

**EVALUACIÓN DE LOS COMPONENTES EFECTIVOS DEL MUCÍLAGO DEL
FIQUE PARA LA INHIBICIÓN DE ARCILLAS**

NATHALIE MELINA CORREA NIÑO

EUSEBIO JOSÉ OROZCO CERA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2010

**EVALUACIÓN DE LOS COMPONENTES EFECTIVOS DEL MUCÍLAGO DEL
FIQUE PARA LA INHIBICIÓN DE ARCILLAS**

NATHALIE MELINA CORREA NIÑO

EUSEBIO JOSÉ OROZCO CERA

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero de Petróleos

Director

M.Sc. EMILIANO ARIZA LEÓN

Ingeniero de Petróleos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2010

A DIOS, porque tú me diste la oportunidad de iniciar este camino, Te amo, GRACIAS DIOS.

*A mis padres, sin sus sueños y esfuerzos este triunfo no existiría, ustedes sembraron un semilla con gran ilusión; el amor y la admiración que les tengo me dieron fortaleza y sabiduría para cuidar día a día el crecimiento de esta semilla, porque quería producir el mejor fruto para ustedes llenándolos de felicidad.
Los amo.*

A mi hermana, porque este trabajo nos demuestra que querer es poder y que debemos persistir para que nuestras metas sean éxitos.

*A Sergio Barbosa, porque no hay nada mas satisfactorio que lograr este éxito y llenar de felicidad a nuestros seres queridos. Yo confié en ti, Te amo.
A mis amigos, porque este éxito hay que celebrarlo, y quien más que ustedes que siempre han estado en estos momentos, GRACIAS.*

“La posibilidad de realizar un sueño es lo que hace que la vida sea interesante.” Pablo Coelho.

Con mucho cariño Nathalie Melina Correa Niño

Mi tesis la dedico con toda mi voluntad y disposición.

*Al Deus Sol Invictus por darme la oportunidad de disminuir
la entropía local todos estos largos años.*

*A mis padres Rosita y Jesús que me dieron la vida y han estado
apoyándome desde siempre y para siempre; me enseñaron que
no hay meta suficiente alta para aquellos llenos de fe y
esperanzas en un futuro mejor.*

*A mis hermanos Humberto (el vato), Efraín (el ángel del cielo),
Karen (Karenchuu), José Gregorio (el gollo) y todos mis demás
hermanos y hermanas que siempre tendré presentes y siempre
llevaré en mi mente.*

*A mis amigos de toda la vida que no solo me acompañaron en
estos últimos años sino que siempre me brindaron respeto y
confianza, cosas que no tienen precio y sabré nunca olvidar.*

*A todos aquellos que colaboraron a que este humilde servidor
lograra un paso más en su corta vida y además me enseñaron
que el éxito es inevitable...*

*El pasado solo sirve para dos cosas: planificar el futuro y
aprender a no desperdiciar el presente*

Eusebio José Orozco Cera

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

A Dios, puesto que gracias a él tenemos la oportunidad de cumplir con uno de nuestros sueños, y sabemos que él será artífice de cada uno de los logros que alcancemos de hoy en adelante.

A nuestros padres por su amor y apoyo incondicional en este sueño.

Al profesor Emiliano Ariza León por su grandiosa colaboración en la culminación de este proyecto, al ingeniero Nicolas Santos Santos, por su amistad y ayuda incondicional en el camino de culminación de nuestro trabajo.

A la escuela de Ingeniería de petróleos y la escuela de ingeniería química a todas las personas que hacen parte de ellas, especialmente a las siguientes entidades:

Escuela de ingeniería de petróleos: laboratorio de lodos y cementos, laboratorio de fluidos.

Escuela de ingeniería química: laboratorio de biomasa, laboratorio de procesos y laboratorio de espectroscopia infrarroja.

Escuela de química: laboratorio de consultas industriales, laboratorio de biomasa y laboratorio de bioquímica.

