita como se demostró al realizar las pruebas preliminares, y por esta razón se aprecia un aumento de las propiedades reológicas con adición de pequeñas cantidades. Sin embargo, sin importar el aumento en la concentración de nanopartículas, el efecto del pH es mayor sobre las propiedades reológicas del fluido, pues al caer por debajo de un valor determinado (en este caso 8.2) se llega a obtener valores aun menores que los que se tienen cuando no se agrega el OG.

La viscosidad de un fluido de perforación base agua-bentonita está fuertemente ligada al pH del medio en el que se encuentre, como se aprecia en la *Figura 30*. Valores bajos de pH resultan en una incapacidad de la bentonita para hidratarse y por lo tanto en una disminución de la viscosidad, y como se demostró en este caso, también de las propiedades tixotrópicas como los esfuerzos de gel a 10

segundos y 10 minutos. Este efecto adverso se corrige adicionando aditivos como la soda cáustica para incrementar el pH del fluido.

Figura 31. Efecto del pH en la viscosidad.



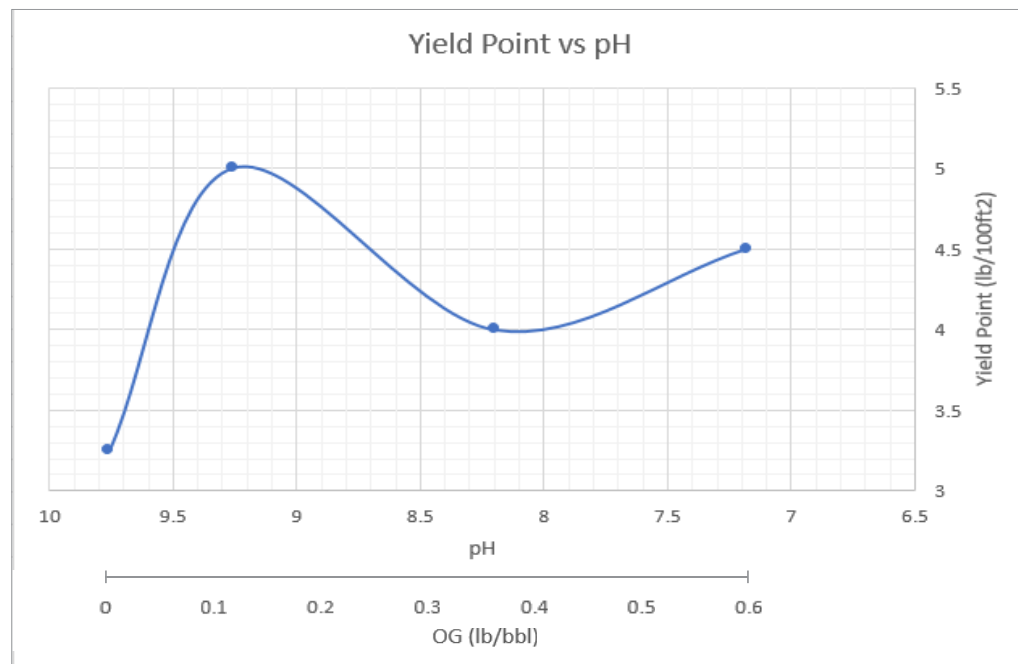
Fuente: LUMMUS, James. Drilling fluids optimization: a practical field approach. Society of Petroleum Engineers. Pennwell Corp; 1st Edition edition. (December 1, 1986). ISBN-10: 0878143068.

Como se evidencia en la *figura 31* la viscosidad aparente, para un fluido de perforación bentonítico en agua dulce, toma una tendencia a incrementar un valor de pH aproximado de 9. Posteriormente tiene un fuerte incremento hasta el pH de 11,5. Para tener este control en el pH que a su vez da control en la viscosidad aparente, se usa soda cáustica, que permite incrementar el valor del pH. Al añadirse soda cáustica al fluido de perforación, el ion hidróxido (OH^-) es adsorbido por la superficie planar de la bentonita, lo que incrementa las fuerzas de repulsión y el movimiento de las moléculas de agua dentro de las láminas de la bentonita,

obteniendo como resultado una aceleración en la hidratación de la bentonita y en consecuencia un aumento de la viscosidad. Esta técnica de hidratación se usa cuando se requieren fluidos de alta viscosidad para perforación, o para limpieza en una operación de workover¹⁴².

La *figura 32* describe el comportamiento del Yield Point en función del pH. En este caso, el comportamiento del YP no sigue una tendencia uniforme, pero sin embargo se aprecia que el valor de dicha propiedad sigue siendo mayor en todos los casos en que se agrega OG que cuando no se agrega, independientemente de que el pH tome valores bajos.

Figura 32. Efecto del pH sobre el Yield Point



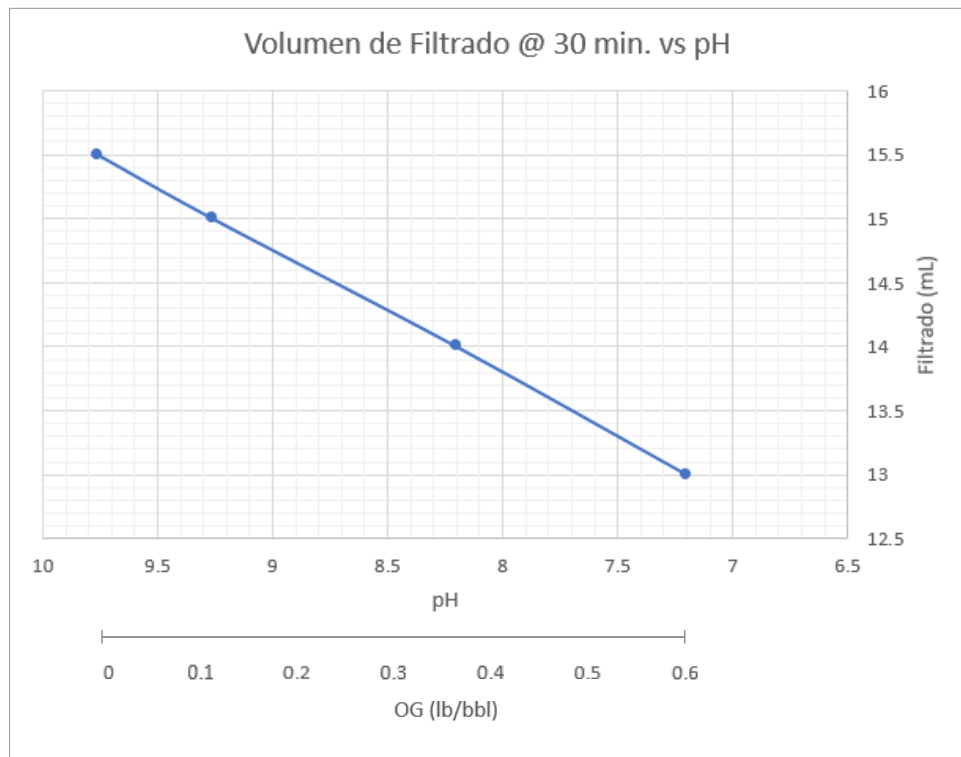
4.4.2 Efecto del pH sobre las propiedades de filtrado. Las propiedades de filtrado medidas en esta prueba fueron el volumen perdido de la fase líquida a un

¹⁴² LUMMUS, James. Op cit.

tiempo igual a 30 minutos, y las propiedades de las tortas de los fluidos, como se evidenció en la *Tabla 33*.

En la *Figura 33*, se compara el volumen de filtrado contra el pH y la concentración de OG.

Figura 33. Efecto del pH sobre el volumen de filtrado a 30 minutos.

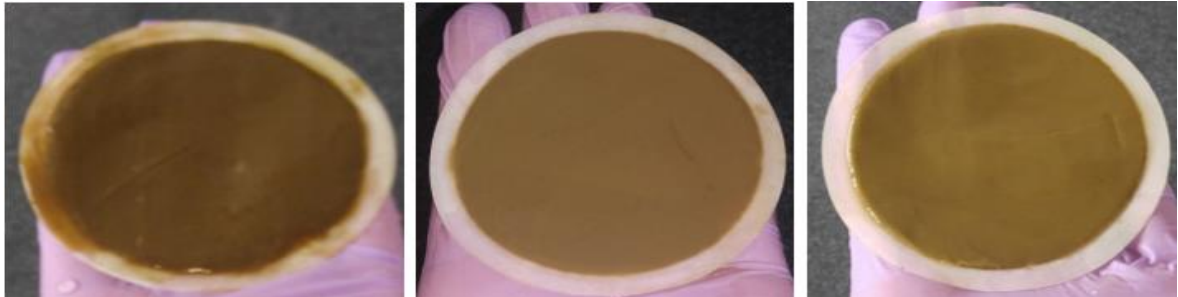


Como se aprecia en la *Figura 33*, la adición de OG al fluido de perforación base y la consecuente disminución del pH de este, no presenta un efecto negativo sobre el control del filtrado. Sin importar que el fluido tome valores bajos de pH debido a la adición de una solución ácida de OG, se evidencia una disminución en el volumen de filtrado medido a 30 minutos a medida que se aumenta la concentración de las nanopartículas.

Independientemente de que un pH bajo impide la correcta hidratación de la bentonita y afecta las propiedades reológicas, tales como las viscosidades y esfuerzos de gel del fluido, en este caso las nanopartículas de OG actúan taponando los poros más pequeños de la torta del fluido, disminuyendo así el volumen perdido de la fase líquida, como se explicó anteriormente.¹⁴³

Las tortas obtenidas de los fluidos con OG se muestran en la *Figura 34*. Son plásticas y consistentes, y en todos los casos presentan un espesor menor a 1/32 pulgadas, lo que demuestra el efecto positivo que tiene el OG sobre ellas, al compararse con la torta obtenida del fluido base, la cual se muestra en la *Figura 34*.

Figura 34. Tortas obtenidas con el OG para la prueba del efecto del pH. De izquierda a derecha: 0.1 lb/bbl OG, 0.35 lb/bbl OG y 0.6 lb/bbl OG.



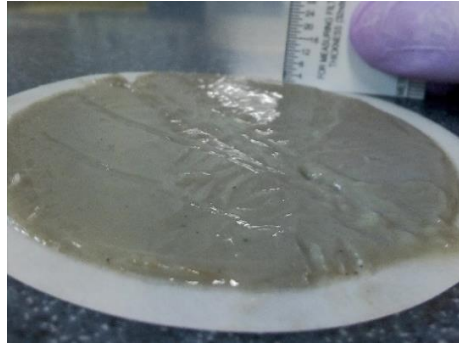
Consistentes

Plásticas

< 1 / 32"

¹⁴³ ISMAIL, Abdul Razak, et al. Op cit.

Figura 35. Torta obtenida para el fluido base



Inconsistente

No plástica

> 1 / 32"

4.5 PRUEBAS DE RENDIMIENTO

Se realizaron pruebas de viscosidad aparente utilizando el viscosímetro FANN 35 A, a una temperatura promedio de 23°C y se obtuvieron las curvas que describen el comportamiento, y el rendimiento de los diferentes aditivos utilizados. Se utilizó el software *Statgraphics Centurion™* para el análisis estadístico de los datos obtenidos.

Se evaluó el rendimiento de la bentonita y el de la bentonita con dos extendedores, el primero fue el polímero comercial goma xantana, y el segundo el óxido de grafeno.

4.5.1 Bentonita. En primer lugar, se realizó la curva de rendimiento de la bentonita. Dicho aditivo se encontraba disponible en el laboratorio de lodos de la escuela de ingeniería de petróleos, conociéndose que era una bentonita nacional, cuya calidad es inferior a la de otros tipos de bentonita comerciales, como por ejemplo la bentonita MI-GEL, cuyo rendimiento es aproximadamente 100 bbl/Ton y

la cantidad necesaria para alcanzar una viscosidad aparente de 15 cP es 20 lb/bbl¹⁴⁴.

Para la realización de la curva se llevaron a cabo adiciones de 3 lb/bbl de bentonita en cada etapa, hasta superar los 15 cP y observar el comportamiento del viscosificante. A su vez, cada medida de 600 rpm en el viscosímetro se le realizó duplicidad, para posteriormente realizar un análisis estadístico. Los datos de la curva se encuentran en la *Tabla 34*.

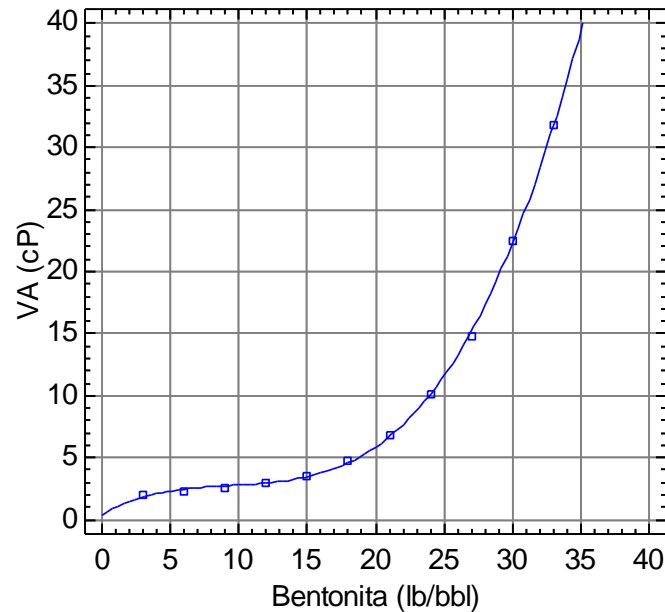
Tabla 34. Prueba de rendimiento de la bentonita

RENDIMIENTO BENTONITA				
Bent. (lb/bbl)	Ø600 (1)	Ø600 (2)	Ø600 (Media)	VA(Cp)
3.00	4.00	4.00	4.00	2.00
6.00	4.50	4.50	4.50	2.25
9.00	5.00	5.00	5.00	2.50
12.00	6.00	6.00	6.00	3.00
15.00	7.00	7.35	7.15	3.58
18.00	9.50	9.50	9.50	4.75
21.00	13.50	14.00	13.75	6.88
24.00	20.00	20.50	20.25	10.13
27.00	29.00	30.00	29.50	14.75
30.00	44.50	45.50	45.00	22.50
33.00	64.00	63.50	63.75	31.88

La *Figura 36* muestra la curva de rendimiento de la bentonita nacional utilizada.

¹⁴⁴ MI & SWACO. Op cit.

Figura 36. Curva de rendimiento de la bentonita nacional



Se obtuvo un polinomio que describe el comportamiento de la viscosidad aparente vs concentración de bentonita, donde el coeficiente R^2 indica en qué porcentaje el polinomio obtenido describe la variabilidad de la viscosidad aparente.

$$Va = 0.00212362 * C^3 - 0.0604053 * C^2 + 0.632878 * C + 0.382955$$

(Ecuación 13)

$$R^2 = 0.9995$$

Donde:

Va = Viscosidad Aparente (cP)

C = Concentración de Bentonita (lb/bbl)

$$0.00212362 * C^3 - 0.0604053 * C^2 + 0.632878 * C + 0.382955 = 15$$

(Ecuación 14)

$$C = 26.88 \left[\frac{lb}{bbl} \right]$$

Del polinomio, se calculó que para la bentonita se requieren 26.88 lb/bbl para alcanzar una viscosidad aparente de 15 cP. En la *Tabla 35* se encuentra el análisis estadístico de la viscosidad aparente obtenida en cada etapa de adición de la bentonita.

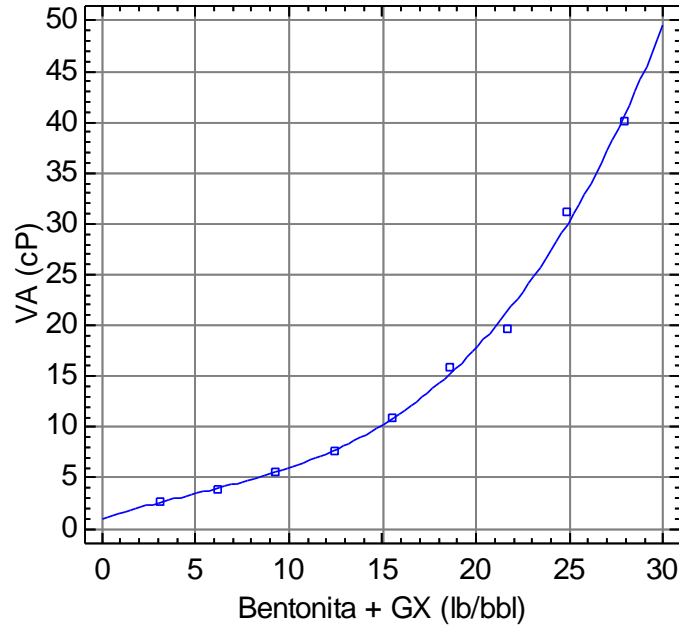
4.5.2 Bentonita + Goma Xantana. Una vez evaluado el rendimiento de la bentonita, se realizó otra curva para la bentonita y el polímero comercial goma xantana, añadiendo en cada etapa 3 lb/bbl de bentonita y 0.1 lb/bbl de goma xantana. Los datos de la curva se encuentran en la *Tabla 35*.

Tabla 35. Prueba de rendimiento de la bentonita + goma xantan

RENDIMIENTO BENTONITA + GOMA XANTANA						
Bent. (lb/bbl)	GX (lb/bbl)	Bent. +GX (lb/bbl)	Ø600 (1)	Ø600 (2)	Ø600 (Media)	VA(Cp)
3.00	0.10	3.10	5.50	5.00	5.25	2.62
6.00	0.20	6.20	7.50	8.00	7.75	3.88
9.00	0.30	9.300	11.50	11.00	11.25	5.63
12.00	0.40	12.40	15.50	15.00	15.25	7.63
15.00	0.50	15.50	22.00	22.00	22.00	11.00
18.00	0.60	18.60	32.00	31.50	31.75	15.88
21.00	0.70	21.70	39.00	39.50	39.25	19.63
24.00	0.80	24.80	62.50	62.50	62.50	31.25
27.00	0.90	27.90	80.50	80.00	80.25	40.13

En la *Figura 37* se aprecia la curva de rendimiento de la bentonita con la goma xantana como extendedor.

Figura 37. Curva de rendimiento de la bentonita + goma xantana



Para este caso también se obtuvo un polinomio que describe el comportamiento de la viscosidad aparente en función de la concentración tanto de la bentonita como de la goma xantana.

$$Va = 0.000993723 * B^3 + 0.022951 * B^2 * GX + 0.248606 * B + 10.3347 * GX + 3.25351 \quad (\text{Ecuación 15})$$

$$R^2 = 0.9944$$

Donde:

Va = Viscosidad Aparente (cP)

B = Concentración de Bentonita (lb/bbl)

GX = Concentración de goma xantana (lb/bbl)

$$0.000993723 * B^3 + 0.022951 * B^2 * GX + 0.248606 * B + 10.3347 * GX + 3.25351 = 15 \quad (\text{Ecuación 16})$$

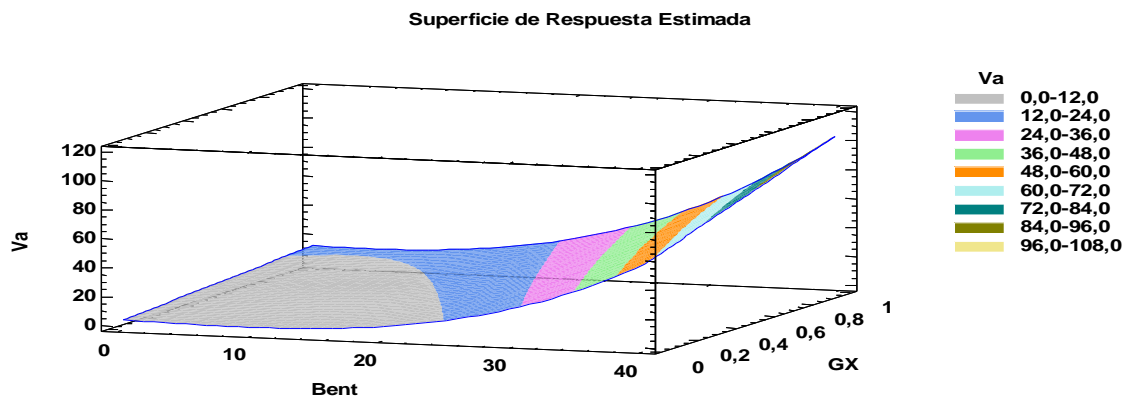
$$B = 17.87 \left[\frac{lb}{bbl} \right]$$

$$GX = 0.596 \left[\frac{lb}{bbl} \right]$$

Del polinomio se calculó la concentración de bentonita y goma xantana necesarias para obtener una viscosidad aparente de 15 cP, y se encontró que se necesitan 17.87 lb/bbl de bentonita y 0.596 lb/bbl de goma xantana para obtener dicho valor.

A partir del polinomio en el que interactúan las tres variables se obtuvo un gráfico de superficie donde se puede observar la forma en que las variables independientes, denominadas Bent. y GX (bentonita y goma xantana) afectan el valor de la variable dependiente, Va (viscosidad aparente).

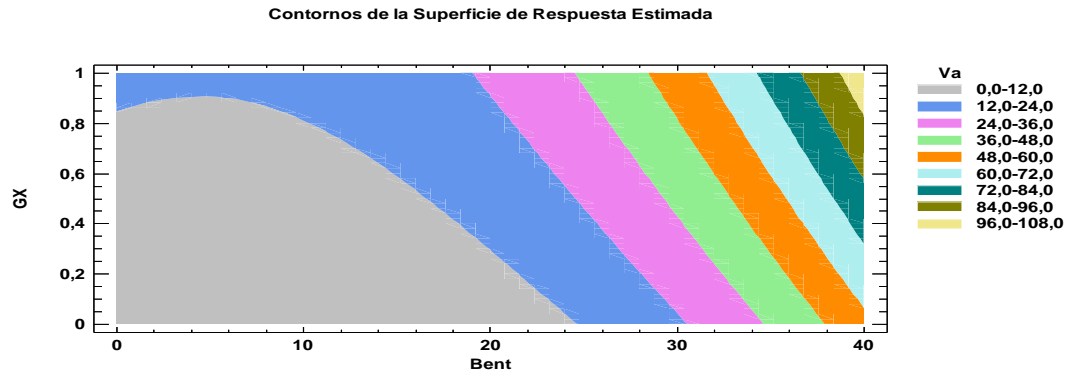
Figura 38. Superficie de respuesta estimada para la viscosidad aparente en función de la bentonita y la goma xantana



Como se observa en la *Figura 38*, grandes cantidades de bentonita tienen un efecto importante sobre la viscosidad, pero la adición de pequeñas cantidades de goma xantana también afectan positivamente dicho factor, generándose un comportamiento inclinado sobre la superficie.

En la *Figura 39* se observa gráficamente los diferentes valores de viscosidad, distribuidos en rangos, que se pueden obtener al combinar varias concentraciones de bentonita y goma xantana. Es de mayor interés el rango de 12 a 24 cP.

Figura 39. Contorno de superficie de respuesta estimada para la viscosidad aparente en función de la bentonita y la goma xantana.



4.5.3 Bentonita + Óxido de Grafeno pH=10. Obtenidas las curvas de rendimiento de la bentonita y de la bentonita con el extendedor comercial goma xantana, se realizó la curva de rendimiento utilizando el óxido de grafeno como extendedor de la bentonita. Para este caso se añadieron los aditivos en la misma proporción que cuando se agregó la goma xantana, es decir 3 lb/bbl de bentonita y 0.1 lb/bbl de óxido de grafeno en cada etapa, como se aprecia en la *Tabla 36*.

Es importante resaltar que, en cada etapa de adición, el pH de la solución tomaba valores más bajos, debido a la acidez del óxido de grafeno, y por lo tanto fue necesario ajustar el pH a 10 en cada etapa. Dicho ajuste se realizó con soda caustica (NaOH).

En este caso el óxido de grafeno que se agregó para evaluar el rendimiento de la bentonita se encontraba en estado sólido (pues se debía agregar progresivamente), el cual se obtuvo después de liofilizar la solución de óxido de grafeno en los laboratorios del ICP. (*Ver figura 40*)

Figura 40. Óxido de grafeno en estado sólido

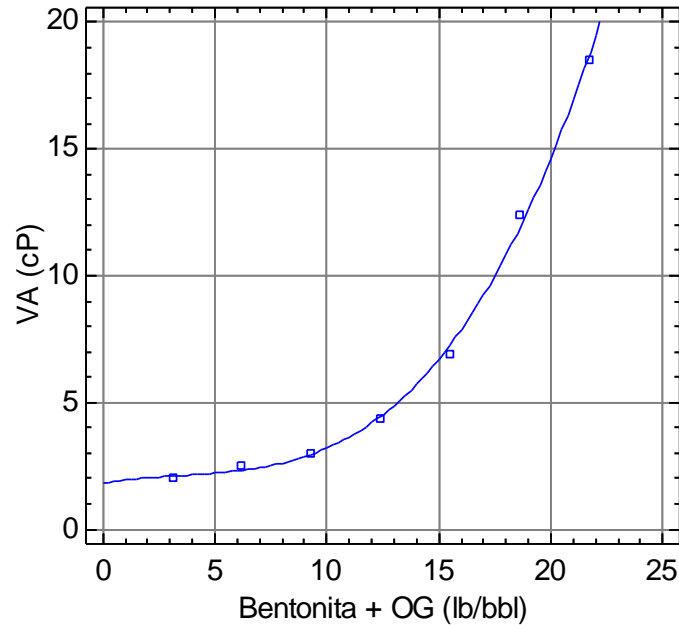


Tabla 36. Prueba de rendimiento de la bentonita + óxido de grafeno pH=10

RENDIMIENTO BENTONITA + ÓXIDO DE GRAFENO @ pH=10							
Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	Bentonita + OG (lb/bbl)	NaOH Acumulado (lb/bbl)	Ø600 (1)	Ø600 (2)	Ø600 (Media)	Va (cP)
3.00	0.10	3.10	0.03	4.00	4.00	4.00	2.00
6.00	0.20	6.20	0.08	5.00	5.00	5.00	2.50
9.00	0.30	9.30	0.15	6.00	6.00	6.00	3.00
12.00	0.40	12.40	0.20	8.50	9.00	8.75	4.38
15.00	0.50	15.50	0.27	13.50	14.00	13.75	6.88
18.00	0.60	18.60	0.33	24.50	25.00	24.75	12.38
21.00	0.70	21.70	0.41	37.00	37.00	37.00	18.50
24.000	0.80	24.80	0.49	103.00	102.00	102.50	51.25

En la *Figura 41* se observa la curva de rendimiento de la Bentonita + óxido de grafeno.