Incluyendo los técnicos, laboratoristas y encargados que nos colaboraron en esta enorme tarea.

CONTENIDO

	Pág
RESUMEN	
INTRODUCCION	19
1.MARCO TEORICO	23
1.1 MINERALOGÍA DE LA ARCILLA	24
1.1.2 Grupo del Caolín.	25
1.1.3 Grupo de la Illita	26
1.1.4 Grupo de las Esmécticas.....	27
1.2 PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LA ARCILLA	29
1.3 CLASIFICACION DE LUTITAS PROBLEMAS	31
1.3.1 Lutitas Clase 1.....	32
1.3.2 Lutitas Clase 2.....	32
1.3.3 Lutitas Clase 3.....	32
1.3.4 Lutitas Clase 4.....	34
1.3.5 Lutita Clase 5.	34
1.4 MECANISMO DE INESTABILIDAD DE LAS ARCILLAS	35
1.4.1 Hidratación.	35
1.4.2 Intercambio cationico.....	36
1.4.3 Adsorción osmótica.	38
1.4.4 Fuerzas tectónicas.	39
1.5 ESTABILIZACIÓN DE LA LUTITA	40

1.5.1 Aspectos generales para prevenir problemas de hinchamiento de arcilla en la perforación	41
1.5.2 Inhibidores.....	43
2 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	44
2.1 RECONOCIMIENTO Y FORMULACION DEL PROBLEMA.....	44
2.2 SELECCIÓN DE LOS FACTORES	45
2.2.1 Termino efectividad.....	47
2.2.2 Selección de factores antes de tratamiento para mucilago filtrado	47
2.2.3 Selección de factores después de tratamiento para mucilago	48
2.2.4 Niveles de los factores.....	50
2.2.5 Variables de bloqueo.....	50
2.2.6 Variables dependientes.....	51
2.3 SELECCIÓN DEL TIPO DE DISEÑO EXPERIMENTAL	52
2.3.1 Diseño factorial <i>Plackett-Burman</i> con 8 factores.....	52
2.4 PLANTEAMIENTO DEL ANALISIS DE VARIANZA	53
2.5 CONSIDERACIONES DE LA FASE EXPERIMENTAL	54
2.5.1 Mediciones de concentraciones iniciales.....	54
2.5.2 Proceso para cambiar concentración de los componentes.....	55
2.5.3 Realización hidrólisis acida.....	58
2.5.4 Determinación concentraciones iniciales de iones metálicos en el mucilago tratado.....	58
2.5.5 Medición azucares.....	59
2.5.6 Medición de aminoácidos.....	59
2.5.7 Análisis del espectro infrarrojo cercano del mucilago de fique tratado.....	59

2.6	CALCULO DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS COMPONENTES EN ESTUDIO	73
2.7	PLANTEAMIENTO DE FORMULACIONES INHIBIDORAS.....	74
2.7.1	Reología para cada formulación.....	76
2.7.2	Cálculos de inhibición para cada formulación inhibidora.....	78
3	ANALISIS DE RESULTADOS.....	82
3.1	DETERMINACIÓN MEJOR FORMULACIÓN INHIBIDORA DEL ESTUDIO	82
3.2	DETERMINACION DE LOS COMPONENTES EFECTIVOS	87
	CONCLUSIONES	94
	RECOMENDACIONES.....	96
	BIBLIOGRAFIA.....	97