Figura 41. Curva de rendimiento de la bentonita + óxido de grafeno pH=10



Para este caso en particular se tuvo en cuenta una variable más aparte de las concentraciones de los aditivos y la viscosidad aparente, la cual fue la concentración de NaOH necesaria para llevar el pH de la solución a 10 en cada etapa de adición. Por lo anterior, para mayor facilidad en el manejo de datos se combinaron las variables bentonita y óxido de grafeno, obteniéndose una variable como la suma de estas dos (denominada con la letra C) para posteriormente obtener por medio de un cálculo sencillo la cantidad de cada uno de los aditivos por aparte. El polinomio obtenido con fue el siguiente:

$$VA = -3.29452C^3 + 523.493 * C^2 * NaOH - 27845.9 * C * NaOH^2 + 496352 * NaOH^3 + 29.701 * C - 1539.42 * NaOH - 32.365 \quad (\text{Ecuación 17})$$

$$R^2 = 0.9999$$

Donde:

VA = Viscosidad Aparente (cP)

NaOH = Concentración de NaOH (Soda Cáustica) (lb/bbl)

C = Concentración de Bentonita + Óxido de Grafeno (lb/bbl)

$$-3.29452C^3 + 523.493 * C^2 * NaOH - 27845.9 * C * NaOH^2 + 496352 * NaOH^3 + 29.701 * C - 1539.42 * NaOH - 32.3651 = 15 \quad (\text{Ecuación 18})$$

$$NaOH = 0.382 \text{ lb/bbl}$$

$$C = 20.62 \text{ lb/bbl}$$

Al calcular las concentraciones requeridas para llegar a una viscosidad de 15 cP y obtenerse una concentración conjunta de bentonita y óxido de grafeno igual a 20.62 lb/bbl y sabiendo que al realizar la curva de rendimiento se agregaron de forma constante 0.1 lb/bbl de óxido de grafeno por cada 3 lb/bbl de bentonita, se calcularon de manera independiente las concentraciones de los dos aditivos utilizando las correlaciones (A) y (B):

$$(A) \quad 20.62 \text{ [lb/bbl]Bentonita} + OG * \frac{0.1 \text{ [lb/bbl]OG}}{3.1 \text{ [lb/bbl]Bentonita} + OG} \quad (\text{Ecuación 19})$$

$$(B) \quad 20.62 \text{ [lb/bbl]Bentonita} + OG * \frac{3 \text{ [lb/bbl]Bentonita}}{3.1 \text{ [lb/bbl]Bentonita} + OG} \quad (\text{Ecuación 20})$$

$$OG = 0.665 \text{ [lb/bbl]}$$

$$\text{Bentonita} = 20.03 \text{ [lb/bbl]}$$

$$\text{NaOH} = 0.382 \text{ [lb/bbl]}$$

Finalmente se obtuvieron las concentraciones necesarias de bentonita, óxido de grafeno y soda cáustica para obtener una concentración de 15 cP.

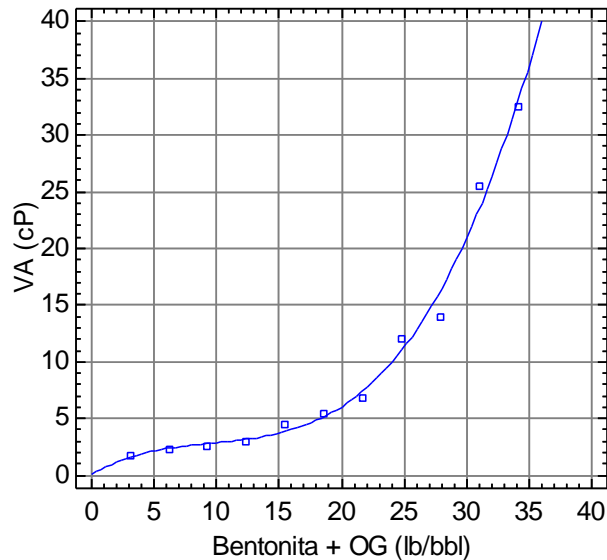
4.5.4 Bentonita + Óxido de Grafeno sin ajustar el pH. Se realizó una curva de rendimiento de la bentonita y el óxido de grafeno sin realizar ningún ajuste al pH a medida que se agregaban los aditivos, razón por la cual los resultados no fueron los esperados, pues como ya se ha mencionado el óxido de grafeno tenía un pH muy bajo, y como se explicó en los capítulos anteriores el pH del medio está fuertemente ligado a la viscosidad de un fluido base bentonita.

En la *Tabla 37* se encuentran los datos obtenidos y en la *Figura 42* se encuentra la curva de rendimiento para el caso en mención.

Tabla 37. Prueba de rendimiento de la bentonita + óxido de grafeno sin ajustar el pH

Rendimiento Bentonita + OG @ pH No Ajustado						
Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	Bentonita + OG (lb/bbl)	Ø600 (1)	Ø600 (2)	Ø600 (Media)	Va (cP)
3.00	0.10	3.10	3.50	3.50	3.50	1.75
6.00	0.20	6.20	4.50	4.50	4.50	2.25
9.00	0.30	9.30	5.00	5.00	5.00	2.50
12.00	0.40	12.40	6.00	6.00	6.00	3.00
15.00	0.50	15.50	9.00	9.00	9.00	4.50
18.00	0.60	18.60	10.50	11.00	10.75	5.38
21.00	0.70	21.70	14.00	13.50	13.75	6.88
24.00	0.80	24.80	24.00	24.00	24.00	12.00
27.00	0.90	27.90	28.00	28.00	28.00	14.00
30.00	1.00	31.00	51.00	51.00	51.00	25.50
33.00	1.10	34.10	65.00	65.00	65.00	32.50

Figura 42. Curva de rendimiento de la bentonita + óxido de grafeno sin ajustar pH

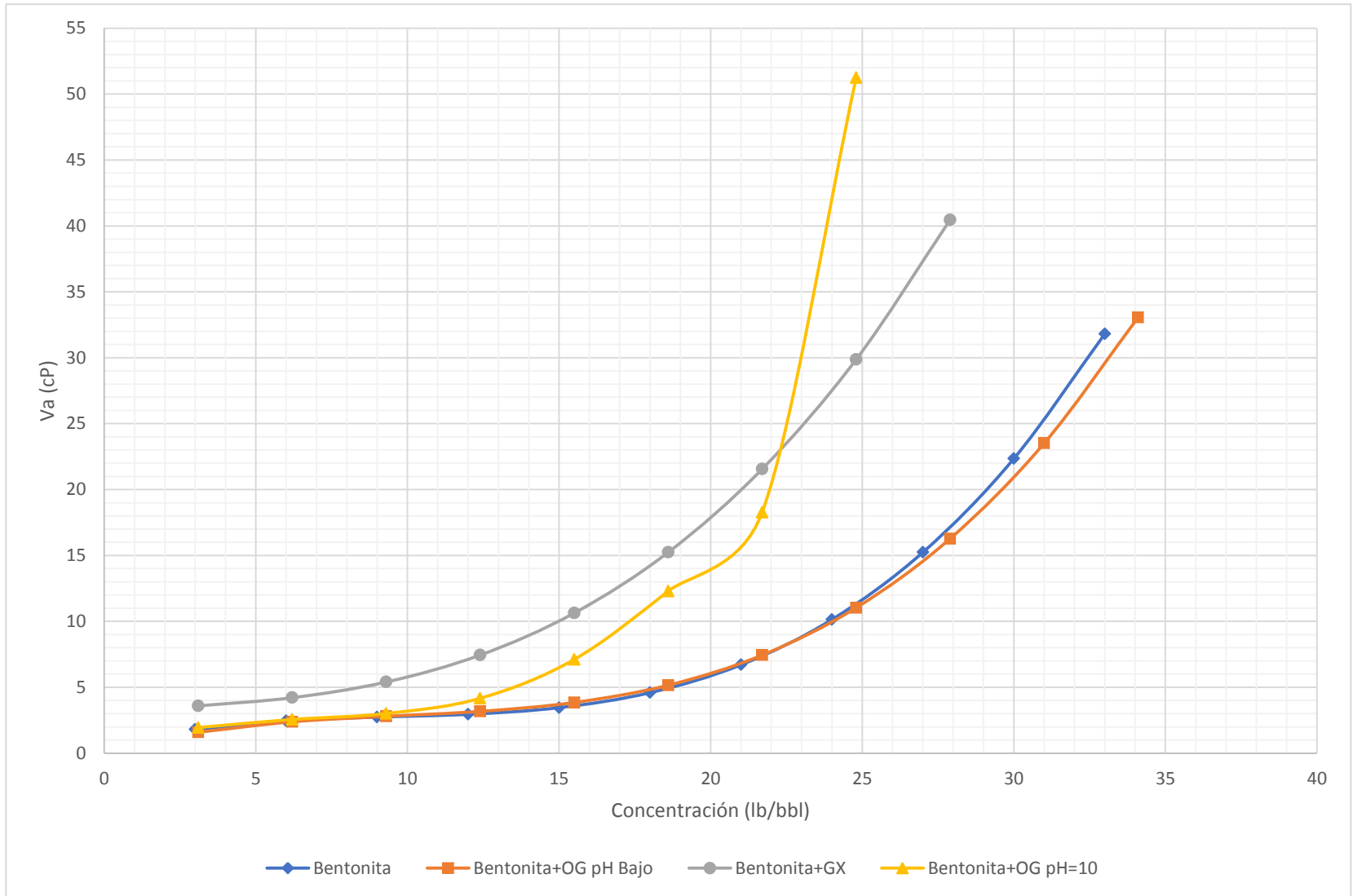


El comportamiento de la curva obtenida fue muy similar al de la bentonita, evidenciándose que al agregar óxido de grafeno (cuyo pH es muy bajo) como extendedor sin ajustar el pH, no tiene ningún efecto positivo sobre la viscosidad aparente. Esta comparación se aprecia de una mejor manera la *Figura 42*.

Por lo anterior, para este caso no se tuvo en cuenta el efecto del óxido de grafeno sobre las propiedades de la bentonita.

En la *Figura 43*, se encuentran las curvas de rendimiento de los aditivos utilizados. En ella es posible evidenciar la diferencia que existe entre las curvas de la bentonita y la bentonita utilizando aditivos como extendedores de sus propiedades

Figura 43. Rendimiento de los diferentes sistemas utilizados



En la *Figura 43* es bastante notorio el efecto que tiene el óxido de grafeno cuando se ajusta el pH y la goma xantana sobre la bentonita. La curva obtenida con la bentonita y el óxido de grafeno sin realizar un ajuste del pH tiene un comportamiento igual al de la bentonita sola, traduciéndose en un efecto prácticamente nulo sobre su rendimiento.

Es interesante que la curva de Bentonita+OG pH=10 (color amarillo), presenta un gran salto luego de sobrepasar el valor de V_a de 15 cP, superando aun la curva de la Bentonita +GX (color gris).

En la *Tabla 38* se encuentran los valores de rendimiento para los diferentes sistemas evaluados.

Tabla 38. Rendimiento de los aditivos utilizados

Producto	Concentración a 15 cP (lb/bbl)	C (% en peso)	Rendimiento (bbl/Ton)
Bentonita	26.88	7.19	74.40
Bentonita + Goma xantana	18.47	4.90	108.31
Bentonita + Óxido de Grafeno pH=10	20.62	5.39	96.99
Bentonita + Óxido de Grafeno sin ajustar pH	27.24	7.45	73.42

Como se evidencia en la *tabla 38*, el mayor rendimiento es de 108.31 bbl/Ton que corresponde a la bentonita con el extendedor comercial goma xantana, sin embargo, la bentonita con óxido de grafeno muestra resultados muy positivos, pues su rendimiento de 97 bbl/Ton es mucho mayor al de la bentonita y se aproxima al de la bentonita con la goma xantana.

En las *tablas 38, 39, 40 y 41* se muestra un análisis estadístico sobre los datos obtenidos experimentalmente y consignados en las *tablas 33, 34, 35 y 36* para la elaboración de las curvas de rendimiento.

4.5.5 Análisis Estadístico

Tabla 39. Análisis estadístico de la bentonita

Bentonita (lb/bbl)	Frecuencia	Media	Varianza	Desviación Estándar	Coefficiente de variación (%)
3.00	2.00	4.00	0.00	0.00	0.00
6.00	2.00	4.50	0.00	0.00	0.00
9.00	2.00	5.00	0.00	0.00	0.00
12.00	2.00	6.00	0.00	0.00	0.00
15.00	2.00	7.15	0.01	0.08	1.11
18.00	2.00	9.50	0.00	0.00	0.00
21.00	2.00	13.75	0.01	0.10	0.69
24.00	2.00	20.25	0.01	0.08	0.39
27.00	2.00	29.50	0.02	0.13	0.44
30.00	2.00	45.00	0.01	0.11	0.23
33.00	2.00	63.75	0.00	0.04	0.07

Tabla 40. Análisis estadístico de la bentonita +goma xantana

Bentonita (lb/bbl)	GX (lb/bbl)	Frecuencia	Media	Varianza	Desviación Estándar	Coefficiente de variación (%)
3.000	0.100	2.000	5.250	0.024	0.150	2.940
6.000	0.200	2.000	7.750	0.016	0.130	1.640
9.000	0.300	2.000	11.250	0.011	0.110	0.940
12.000	0.400	2.000	15.250	0.008	0.090	0.590
15.000	0.500	2.000	22.000	0.000	0.000	0.000
18.000	0.600	2.000	31.750	0.004	0.060	0.200
21.000	0.700	2.000	39.250	0.003	0.060	0.140
24.000	0.800	2.000	62.500	0.000	0.000	0.000
27.000	0.900	2.000	80.250	0.002	0.040	0.050

Tabla 41. Análisis estadístico de la bentonita + óxido de grafeno pH=10

Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	Frecuencia	Media	Varianza	Desviación Estándar	Coefficiente de variación (%)
3.000	0.100	2.000	2.000	0.000	0.000	0.000
6.000	0.200	2.000	2.500	0.000	0.000	0.000
9.000	0.300	2.000	3.000	0.000	0.000	0.000
12.000	0.400	2.000	4.375	0.014	0.120	2.730
15.000	0.500	2.000	6.875	0.009	0.100	1.390
18.000	0.600	2.000	12.375	0.005	0.070	0.570
21.000	0.700	2.000	18.500	0.000	0.000	0.000
24.000	0.800	2.000	51.250	0.005	0.070	0.140

Tabla 42. Análisis estadístico de la bentonita + óxido de grafeno sin ajustar pH

Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	Frecuencia	Media	Varianza	Desviación Estándar	Coefficiente de variación (%)
3.000	0.100	3.100	3.500	0.000	0.000	0.000
6.000	0.200	6.200	4.500	0.000	0.000	0.000
9.000	0.300	9.300	5.000	0.000	0.000	0.000
12.000	0.400	12.400	6.000	0.000	0.000	0.000
15.000	0.500	15.500	9.000	0.000	0.000	0.000
18.000	0.600	18.600	10.750	0.012	0.110	1.000
21.000	0.700	21.700	13.750	0.009	0.095	0.693
24.000	0.800	24.800	24.000	0.000	0.000	0.000
27.000	0.900	27.900	28.000	0.000	0.000	0.000
30.000	1.000	31.000	51.000	0.000	0.000	0.000
33.000	1.100	34.100	65.000	0.000	0.000	0.000

4.6 COMPARACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO CON EL ADITIVO COMERCIAL PAC-L

Esta prueba se llevó a cabo siguiendo el procedimiento API RP 13B-1, utilizando la filtro prensa a baja presión (100 psi). Su propósito fue realizar un mayor acercamiento al efecto que tiene el OG sobre el volumen de filtrado y las propiedades de la torta del fluido, comparándolo con el aditivo comercial Pac-L, producido por la empresa Halliburton, el cual se encontraba disponible en el laboratorio de lodos de la escuela de ingeniería de petróleos.

Para la realización de la prueba se usó la misma formulación del fluido base agua-bentonita utilizada en las pruebas anteriores (25 lb/bbl). Para comprobar el efecto en el control de filtrado del OG, se prepararon fluidos idénticos con la formulación descrita y posteriormente se hicieron adiciones de igual concentración en cada fluido y se procedió a medir el filtrado API. Las concentraciones de Pac-L y OG variaron desde 0.1 hasta 0.4 lb/bbl con un paso de 0.1 lb/bbl. La formulación de cada fluido se muestra en la *Tabla 43*.

Tabla 43. Formulación de los fluidos preparados para la prueba.

Tipo de fluido de perforación	Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	Pac-L (lb/bbl)
Base	25.0	0.0	0.0
Base + OG	25.0	0.1	0.0
	25.0	0.2	0.0
	25.0	0.3	0.0
	25.0	0.4	0.0
	25.0	0.0	0.1
Base + Pac-L	25.0	0.0	0.2
	25.0	0.0	0.3
	25.0	0.0	0.4
	25.0	0.0	0.0

Como se observó en capítulos anteriores, la disminución del pH del fluido debido a la presencia del óxido de grafeno no presentó variaciones en cuanto a las propiedades del filtrado. Sin embargo, en esta prueba se ajustó el pH del fluido con óxido de grafeno en un valor de 9.7, esto debido a que el fluido sugerido tuvo un pH correspondiente a ese valor. Para los fluidos preparados con Pac-L no se realizó ajuste de pH, puesto que este aditivo no causó cambios considerables en dicha propiedad química (*Ver tabla 45*)

En la *Tabla 44* se observan los resultados obtenidos de las propiedades de filtrado para diversas concentraciones tanto de óxido de grafeno como de PAC-L y en la *Tabla 45* se encuentran las propiedades reológicas de los fluidos preparados.

Tabla 44. Prueba de filtrado para evaluar la efectividad del OG comparándolo con el PAC L.

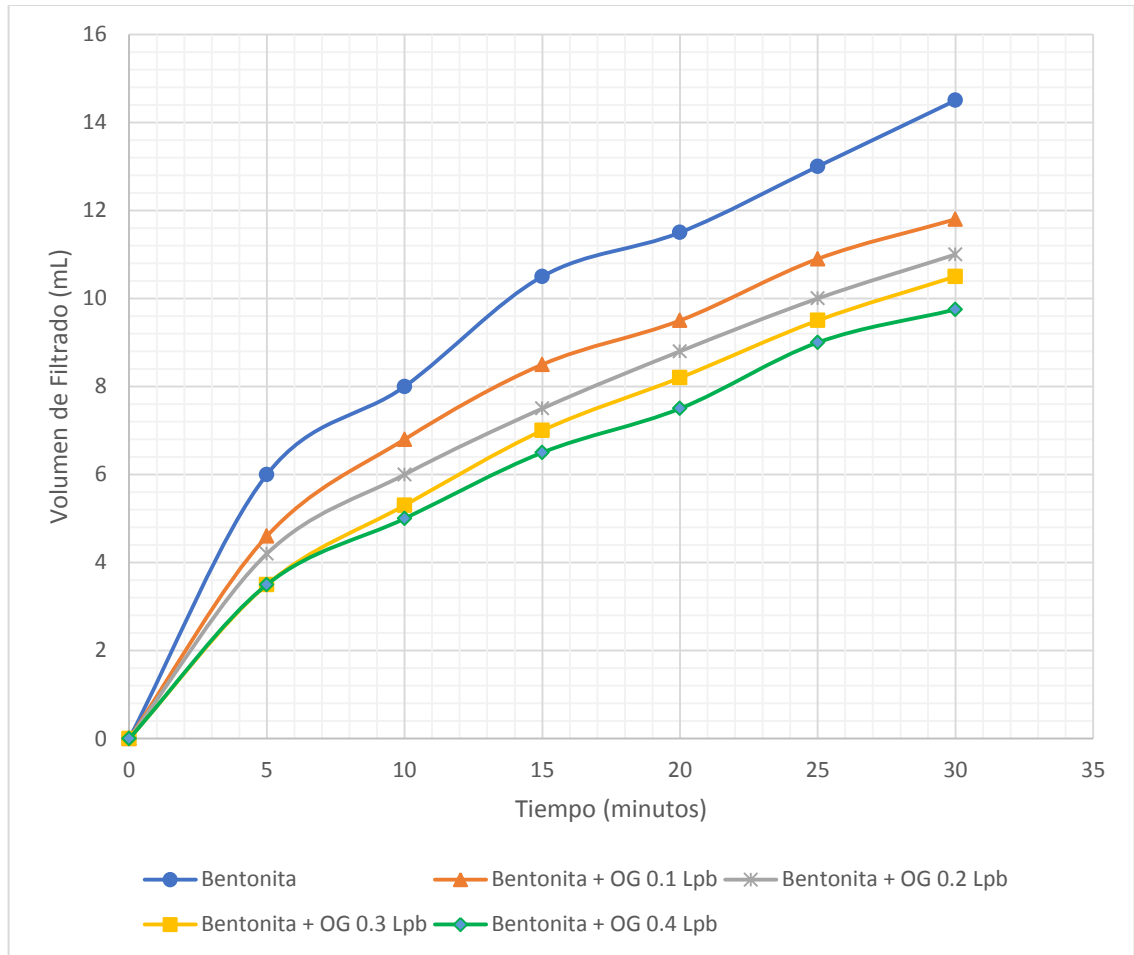
Fluido de perforación	Bentonita (lb/bbl)	OTRO (lb/bbl)	Filtrado API						Análisis Cake		
			5 min	10 min.	15 min.	20 min.	25 min.	30 min.	Consistencia	Plasticidad	Espesor (In)
Base	25.00	0.00	6.00	8.00	10.50	11.5	13.00	14.50	No	Sí	> 1/32
Base + PAC L	25.00	0.10	4.50	6.50	8.00	9.20	10.25	11.50	Si	Sí	< 1/32
Base + PAC L	25.00	0.20	4.10	6.00	7.50	8.80	10.00	10.80	Si	Sí	< 1/32
Base + PAC L	25.00	0.30	4.00	5.50	7.00	8.40	9.25	10.00	Si	Sí	< 1/32
Base + PAC L	25.00	0.40	3.00	4.60	6.00	6.90	7.50	8.50	Si	Sí	< 1/32
Base + OG	25.00	0.10	4.60	6.80	8.50	9.50	10.90	11.80	Si	Sí	< 1/32
Base + OG	25.00	0.20	4.20	6.00	7.50	8.80	10.00	11.00	Si	Sí	< 1/32
Base + OG	25.00	0.30	3.50	5.30	7.00	8.20	9.50	10.50	Si	Sí	< 1/33
Base + OG	25.00	0.40	3.50	5.00	6.50	7.50	9.00	9.75	Si	Sí	< 1/32

Tabla 45. Propiedades reológicas obtenidas al comparar el OG con el PAC L

Fluido de perforación	Bentonita (lb/bbl)	Otro (lb/bbl)	Ø600	Ø300	Vp (Cp)	Va (cP)	YP(lb/100ft ²)	Gel	pH	Densidad(lpg)
								10 seg		
Base	25.00	0.00	19.50	11.75	7.75	9.75	4.00	1.75	9.70	8.60
Base + PAC L	25.00	0.10	22.50	13.25	9.25	11.25	4.00	1.90	9.70	8.65
Base + PAC L	25.00	0.20	27.63	16.63	11.00	138.13	5.63	2.50	9.65	8.65
Base + PAC L	25.00	0.30	32.25	20.00	12.25	16.13	7.75	2.50	9.60	8.65
Base + PAC L	25.00	0.40	35.75	22.75	13.00	17.88	9.75	3.00	9.40	8.65
Base + OG	25.00	0.10	23.75	15.25	8.50	11.88	6.75	2.75	9.70	8.65
Base + OG	25.00	0.20	24.75	17.25	7.50	12.38	9.75	3.35	9.70	8.65
Base + OG	25.00	0.30	25.50	17.75	7.75	12.75	10.00	3.50	9.70	8.65
Base + OG	25.00	0.40	28.50	19.25	9.25	14.25	10.00	3.65	9.70	8.65

En la *Figura 44* se aprecia el efecto que tiene la adición de pequeñas cantidades de OG al fluido base agua-bentonita, en una gráfica de volumen de filtrado vs tiempo.

Figura 44. Efecto de la adición de óxido grafeno sobre el volumen de filtrado vs tiempo.



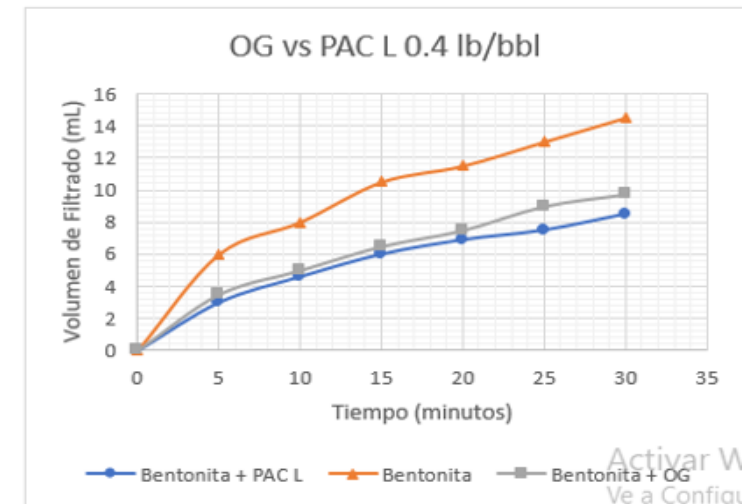
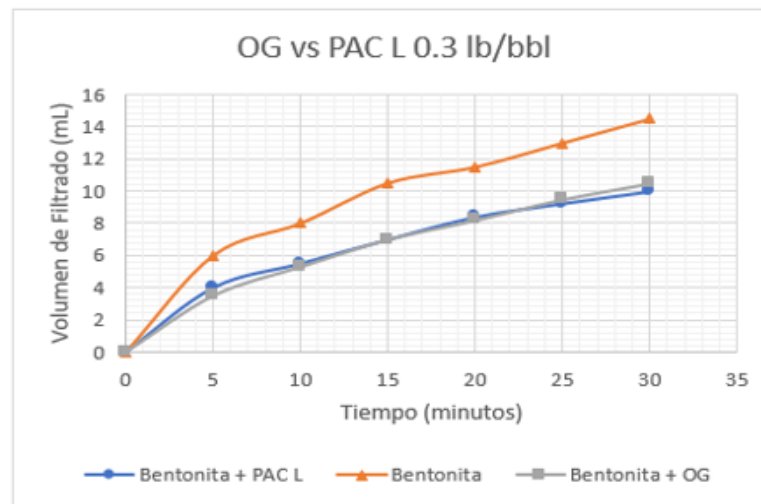
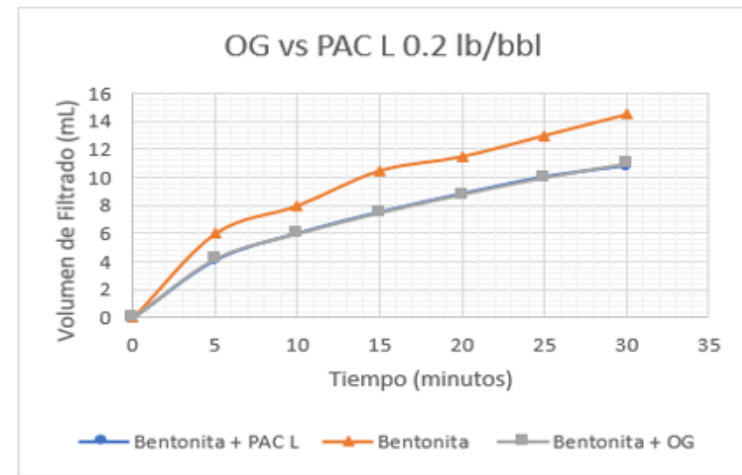
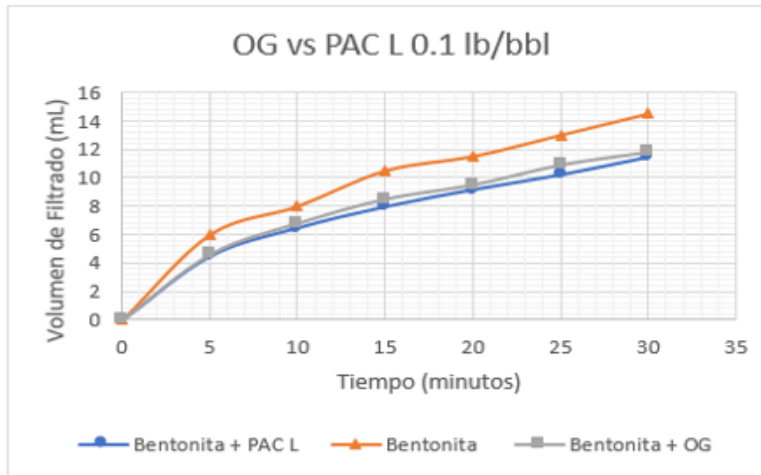
Como se aprecia en la *Figura 44*, al añadir tan solo una concentración de 0.1 lb/bbl de OG se presenta una disminución considerable en el volumen de filtrado con respecto al fluido base bentonita. A su vez, a medida que se aumenta la concentración de OG el volumen de filtrado continúa disminuyendo, llegando a ser