LISTAS DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los minerales de la arcilla.....	31
Tabla 2. Clasificación de las lutitas problema debido al contenido de arcilla	33
Tabla 3. Tipos de inhibidores.....	43
Tabla 4. Composición mineralógica del fique	46
Tabla 5. Matriz de selección factores efectivos mucílago.....	48
Tabla 6. Matriz de selección de factores efectivos mucilago después de tratamiento	49
Tabla 7. Matriz final con los posibles componentes efectivos después de tratamiento	50
Tabla 8. Variables de bloqueo experimentales.....	50
Tabla 9. Variables dependientes seleccionadas para el estudio	52
Tabla 10. Mediciones necesarias para el cálculo de la aproximación de las concentraciones	56
Tabla 11. Tabla de cálculo para definir cantidad de agregado	57
Tabla 12. Porcentajes de metales de interés	59
Tabla 13. Resumen composicional del mucílago tratado.....	73
Tabla 14. Cálculo porcentaje de sales presentes en el mucílago de fique tratado.....	73
Tabla 15. Calculo porcentaje de sal amoniacal equivalente	74
Tabla 16. Calculo cantidad de agregado definitivo	74
Tabla 17. Niveles de codificación necesarios adaptación hoja STATGRAPHICS Plus 5.1	75
Tabla 18. Niveles de codificación necesarias alterados.....	76
Tabla 19. Fracciones necesarias de componentes para formulaciones	76
Tabla 20. Datos de reología bentonita agregada en agua dulce.....	78

Tabla 21. Datos de reología de laboratorio de la prueba muestra base con 5g de la formulación 2	80
Tabla 22. Capacidad de inhibición para formulación inhibidora 2, todos los niveles.....	81
Tabla 23. Resumen valores capacidad de inhibición calculados a todos los niveles para todas las formulaciones requeridas por el diseño.....	81
Tabla 24. Sumatoria de capacidad de inhibición para cada formulación a todos los niveles.....	82
Tabla 25. Sumatoria ordenada de capacidad de inhibición para cada formulación a todos los niveles	83
Tabla 26. Resumen capacidad de inhibición formulación con inhibidor KCl, todos los niveles.....	84
Tabla 27. Resumen capacidad de inhibición formulación con inhibidor mucílago tratado, todos los niveles	85
Tabla 28. Resumen capacidad de inhibición formulación con inhibidor mucílago tratado, KCl, formulación 10 todos los niveles.....	85
Tabla 29. Resumen relación capacidad de inhibición KCl/capacidad de inhibición, formulación 10, para todos los niveles	86
Tabla 30. ANOVA diseño PB para factor inhibición nivel 5g.....	87
Tabla 31. Posiciones relativas establecidas diseño para nivel 5g inhibidor ..	89
Tabla 32. Posiciones relativas establecidas diseño para nivel 10g inhibidor	90
Tabla 33. Posiciones relativas establecidas diseño para nivel 15g inhibidor	91
Tabla 34. Valores escogencia efectiva para los 8 componentes estudiados .	91

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Estructura fundamental de la arcilla	25
Figura 2. Estructura de la Caolinita.....	26
Figura 3. Estructura de la illita.....	27
Figura 4. Estructura de Esmectita	28
Figura 5. Estructura de sandwich de la arcilla	29
Figura 6. Proceso de hidratación.	36
Figura 7. Cargas en la estructura de la arcilla.....	38
Figura 8. Efecto del pH en 20 lb/bbl Bentonita en agua dulce laboratorio....	40
Figura 9. Composición del mucílago del fique.....	45
Figura 10. Espectro infrarrojo cercano mucílago de fique tratado.....	60
Figura 11. Espectro infrarrojo cercano del thiosulfato de sodio	61
Figura 12. Espectros infrarrojos cercanos superpuestos del mucílago tratado y el thiosulfato de sodio	62
Figura 13. Espectro infrarrojo cercano fosfato de magnesio	63
Figura 14. Espectros infrarrojos cercanos superpuestos fosfato de magnesio y mucilago de fique tratado.	64
Figura 15. Espectro infrarrojo cercano formamida.....	65
Figura 16. Espectros infrarrojos cercanos superpuestos formamida y mucílago de fique tratado	66
Figura 17. Espectro infrarrojo cercano metavanadeno amónico	67
Figura 18. Espectros infrarrojos cercanos superpuestos metavanadeno amónico y mucílago de fique tratado.....	68
Figura 19. Espectros infrarrojos cercano ciclodextrina	69

Figura 20. Espectro infrarrojos cercanos superpuestos ciclodextrina y mucílago de fique tratado	70
Figura 21. Espectro infrarrojo cercano hecogenina	71
Figura 22. Espectro infrarrojo cercano superpuesto hecogenina y mucílago de fique tratado	72
Figura 23. Yield point vs Bentonita agregada	79
Figura 24. Yield point vs Bentonita agregada muestra base con 5g de formulación 2	80
Figura 25. Sumatoria capacidad de inhibición estandarizada respecto a formulación 5	84
Figura 26. Capacidad de inhibición vs cantidad de inhibidor: KCl, mucilago de fique tratado y formulación 10.....	86
Figura 27. Gráfico de pareto estandarizado capacidad inhibición nivel 5g....	88
Figura 28. Gráfico de Pareto estandarizado para capacidad de inhibición nivel 10g	89
Figura 29. Gráfico de Pareto estandarizado para capacidad inhibición nivel 15g.....	90

Resumen

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LOS COMPONENTES EFECTIVOS DEL MUCÍLAGO DEL FIQUE PARA LA INHIBICIÓN DE ARCILLAS*

AUTORES: Nathalie Melina correa Niño
Eusebio José Orozco Cera**

PALABRAS CLAVES: Fique, lodos base agua inhibos, química analítica, hecogenina plus, estadística composicional, hidrólisis acida, diseño experimental, CEC.

La búsqueda de lodos base agua inhibos, ha sido un continuo esfuerzo en la industria de fluidos de perforación; en la Universidad Industrial de Santander sea generado un auge por investigar sustancias naturales con el fin de encontrar nuevos productos comerciales biodegradables con aplicabilidad en dicha industria. Se han realizado estudios de factibilidad para el uso del mucilago de fique como producto estabilizador de arcillas, exponiendo como conclusión que el mucilago del fique inhibe arcillas.

El objetivo general de esta investigación fue evaluar los componentes efectivos del mucilago del fique para la inhibición de arcillas.

Un aporte de este trabajo de investigación es el planteamiento de una nueva metodología experimental basada en análisis estadísticos composicionales y acercamiento del problema con aproximación a la química analítica. Se inicio con un estudio bibliográfico buscando los factores que están directamente relacionados con el fin de este propósito, entre estos el más importante fue la composición del fique y se continuo con la definición del término efectividad reactiva con lutitas y luego se desarrollo una matriz composicional, para escoger la hidrólisis acida manipulada como el mejor tratamiento a aplicar.

Seguidamente se verificaron la presencia de los componentes definidos en la matriz mediante espectroscopia de adsorción atómica (metales), las azucares mediante espectrometría con DNS, los aminoácidos con el método Kjeldahl y se complemento esta caracterización con un análisis del espectro infrarrojo cercano del mucilago tratado.

Todo lo anterior para plantear las formulaciones a partir de un diseño *Plackett-Burman* y finalmente con un análisis de varianza se encontró que los componentes aminoácidos, sulfato de sodio y hecogenina plus tenían los efectos principales más altos en la inhibición de arcillas, también se encontró que una formulación planteada en el diseño posee características de inhibición equiparables al KCl.

* Proyecto de Grado

Facultad de Ingenierías Físico-Químicas Escuela de Ingeniería de petróleos Director
M.Sc. Emiliano Ariza León

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECTIVE COMPONENTS OF THE MUCILAGE OF THE FIQUE FOR THE INHIBITION OF CLAYS *

AUTHORS: Nathalie Melina correa Niño
, Eusebio José Orozco Cera**

KEY WORDS: Fique, drilling fluids, muds waters Inhibition, analytical chemistry, hecogenina plus, compositional statistics, acid hydrolysis, experimental design, capacity of cationic exchange (CEC), analysis of variance.