del 32.76% a un tiempo de 30 minutos con respecto al fluido base para el caso en el que se añadieron 0.4 lb/bbl.

De lo anterior es posible evidenciar el potencial que puede llegar a tener el OG no solo sobre las propiedades reológicas de un fluido de perforación, sino también sobre sus propiedades del filtrado.

En la *Figura 45*, se compara el efecto del OG con el aditivo comercial Pac-L sobre el volumen de filtrado, para las diferentes concentraciones de aditivos utilizadas, las cuales fueron 0.1, 0.2, 0.3, y 0.4 lb/bbl.

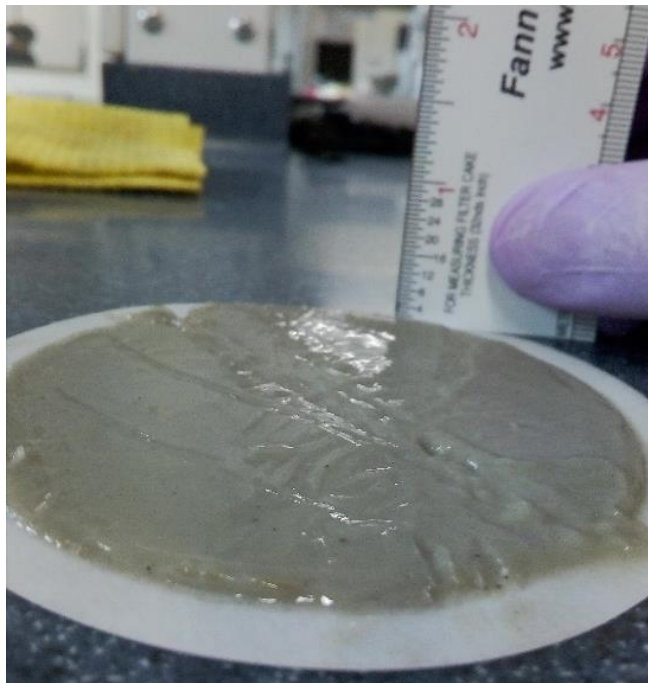
Figura 45. Comparación del efecto del OG y el PAC L sobre el volumen de filtrado a 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 lb/bbl.



En la *Figura 45* es posible evidenciar para cada uno de los casos que el OG tiene un comportamiento muy similar al aditivo comercial PAC L, reduciendo en gran manera el volumen de filtrado al compararse con la bentonita. Lo cual demuestra que el OG actúa de forma efectiva como un aditivo controlador de filtrado en un fluido base bentonita, y lo sitúa como un candidato ideal para la próxima generación de aditivos, teniendo en cuenta sus otras propiedades¹⁴⁵.

4.6.1 Análisis de las tortas. En la *Figura 46*, se encuentra la imagen de la torta obtenida con el fluido base, y en la *Figura 47* se encuentran las tortas obtenidas de los fluidos preparados con OG a diferentes concentraciones.

Figura 46. Torta del fluido base (25 lb/bbl bentonita)



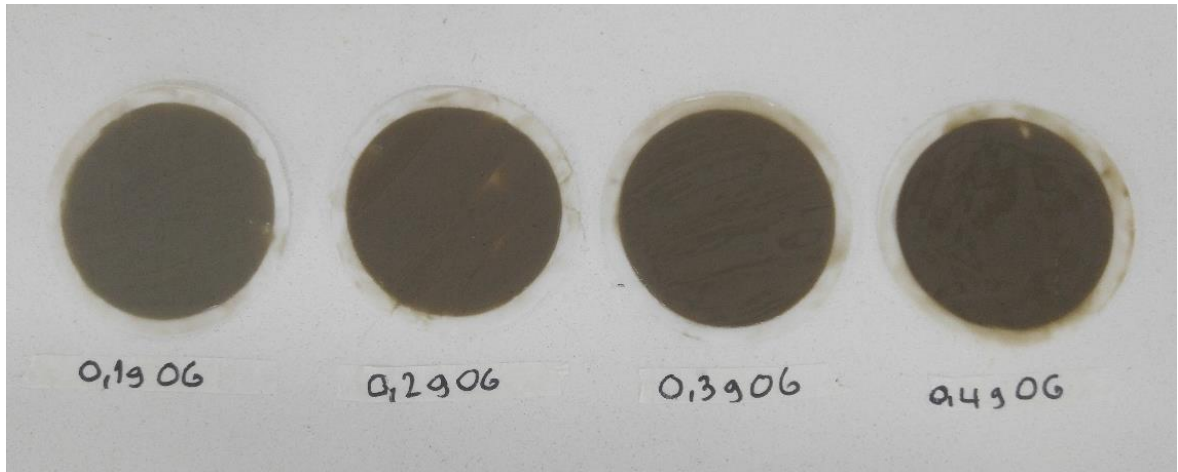
Inconsistente

No plástica

> 1 / 32 “

¹⁴⁵ KOSYNKIN, Dmitry, et al. Op cit.

Figura 47. Tortas obtenidas para los fluidos preparados con OG.



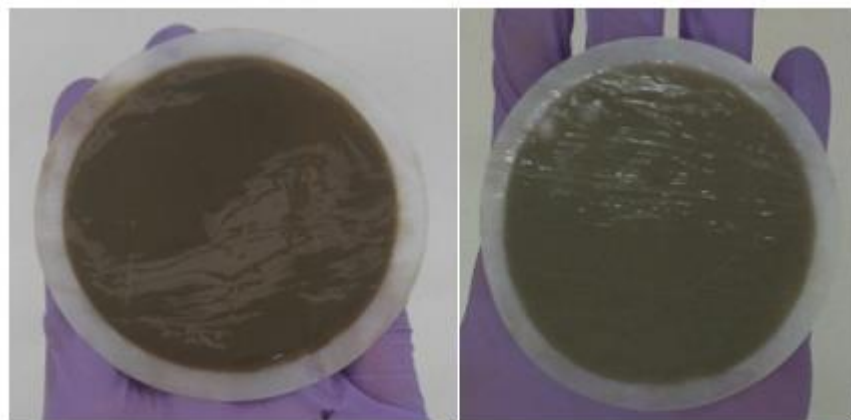
Consistentes

Plásticas

< 1 / 32"

En la *Figura 48* se aprecian en paralelo las tortas obtenidas con OG y Pac-L a una concentración de 0.2 lb/bbl.

Figura 48. Tortas obtenidas con el OG(Izquierda) y el Pac-L(Derecha) a 0.2 lb/bbl.



Consistentes

Plásticas

< 1 / 32"

Como se aprecia en la *Figura 48*, la torta que se obtuvo con la bentonita presentaba una consistencia regular y un espesor notablemente mayor a 1/32 pulgadas. Las obtenidas con el OG presentaron muy buena consistencia y plasticidad, y a su vez tenían un espesor menor a 1/32 pulgadas para todos los casos (*Ver figura 48*).

De las tortas obtenidas con el Pac-L se destaca su delgadez, teniendo un espesor aún menor a las obtenidas con el OG. Tenían a su vez muy buenas propiedades en cuanto a consistencia y plasticidad (*Ver figura 48*).

4.7 ANÁLISIS REOLÓGICO PARA PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DEL FLUIDO BENTONÍTICO CON ÓXIDO DE GRAFENO OBTENIDO.

Según Ariza et al.,¹⁴⁶ predecir el comportamiento de un fluido de perforación es fundamental, puesto que éste cumple con funciones tales como la limpieza del hueco y el mantenimiento de la presión del sistema. Razón por la cual, es importante conocer el modelo reológico que más se ajusta al fluido de perforación, con el objetivo de mejorar la operación del pozo al tiempo que se disminuyen costos operacionales.

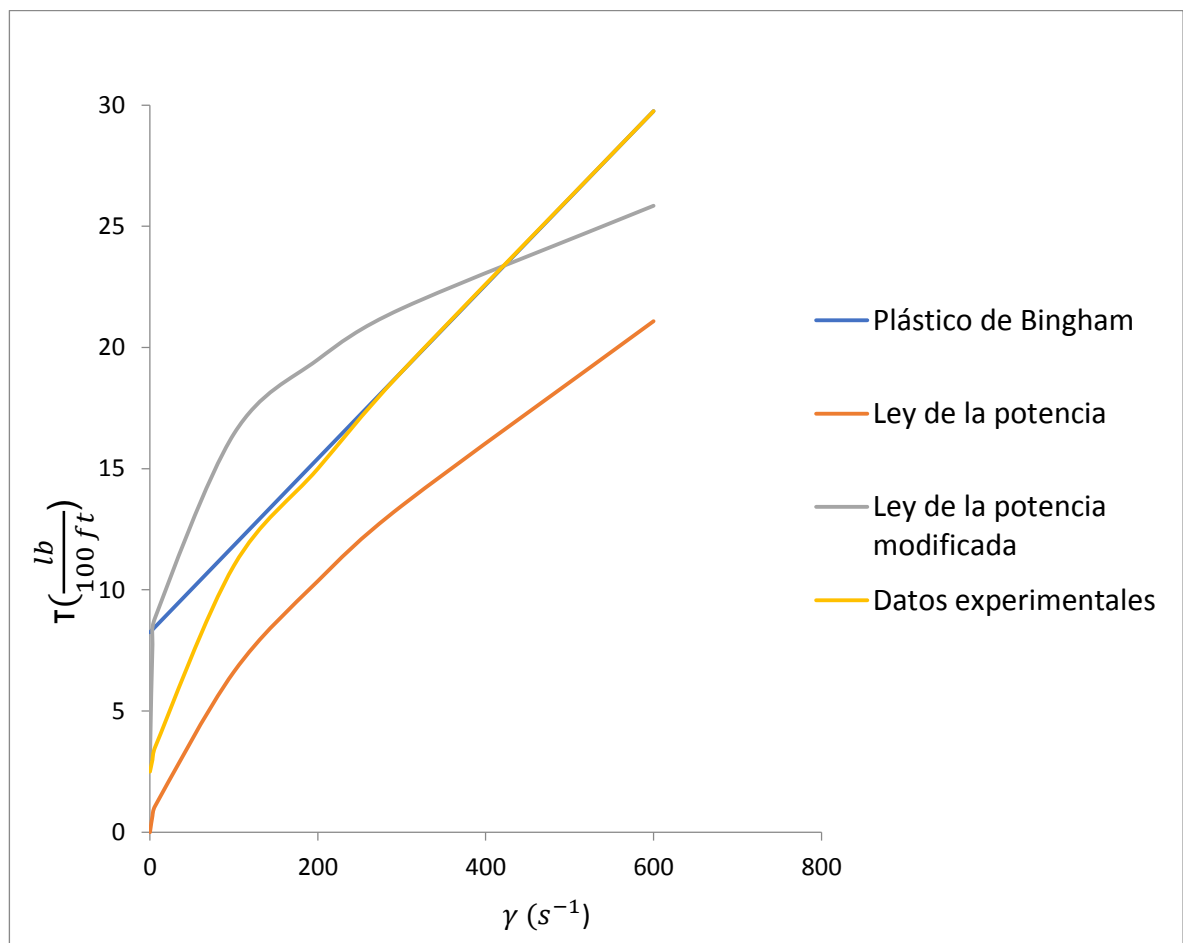
Al fluido de perforación reforzado con óxido de grafeno, cuya formulación alcanzaba una viscosidad aparente de 15 cP, y que fue sometido a envejecimiento, se le realizó un reograma. Un reograma es el resultado de graficar la relación esfuerzo de corte vs velocidad de corte. Dicho reograma fue construido para los modelos plástico de Bingham, ley de la potencia y ley de la potencia modificada. Al final, se seleccionó el modelo que más se ajustaba al comportamiento del fluido de perforación por estimación de errores porcentuales,

¹⁴⁶ ARIZA LEON, Emiliano, et al. Análisis reológico para predecir y mejorar el comportamiento reológico hidráulico durante la perforación de un pozo. Volumen 11, No.1. Revista fuentes, 2013. 11(1). ISSN-e 1657-6527. Disponible en: <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/3613>

donde se comparaban los datos obtenidos en laboratorio, con los datos arrojados por el modelo. El modelo con menor porcentaje de error fue el seleccionado.

La *figura 48* muestra los diferentes modelos reológicos para el fluido de perforación de 15 cP, además, se grafican también los datos experimentales obtenidos en laboratorio.

Figura 48. Reograma para el fluido de perforación de bentonita + óxido de grafeno encontrado @ $V_a = 15$ cP.



A priori, el modelo plástico de Bingham es el de mayor ajuste para valores de velocidad de corte altas y la ley de potencia modificada la de mejor ajuste para valores de velocidad de corte bajos (menores a 200 rpm), sin embargo, para

reforzar dicha idea se halló la desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales, hallando el error porcentual.

La fórmula utilizada para hallar el error fue:

$$\% \text{ Error} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\hat{\tau}_i - \tau_i|}{\tau_i}}{n} * 100 \quad (\text{Ecuación 21})$$

Donde:

$\hat{\tau}_i$ = *esfuerzo de corte calculado por el modelo en cada punto.*

τ_i = *esfuerzo de corte medido experimentalmente.*

n = *número de medidas.*

Los datos de error obtenidos para cada modelo se resumen en la *tabla 46*.

Tabla 46. Porcentaje de error para cada modelo reológico.

Modelo	%Error
Plástico de Bingham	73,79
Ley de la potencia	52,77
Ley de la potencia modificada	45,70

Los porcentajes de error fueron relativamente altos. Esto es debido a que el viscosímetro FANN sólo dispone de lecturas para 6 velocidades de corte ($\theta_3, \theta_6, \theta_{100}, \theta_{200}, \theta_{300}, \theta_{600}$). Como los modelos (salvo plástico de Bingham) no exhiben un comportamiento lineal, al pasar de un punto a otro con un número tan limitado de medidas, se genera incertidumbre. Buscando obtener la máxima precisión, se propuso dividir el análisis hidráulico utilizando dos modelos reológicos: para velocidades de corte bajas (hasta θ_{100}) usar la ley de la potencia modificada y, para velocidades de corte superiores a θ_{100} usar el modelo plástico de Bingham.

Lo anterior se sustenta en las *tablas 46 y 47*.

Tabla 47. Porcentajes de error para velocidades de corte $\leq \theta_{100}$

Modelo	%Error Hasta (θ_{100})
Plástico de Bingham	128,44
Ley de la potencia	29,72
Ley de la potencia modificada	71,10

Tabla 48. Porcentajes de error para velocidades de corte $> \theta_{100}$

Modelo	%Error después (θ_{100})
Plástico de Bingham	0,93
Ley de la potencia	29,73
Ley de la potencia modificada	8,89

4.8 PRUEBAS DE ENVEJECIMIENTO

Después de obtener mediante el software *Statgraphics Centurion*TM las formulaciones de 3 fluidos de perforación para los que la viscosidad aparente era 15 cp, quiso comprobarse que experimentalmente se obtendrían valores idénticos de viscosidad aparente, en cada uno de los fluidos. Esto fue cierto para los fluidos de perforación de goma xantana y bentonita, sin embargo, en el fluido de perforación de bentonita + óxido de grafeno, con la formulación sugerida por el software no se obtuvo una viscosidad aparente de 15 cP, esto se explica porque la formulación obtenida por la herramienta informática estuvo basada en la curva de rendimiento del óxido de grafeno, que fue construida con datos experimentales obtenidos en el laboratorio de lodos y cementos del instituto colombiano del petróleo (ICP), mientras que las pruebas de envejecimiento se desarrollaron en el laboratorio de lodos de la escuela de ingeniería de petróleos UIS. Aunque se trató de emular al máximo las condiciones experimentales del laboratorio del ICP, debe tenerse en cuenta que difícilmente un experimento será igual a otro, porque resulta casi imposible repetir todas las condiciones. Debido a la razón expuesta, a la formulación del fluido de perforación de bentonita + óxido de grafeno, se le agregaron cantidades de dichos aditivos hasta completar la viscosidad aparente

objetivo (15 cP). Esto explica porqué la formulación propuesta en la *tabla 49* no coincide con la formulación obtenida en las pruebas de rendimiento para el fluido de bentonita y óxido de grafeno.

Las formulaciones dadas por el software para los fluidos de perforación de bentonita y bentonita + goma xantana, y el fluido de perforación de bentonita + óxido de grafeno cuya formulación final se obtuvo en laboratorio se muestran en la *tabla 49*.

Tabla 49. Formulaciones de fluidos de perforación para los que $V_a=15$ Cp.

Fluido de perforación No	Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	NaOH (lb/bbl)	Goma Xantana (lb/bbl)
1	25.000	0.000	0.000	0.000
2	18.870	0.000	0.000	0.595
3	22.000	0.700	0.243	0.000

A los fluidos de perforación preparados con las formulaciones observadas en la *tabla 49* se les realizaron pruebas de reología y filtrado API durante 2 días consecutivos con el objetivo de detectar si los valores sufrían alguna desviación respecto al valor obtenido el primer día, o si por el contrario se mantenían.

4.8.1. Pruebas de envejecimiento: reología y filtrado. En las *tablas 49 y 50*, se muestran todas las propiedades reológicas medidas durante 2 días consecutivos, además se consignan también valores de pH y densidad.

En las *tablas 51 y 52*, se muestran los datos de filtrado obtenidos durante 4 días consecutivos para los tres lodos de $v_a=15$ Cp.

Tabla 50. Pruebas de envejecimiento: reología, día 1.

Fluido#	Medida #	Ø600	Ø300	Ø200	Ø100	Ø6	Ø3	Vp (Cp)	Va (Cp)	YP (lb/100 ft ²)	Geles		pH	Densidad(lpg)
											10 seg	10 min		
1	1	30.00	19.00	15.00	10.00	3.50	2.50	10.75	14.87	8.25	2.00	18.00	9.70	8.60
	2	29.50	19.00	15.00	10.00	3.50	3.00	10.75	14.87	8.25	2.00	18.00	9.70	8.60
	Promedio	29.75	19.00	15.00	10.00	3.50	2.75	10.75	14.87	8.25	2.00	18.00	9.70	8.60
2	1	29.50	19.50	16.00	11.50	3.50	3.00	9.75	14.75	10.00	3.50	7.00	9.40	8.60
	2	29.50	20.00	16.00	11.80	3.80	3.00	9.75	14.75	10.00	3.80	6.50	9.40	8.60
	Promedio	29.50	19.75	16.00	11.65	3.65	3.00	9.75	14.75	10.00	3.65	6.75	9.40	8.60
3	1	30.00	22.00	19.50	15.50	9.50	8.00	8.25	15.25	14.00	13.00	29.00	10.00	8.60
	2	31.00	22.50	20.00	15.00	9.00	8.00	8.25	15.25	14.00	13.00	29.00	10.00	8.60
	Promedio	30.50	22.25	19.75	15.25	9.25	8.00	8.25	15.25	14.00	13.00	29.00	10.00	8.60
Día #	1													

Tabla 51. Pruebas de envejecimiento: reología, día 2.

Fluido#	Medida #	Ø600	Ø300	Ø200	Ø100	Ø6	Ø3	Vp (Cp)	Va (Cp)	YP (lb/100 ft ²)	Geles		pH	Densidad(lpg)
											10 seg	10 min		
1	1	34.50	22.00	17.00	10.00	2.50	1.50	12.75	17.12	8.75	3.00	19.00	9.70	8.60
	2	34.00	21.00	17.50	11.00	3.00	1.50	12.75	17.12	8.75	3.00	18.50	9.70	8.60
	Promedio	34.25	21.50	17.25	10.50	2.75	1.50	12.75	17.12	8.75	3.00	18,75	9.70	8.60
2	1	30.00	19.00	15.50	10.50	5.00	2.50	10.75	15.00	8.50	4.50	7.00	9.40	8.60
	2	30.00	19.50	16.00	11.00	4.50	3.00	10.75	15.00	8.50	4.00	7.50	9.40	8.60
	Promedio	30.00	19.25	15.75	10.75	4.75	2.75	10.75	15.00	8.50	4,25	7.25	9.40	8.60
3	1	30.00	21.00	17.00	12.00	8.00	7.00	9.25	15,25	12.00	9.00	24.00	10.00	8.60
	2	31.00	21.50	17.50	12.50	7.00	6.00	9.25	15,25	12.00	9,50	24.50	10.00	8.60
	Promedio	30.50	21.25	17.25	12.25	7.50	6.50	9.25	15,25	12.00	9,25	24.25	10.00	8.60

Tabla 52. Pruebas de envejecimiento: filtrado, día 1.

Fluido #	Filtrado API [ml]						Análisis Cake		
	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	25 min.	30 min.	Consistencia	Plasticidad	Espesor (in)
1	4.50	7.25	8.80	10.00	11.20	12.30	Sí	Sí	=1/32 "
2	4.00	6.25	8.00	9.50	10.70	11.50	Sí	Sí	<1/32
3	3.00	4.50	5.75	7.00	8.00	9.10	Sí	Sí	<1/32
Día #	1								

Tabla 53. Pruebas de envejecimiento: filtrado, día 2.

Fluido #	Filtrado API [ml]						Análisis Cake		
	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	25 min.	30 min.	Consistencia	Plasticidad	Espesor (in)
1	3.60	5.50	6.80	8.00	9.40	10.10	Sí	Sí	>1/32
2	3.50	5.25	6,80	8.00	9.00	10.10	Sí	No	<1/32
3	3.30	5.00	6.00	7.30	8.20	9.200	Sí	Sí	<1/32
Día #	2								

De las tablas 49 y 50, puede deducirse que las propiedades reológicas no tuvieron cambios significativos durante los dos días en los fluidos de perforación. El fluido de perforación número 1, fue el que exhibió un cambio más notable en la viscosidad aparente pasando de un valor de 14,875 cP a 17,125 cP. Por su parte el fluido de perforación número 2, tuvo un leve aumento en la viscosidad aparente pasando de 14,75 cP a 15 cP. El fluido de perforación número 3 no tuvo cambios en este sentido. Esto se explica porque la bentonita sufre hidratación en función del tiempo, lo que deriva en un aumento de la viscosidad, por eso dicho aumento es más notorio en el fluido de perforación que solamente está compuesto por bentonita.

Respecto al filtrado API, pudo confirmarse que el óxido de grafeno tiene gran capacidad para el control de dicha propiedad, puesto que durante los dos días, el lodo que contenía óxido de grafeno fue el de menor pérdidas de filtrado. Lo anterior se evidencia en las *figuras 49 y 50*.

Figura 49. Filtrado API vs tiempo para los fluidos de perforación sometidos a pruebas de envejecimiento: día 1.

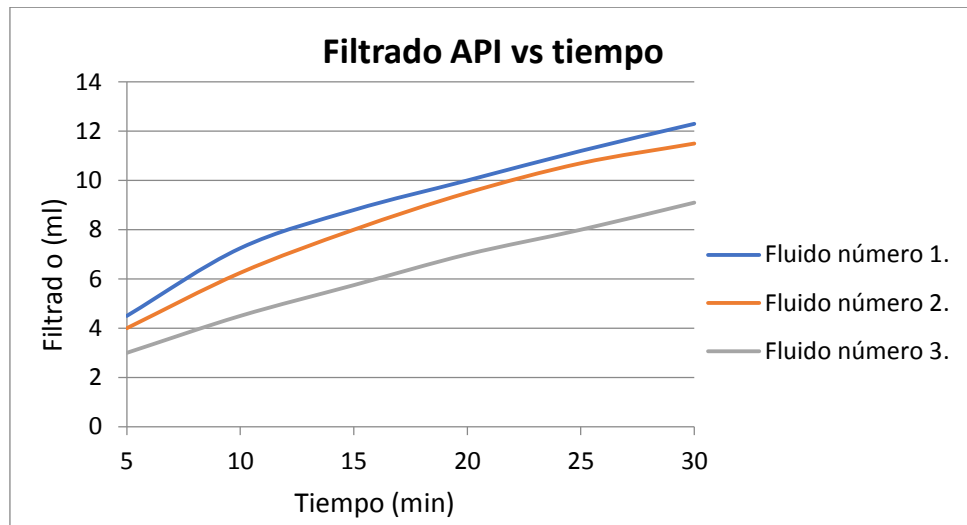
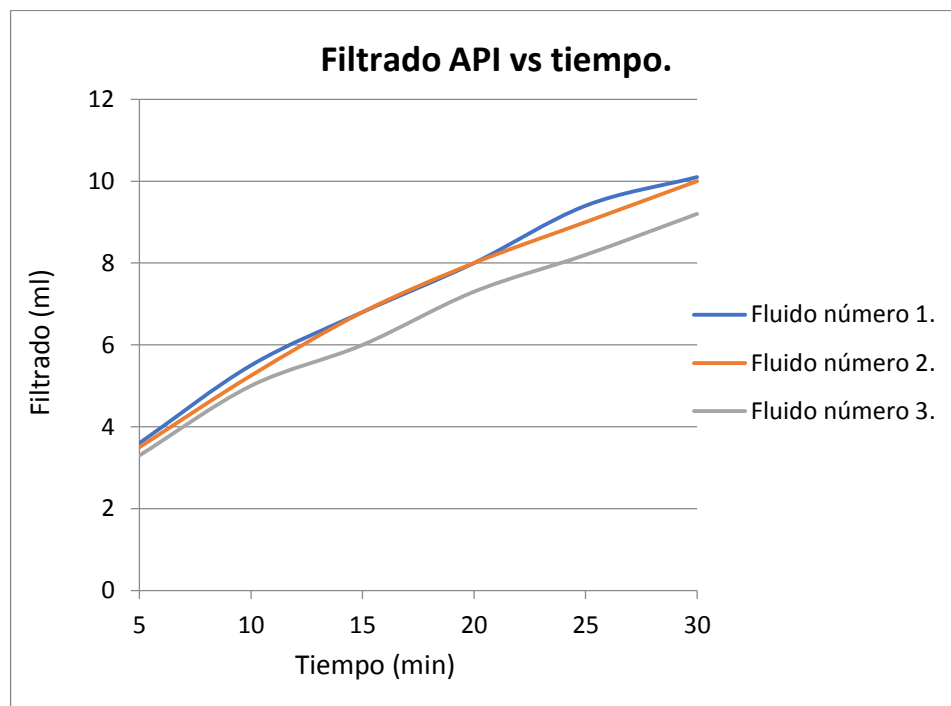


Figura 50. Filtrado API vs tiempo para los fluidos de perforación sometidos a pruebas de envejecimiento: día 2.



4.8.2 Análisis económico. Para el análisis de costos se tomaron en cuenta los fluidos preparados para la prueba de envejecimiento, es decir las tres formulaciones cuya viscosidad llegaba a 15 cP.

Los precios para los aditivos comerciales (bentonita y goma xantana), se obtuvieron cotizando en negocios dedicados a la venta de este tipo de insumos en la ciudad de Bucaramanga; el precio del óxido de grafeno fue proporcionado por funcionarios del laboratorio LEAM del parque tecnológico UIS- Guatiguará y correspondió a 16 USD/g. Para tener mayor certeza en el precio del óxido de grafeno, quiso hacerse un estudio económico más estricto donde se incluyeran los precios de los aditivos usados en su síntesis, el precio/hora de cada equipo de laboratorio, entre otras variables. Sin embargo, esta tarea no pudo realizarse, dado que el laboratorio LEAM no cuenta con los datos exactos del costo de funcionamiento de los equipos. El día que se escribió este libro, un grupo de ingenieros industriales se estaba dedicando a dicha labor.

Tabla 54. Análisis económico.

Fluido No	Bentonita (lb/bbl)	OG (lb/bbl)	NaOH (lb/bbl)	GX (lb/bbl)	Bentonita (COP/lb)	OG (COP/lb)	NaOH (COP/lb)	GX (COP/lb)	Precio fluido/Bbl (COP)
1	25.00	0.00	0.00	0.00	1000	2219325 1.50	12700. 52	14968. 47	25000.00
2	18.87	0.00	0.00	0.59					27776.23
3	22.00	0.70	0.24	0.00					15560362.30

Aunque a priori el fluido de perforación con óxido de grafeno es 600 veces más costoso que los fluidos de perforación con goma xantana y bentonita, debe tenerse en cuenta que el valor presentado corresponde a la elaboración de solo 1 gramo, y que, al ser algo novedoso es costoso, puesto que su producción no se hace a gran escala. Sin embargo, si se quisiera usar a nivel industrial y, en consecuencia, producir grandes cantidades, su costo se vería disminuido.

5. CONCLUSIONES

- Se han llevado a cabo hasta el momento diferentes trabajos de investigación donde se han demostrado los efectos positivos y las ventajas que el grafeno y sus derivados tienen sobre las propiedades reológicas de los fluidos de perforación, mayormente base agua. También se destacan en dichos trabajos mejoras en las propiedades de filtrado, lubricidad, conductividad térmica, y prevención del hinchamiento de arcillas al utilizar los nanomateriales.
- El óxido de grafeno utilizado en el presente trabajo se sintetizó utilizando el método de Hummers modificado, a un tiempo de oxidación de 12 horas. La afinidad de dicho material con el agua debido a la presencia de grupos funcionales polares en su estructura permitió una muy buena dispersión en un fluido de perforación base agua-bentonita. El óxido de grafeno tiene propiedades similares al grafeno, dentro de las cuales se destacan su tamaño nanométrico y su buena resistencia térmica.
- En las pruebas de compatibilidad se observó que el óxido de grafeno no causó cambios sustanciales en los demás aditivos que puedan afectar de manera negativa las propiedades del fluido de perforación. Por ejemplo, el pH que es un parámetro crítico, puesto que está asociado a problemas de corrosión cuando es de carácter ácido, y causa floculación en la arcilla para valores por encima de 10, no tuvo variaciones significativas durante los 30 días de la prueba. Para tener una referencia, se evidencia que la muestra de óxido de grafeno + bentonita tenía un pH inicial de 8,1 y en el día 30 tenía el mismo valor, de manera idéntica sucedió con las 5 muestras restantes.
- Se evaluó el comportamiento reológico de un fluido de perforación base agua-bentonita con adiciones de óxido de grafeno, y se evidenció que dicho

nanomaterial mejoró las propiedades reológicas con respecto a un fluido base compuesto únicamente por bentonita. Con la adición de 0.4 libras por barril (lb/bbl) de óxido de grafeno se obtuvieron incrementos en las viscosidades plástica y aparente del 40% y 50% respectivamente, de igual manera los esfuerzos de gel a 10 segundos y 10 minutos del fluido fueron incrementados en un 40% y 80% respectivamente, y el yield point presentó un incremento hasta del 100% con la adición de dicha cantidad del nanomaterial.

- El óxido de grafeno demostró ser un aditivo controlador de filtrado en un fluido de perforación base agua-bentonita, obteniéndose una disminución cercana al 30% en el volumen perdido de la fase acuosa a 30 minutos, para la adición de 0.4 lb/bbl de óxido de grafeno con respecto al fluido base. Se destaca a su vez el mejoramiento de las propiedades de las tortas obtenidas al agregar óxido de grafeno, siendo estas plásticas, consistentes y con espesores menores a 1/32 pulgadas.
- El rendimiento de la bentonita mejoró en un 30% con el óxido de grafeno como agente extendedor con adiciones de 0.1 lb/bbl, pasando de 74.4 Bbl/Ton a 97 Bbl/Ton. Lo anterior ajustando el pH de la mezcla en cada paso de adición a un valor igual a 10. Al no ajustar el pH, no se evidenció ninguna mejora en el rendimiento de la bentonita por la adición de nanofluidos de óxido de grafeno.
- El óxido de grafeno es tan eficiente como el aditivo comercial Pac-L al evaluarlos como controladores de filtrado en un fluido base agua-bentonita, utilizando la filtro prensa API a 100 psi, al agregarlos en iguales concentraciones, desde 0.1 hasta 0.4 lb/bbl. A su vez tuvieron ambos un muy buen efecto sobre las propiedades de las tortas de los fluidos preparados, siendo en todos los casos consistentes, plásticas y con un espesor menor a 1/32 pulgadas.

- El efecto de la caída del pH por debajo de 8.2 del fluido de perforación debido a la adición de altas concentraciones de nanofluido de óxido de grafeno, que tiene un carácter ácido, derivó en una disminución de las propiedades reológicas del fluido de perforación, puesto que este valor de pH impide la correcta hidratación de la arcilla. Este efecto negativo se corrige adicionando soda cáustica para aumentar el pH. Cuando la concentración de nanofluido es lo suficientemente baja para no causar una disminución en el pH por debajo del 8.2, el fluido de perforación exhibe un incremento en sus propiedades reológicas.
- Aunque para este trabajo, el fluido de perforación con óxido de grafeno resultó 600 veces más costoso que los fluidos de perforación con goma xantana y bentonita, debe considerarse que al ser una tecnología relativamente nueva es costosa, puesto que su producción no se hace a gran escala. Sin embargo, si se quisiera usar a nivel industrial y, en consecuencia producir grandes cantidades, su costo se vería disminuido.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar la oxidación en fase líquida del grafito a un tiempo inferior y superior a 12 horas, y evaluar el efecto que este cambio en el tiempo de oxidación tiene sobre el óxido de grafeno y la modificación en las propiedades reológicas y de filtrado de un fluido de perforación a base de bentonita.
- Llevar a cabo el proceso de purificación del óxido de grafeno de una forma más rigurosa, llegando a obtener una solución con un pH más alto que el obtenido en este trabajo, el cual fue de 2.
- A la hora de agregar la solución de óxido de grafeno a un fluido de perforación se debe tener en cuenta el efecto que este tendrá sobre el pH del fluido y por lo tanto sobre sus propiedades, especialmente las reológicas. Por lo anterior se debe llevar a un valor predeterminado con aditivos como la soda caustica.
- Realizar diferentes curvas de rendimiento de la bentonita + óxido de grafeno ajustando el pH de la solución a valores diferentes de 10, con el fin de determinar un valor mínimo de pH a partir del cual el óxido de grafeno tiene un efecto positivo como extendedor de la bentonita.
- Realizar pruebas de reología y filtrado HPHT a un fluido de perforación con óxido de grafeno para comprobar el efecto que este tiene sobre dichas propiedades del fluido de perforación a condiciones reales de yacimiento y así demostrar sus posibles ventajas sobre otro tipo de aditivos comerciales usados actualmente.
- Utilizar el óxido de grafeno como aditivo en un fluido de perforación que se vaya a aplicar a un campo colombiano y evaluar los cambios que se presentan en

todas sus propiedades, tales como viscosidad plástica y aparente, yield point, esfuerzos de gel, volumen de filtrado, alcalinidad del filtrado (Pf y Mf), contenido de arenas, contenido de sólidos estabilización de lutitas, entre otras.

- Evaluar el efecto que tiene el óxido de grafeno en presencia de contaminantes como sal (NaCl) y cal.

BIBLIOGRAFÍA

_____. Densidad del Lodo y Su Importancia. Enero, 2016. Disponible en: <http://perfob.blogspot.com/2016/01/densidad-del-lodo-y-su-importancia.html>

AFTAB, ISMAIL, Abdul Razak & IBUPOTO, Zafar Hussain. Enhancing the rheological properties and shale inhibition behavior of water-based mud using nanosilica, multi-walled carbon nanotube, and graphene nanoplatelet. [En línea]. Egyptian Journal of Petroleum. Egypto, 2017. ISSN:20902468. 26(2), 291-299. Disponible en: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1110062116300137?token=38DADC29D859D5A2CB564255FFDE6FF69FBE863B1410B18D21A7D6E6D96BE40F513B930F3F0E05DACCAE48CB2CFA3D2E>

AMANULLAH, ALARFAJ, Mohammed K., & AL-ABDULLATIF, Ziad Abdullrahman. (2011, January 1). Preliminary Test Results of Nano-based Drilling Fluids for Oil and Gas Field Application. [En línea]. Society of Petroleum Engineers. Amsterdam, The Netherlands, 2011. Disponible en: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-139534-MS>

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Specification 13^a. Specification for Drilling Fluids – Specifications and Testing. 18th Edition, agosto 2010.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Glossary of drilling fluid an associated terms. 2nd edición. Boletín. Dallas, API. 1979.

ARIZA LEON, Emiliano, CÁRDENAS MEDINA, Camilo Andres, SÁNCHEZ MARTINEZ, John Jairo & MACHUCA BOADA Werney. Análisis reológico para predecir y mejorar el comportamiento reológico hidráulico durante la perforación

de un pozo. Volumen 11, No.1. Revista fuentes, 2013. 11(1). ISSN-e 1657-6527. Disponible en: <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/3613>

BAUTISTA CUADROS, Fernando, & FLÓREZ BARRETO, Elkin Dario. Factibilidad del uso de almidón de yuca como aditivo en lodos de perforación. [tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2011.

CANO MARQUEZ, Abraham, RODRIGUEZ MACIAS, Fernando, CAMPOS DELGADO, Jessica & VEGA CANTU, Yadira. Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. [En línea]. Nano Lett, May 2009. p. 1–5. Disponible en. https://www.researchgate.net/publication/24176802_Ex-MWNTs_Graphene_Sheets_and_Ribbons_Produced_by_Lithium_Intercalation_and_Exfoliation_of_Carbon_Nanotubes

CAREY, Francis. Química Orgánica. [En línea]. 6 ed., Ed. Mc Graw Hill, México. 2006, pp 445. Disponible en. <https://www.yumpu.com/es/document/view/58683538/quimica-organica-6ta-edicion-francis-a-carey>

CASTRO CELY, Alba Liliana, & GÓMEZ CAÑÓN, Juan David. Estudio de la factibilidad del uso del almidón de achira como aditivo en lodos de perforación base agua [tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2012.

CHOI, Wonbong, LAHIRI Indranil, SEELABOYINA, Raghunandan & KANG, Yong soo. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Febrero 5 2010, 35 (1), pp. 53-71

FANN INSTRUMENT COMPANY. Model 35A/SR12 Viscometer. "The Standard of the Industry". Oil Well Cements. Houston, Texas USA. 2007. Disponible en: https://www.fann.com/content/dam/fann/Brochures/Viscometer_Model_35_12Speed.pdf

GENG, Yan, WANG, Shu Jun & KIM, Jang Kyo. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. [En línea]. Volumen 336. Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science, 15 August 2009, 336, pp 592–598. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979709004147>

GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (crg), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Trabajo de pregrado, mención en Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias, 2012.

GONZALES CARMONA, Jose, VOZMEDIANO HERNÁNDEZ, Maria Angeles & GUINEA, Francisco. Electrónica del grafeno.[En línea]. Investigación y Ciencia, 2010, pp 42-49. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/32750/1/lyC-2010-Sept-Paco%20Guinea-1.pdf>

HAGHI, MIRMAHALEH, Moein MehdiPour & THOMAS, Sabu. Foundations of nanotechnology: Pore size in carbon – based nano- adsorbent. Volumen 1. Oakville, ON, Canada: Apple Academic Press Inc, 2015.

HAMILTON, Christopher & BARRON, Andrew. GRAPHENE. [En línea]. [acceso el 25 octubre 2011]. Disponible en: <http://cnx.org/content/m29187/latest/>

HO, Chai Yee, YUSUP, Suzana, SOON, Chok Vui, & ARPIN, Mohamad Taufiq. Rheological Behaviour of Graphene Nano-sheets in Hydrogenated Oil-based Drilling Fluid. [En línea]. Procedia Engineering. Malaysia, 2016. 148, 49-56.

Disponible en: https://ac.els-cdn.com/S1877705816309572/1-s2.0-S1877705816309572-main.pdf?_tid=000bab61-b9bc-4442-857e-1c156498bcd4&acdnat=1539023485_f7f5d8385bc430b3cc283c2b158c6f15

HOELSCHER, Katherine Price, YOUNG, Steve, FRIEDHEIM, Jim, & DE STEFANO, Guido. Nanotechnology Application in Drilling Fluids. Offshore Mediterranean Conference. [En línea]. Ravenna, Italy, 2013, March 20. Disponible en: <https://www.onepetro.org/conference-paper/OMC-2013-105>

HUMMERS, William & OFFEMAN, Richard. Preparation of Graphitic Oxide.[En línea]. J. Am. Chem. Soc., septiembre 25 1957, 80 (6), pp 1339. Disponible en. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01539a017>

IMCO SERVICES. Tecnología aplicada de lodos. 7ª Edición. USA, 1981.

ISMAIL, Abdul Razak, AFTAB, IBUPOTO, Zafar Hussain, & ZOLKIFILE. The novel approach for the enhancement of rheological properties of water-based drilling fluids by using multi-walled carbon nanotube, nanosilica and glass beads.[En línea]. Volumen 139. Journal Of Petroleum Science And Engineering. 2016. 139, 264-275. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516300365#!>

JIAO, Di. & SHARMA, Mujkul. Mechanism of Cake Buildup in Crossflow Filtration of Colloidal Suspensions. [En línea]. Volumen 162. Journal of Colloid and Interface Science. February 1994. pp.454-462. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979784710605#!>

KATSNELSON, Mikhail. Graphene: Carbon in two dimensions.[En línea]. Volumen 10. Elsevier, Materials today, Radboud University Nijmegen: Nijmegen,

Netherlands, 2007, 10 (1-2), pp 20-27. Disponible en. https://ac.els-cdn.com/S1369702106717886/1-s2.0-S1369702106717886-main.pdf?_tid=09122b0d-9725-4ef3-9fdb-43700377b5e4&acdnat=1539030202_7bebf09e8f5b65e2ac266b02ffba046

KOSYNKIN, Dmitry, CERIOTTI, Gabriel, WILSON, Kurt, LOMEDA, Jay, SCORSONE, Jason, PATEL, Arvind, FRIEDHEIM, James & TOUR, James. Graphene Oxide as a High-Performance Fluid-Loss-Control Additive in Water-Based Drilling Fluids. *ACS Applied Materials & Interfaces*. United States, 2011. 4(1), pp.222-227. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am2012799>

LI, Shulian, OSISANYA, Samuel, & HAROUN, Mohammed. Development of New Smart Drilling Fluids Using Nano-Materials for Unconventional Reservoirs. [En línea]. Society of Petroleum Engineers. Abu Dhabi, UAE, 2016, November 7. Disponible en: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-183509-MS>

LUMMUS, James. Drilling fluids optimization: a practical field approach. Society of Petroleum Engineers. Pennwell Corp; 1st Edition edition. (December 1, 1986). ISBN-10: 0878143068.

MADKOUR, Tarek, FADL, Samar, DARDIR, & MEKEWI, Mohamed. High performance nature of biodegradable polymeric nanocomposites for oil-well drilling fluids.[En línea]. Volumen 25. Egyptian Journal Of Petroleum. June 2016. (2), 281-291. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062115300301#!>

MANCILLA POLANCO, Adel Alberto, y QUIROGA BERDUGO, Camilo Andrés. Estudio de la factibilidad del uso de pulpa de café como aditivo en lodos de perforación. [tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga, Colombia, 2012

MARCANO, Daniela, KOSYNKIN, Dmitry, BERLIN, Jacob, SINITSKII, Alexander, SUN, Zhengzong, SLESAREV, Alexander, ALEMANY, Lawrence, LU, Wei & TOUR, James. Improved Synthesis of Graphene Oxide. [En línea]. ACS Nano, American Chemical Society: July 22 2010, 4 (8), pp 4806-4814. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn1006368>

MARTÍNEZ GUERRA, CIFUENTES QUINTAL & DE COSS. Grafeno: un paso hacia el futuro. Volumen 2. Mundo Nano, Universidad Nacional Autónoma de México: Mérida, Yucatán, México, octubre 2009, 1 (2), pp 15-16.

MI & SWACO. Drilling Fluids Engineering Manual. Version 2,0. Houston, Texas. 2001.

NASSER, Jamal, JESIL, Anna, MOHIUDDIN, Tariq, RUQESHI, Majid, DEVI, Geetha & MOHATARAM, Shahjahan. Experimental Investigation of Drilling Fluid Performance as Nanoparticles. [En línea]. *World Journal of Nano Science and Engineering*, Sultan Qaboos University: Al khoudh, Oman, 2013. 03(03), pp.57-61. Disponible en: <https://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=36673>

NEUBERGER, Neil, ADIDHARMA, Hertanto. & FAN, Maohong. Graphene: A review of applications in the petroleum industry. [En línea]. Volumen 167 *Journal of Petroleum Science and Engineering*. August 2018. pp.152-159. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410518303218>

NOVOSELOV, GEIM, MOROZOV, JIANG, ZHANG, DUBONOS, GRIGORIEVA & FIRSOV. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Volumen 306. *Science*. Chernogolovka, Russia, 2004. pp 666-669.

OCHOA LARA, Ismael Orlando, et al. Evaluación de un tratamiento químico para el control de parafinas del crudo campo Colorado. [En línea]. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería de Petróleos y Escuela de Química, 2011. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/rion/v24n2/v24n2a08.pdf>

PDVSA-CIED. Fluidos de perforación. [En línea]. 1ª Edición. Anzoátegui, Venezuela, 2002. pp. 3-8, 29-45. Disponible en: https://issuu.com/franciscormz10/docs/manual_de_fluidos_de_perforaci__n_p

RAFATI, Roozbeh, SMITH, Sean Robert, HADDAD Sharifi Amin, NOVARA, Rizky & HAMIDI, Hossein. Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: A review of recent advances. [En línea]. Volumen 161. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. February 2018. pp.61-76. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092041051730949X>

REEVES, Andrew, PURO, Henry & SMITH, Ralph. Inhalation carcinogenesis from various forms of asbestos, *Environmental Research*, Volume 8, Issue 2, Wayne State University: Detroit, Michigan, USA, 1974, pp. 178-202, ISSN 0013-9351.

RIDHA, Syahrir, IBRAHIM, Arif, SHAHARI, Radzi & FONNA, Syarizal. Graphene nanoplatelets as high-performance filtration control material in water-based drilling fluids.[En línea]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. 352, p.012025. Disponible en: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/352/1/012025/pdf>

VIVAS RIAÑO, Leidy Yuliana. Aplicaciones de la nanotecnología en la industria de petróleo y gas – estado del arte. Trabajo de pregrado, mención en Ingeniería de petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2016.

SI, Yongchao & SAMULSKI, Edward. Synthesis of Water Soluble Graphene. [En línea]. ACS, Nano Letters. University of North Carolina at Chapel Hill: Chapel Hill, North Carolina, 2008, 8 (6), pp 1679-1682. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl080604h>

SINGH, Virendra, JOUNG, Daeha, ZHAI, Lei, DAS, Soumen, KHONDAKER, Saiful & SEAL, Sudipta. Graphene Based Materials: Past, Present and Future. [En línea]. Volumen 56. Elsevier, October 2011. pp. 1–94. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642511000442>

SKOOG, Douglas, HOLLER, James & NIEMAN, Timothy. Principios de análisis instrumental. [En línea]. 5 ed., Editorial Mc Graw Hill, Universidad Complutense de Madrid: España, 2001, pp 322, 353-355 (UV-Vis). 411, 438-441, 450-452 (IR). 291, 297-298, 315 (DRX). 578, 592-593 (Microscopías). 593-596 (SEM). Disponible en: <https://es.scribd.com/doc/63892151/Principios-de-Analisis-Instrumental-Skoog-Holler-Nieman-5ta-Edicion>

SOMANI, Prakash, SOMANI, Savita & UMENO, Masayoshi. Planer nanographenes from camphor by CVD. [En línea]. Volumen 430. Chem. Phys. Lett. October 2006. p.430–456. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009261406009018>

STANKOVICH, Sasha, DIKIN, Dmitriy, PINER, Richard, KOHLHAAS, Kevin, KLEINHAMMES, Alfred, JIA, Yuanyuan, WU, Yue, NGUYEN, SonBinh & RUOFF, Rodney. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. [En línea]. Carbon. March 2007. p.1–45. Disponible en: <http://utw10193.utweb.utexas.edu/Archive/RuoffsPDFs/160.pdf>

STRICKLAND, Eliza. Unzip a Carbon Nanotube, Get a Nanoribbon, Revolutionize Electronics?. April 2009. Disponible en:

<http://blogs.discovermagazine.com/80beats/2009/04/16/unzip-a-carbon-nanotube-get-a-nanoribbon-revolutionize-electronics/#.W61iz2hKjIU>

SUNDAR, Syam, SHARMA, Viswanatha Korada, NAIK, Malavath Thavarya & SINGH, Manoj Kumar. Empirical and theoretical correlations on viscosity of nanofluids: a review. [En línea]. Volumen 25. Renew. Sustain. Energy Rev. September 2013. p. 670–686. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113002542#!>

TAEÑO GONZALES, Maria. Óxido de grafeno: el más desconocido de la familia del carbono. [En línea]. Nanotecnologia.fundaciontelefonica.com. Agosto 24, 2016. [Consultado el 26 Sep. 2018]. Disponible en: <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2016/08/24/oxido-de-grafeno-el-mas-desconocido-de-la-familia-del-carbono/>

TAHA, Norasazly Mohd, & LEE, Sean. Nano Graphene Application Improving Drilling Fluids Performance. International Petroleum Technology Conference. [En línea]. Doha, Qatar, December 6- 9, 2015. Disponible en: <https://www.onepetro.org/conference-paper/IPTC-18539-MS>

TERRONES, Mauricio, BOTELLO, Andres, CAMPOS DELGADO Jessica, LÓPEZ URIAS, Florentino, VEGA CANTU, Yadira, RODRÍGUEZ MACIAS, Fernando, ELÍAS, Ana Laura, MUÑOZ SANDOVAL, Emilio, CANO MARQUEZ, Abraham, CHARLIER, Jean Christophe & TERRONES, Humberto. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. [En línea]. Volumen 5. Elsevier, Nano Today, agosto 2010, pp 351-372. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013210000848>

THE NOBEL PRIZE. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: GRAPHENE, compiled by the Class Physics of the Royal Swedish Academy of

Sciences. [En línea]. 5 October 2010. [acceso el 3 noviembre de 2010].
Disponibile en:
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf

THOMAS, Sabu, RAFIEI, Saeedeh, MAGHSOODLOU, Shima & AFZALI, Arezo. Foundations of Nanotechnology: Nanoelements Formation and Interaction. Volumen 2. Oakland, Canada: Apple Academic Press, Inc., 2015. 411 p.

TIMOFEEVA, Elena, ROUTBORT, Jules & SINGH, Dileep. Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids. [En línea]. Journal of Applied Physics. July 2009;106: 014304. Disponible en:
<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3155999?journalCode=jap>

VICULIS, Lisa, MACK, Julia & KANER, Richard. A chemical route to carbon nanoscrolls. [En línea]. Vol 299. Science. 28 February, 2003. p.299, 1361. Disponible en: <http://science.sciencemag.org/content/299/5611/1361>

VILA SEOANE, Maximiliano Facundo. Nanotecnología: Su Desarrollo en Argentina, sus Características y Tendencias a Nivel Mundial. [En línea]. [tesis de maestría]. Universidad Nacional de General Sarmiento: Buenos Aires, Argentina, 2011. Disponible en: <https://www.ungs.edu.ar/wp-content/uploads/2012/03/Vila-Sean-Maximiliano-Facundo-T%3%A9sis-de-Maestr%3%ADa-Versi%3%B3n-Final.pdf>

WANG, Guoxiu, YANG, Juan, PARK, Jinsoo, GOU, Xinglong, WANG, Bei, LIU, Hao & YAO, Jane. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. [En línea]. J. Phys. Chem. University of Wollongong: Australia, 2008, 112, pp 8192–8195. Disponible en:
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp710931h>

WISSELER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications.
[En línea]. Volumen 156. Elsevier, Journal of Power Sources, June 01 2006, pp
142-150. Disponible en:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306003430>