The search of muds base waters with inihition, it has been a continuous effort in the industry of drilling fluids; In the Industrial University of Santander a summit is generated for investigating natural substances in order to find new commercial biodegradable products with applicability in this industry. Studies of feasibility have realized for the use of the mucilage of fique as stabilizing product of clays, exhibiting as conclusion that the mucilage of the fique helps in the inhibitions of clays.

The aim of this research was to evaluate the effective components of the mucilage of the fique for the inhibition of clays.

A contribution of this work of research is the approach of a new experimental methodology based on statistical compositional analyses and approximation of the problem with the analytical chemistry. we initiated with a bibliographical study looking for the factors that are directly related in order this intention, between these the most important for the study was the composition; then we defined efficiency reactivates with clays and we develop a compositional counterfoil, to choose the acid hidrólisis manipulated as the best treatment for the mucilage of fique.

we continued with a check of the presence of the components defined in the counterfoil by means of atomic absorption spectroscopy (metals), Monosaccharides them by means of spectrometry with DNS, the amino acids with the *Kjeldahl's* method and we complemented this characterization with an analysis of the Infrared spectroscopy of the treated mucilage.

Everything previous was to raise the formulations from a design *Plackett-Burman* and finally an analysis of variance we find that the components amino acids, sodium sulfat, and hecogenina plus they had the highest principal effects In the inhibition of clays, and also one thought that a formulation raised in the design possesses comparable characteristics of inhibition as the KCl.

Proyecto de Grado
Facultad de Ingenierías Físico-Químicas Escuela de Ingeniería de petróleos Director
M.Sc.Emiliano Ariza León

INTRODUCCION

Uno de los aspectos más importantes en el diseño de perforación de un pozo es la selección del fluido de perforación. Parte de los problemas que ocurren durante la perforación de los pozos están relacionados directa o indirectamente con el tipo y las propiedades de dicho fluido, entre estos, pérdidas de circulación, amagos de reventón, atascamiento de la sarta por inestabilidad de la formación, pegas diferenciales y daño a la formación productora. Para evitar estos tipos de problemas es importante una adecuada selección y programa de los fluidos de perforación. La información que se necesita durante el proceso de selección del fluido de perforación, se refiere a las presiones de poro y fractura, antecedentes de pérdidas de circulación, litología (presencia de lutitas hidratables, intercalaciones de sal, etc.), temperatura y presencia de fluidos contaminantes (agua salada, CO₂ y H₂S).

Los problemas con las lutitas se incrementan porque esta roca se hincha en presencia de agua dulce, lo cual se evidencia en la inestabilidad del hueco, incrementos en el torque, arrastre y derrumbes en el hueco. Cuando en la litología del yacimiento hay presencia de arcillas hidratables es recomendable usar lodo base agua altamente inhibido, ya que durante la perforación se presentaran efectos adversos en las propiedades reológicas y en la fuerza gelatinosa del fluido debido al hinchamiento que ocurre de la interacción química de las arcillas en presencia de agua; estos efectos generan problemas económicos y técnicos en la perforación.

La búsqueda de lodos base agua altamente inhibidos con desempeño similar a lodos base aceite, ha sido un continuo esfuerzo en la industria de fluidos de perforación. Gracias a las nuevas y sofisticadas técnicas de pruebas de laboratorio en lutitas se ha adquirido mejor entendimiento de la inestabilidad de este tipo

de formaciones lo que ha generado mejoras en el diseño y aplicación de los fluidos de perforación base agua para perforar lutitas.

Un aspecto que ha tomado gran importancia en este proceso, es la protección al medio ambiente. Esto ha originado que se dejen de utilizar sistemas de fluidos de perforación que en años anteriores dieron buenos resultados, pero que contienen productos altamente tóxicos para el medio ambiente, tales como el lignosulfonato de cromo o el KCl. Estos han sido sustituidos por lodos inhibidos a base de polímeros o cálcicos y por fluidos con aditivos tales como supresores de hidratación, supresores de dispersión, supresores de acreción, entre otros. La industria de fluidos de perforación demanda nuevos productos que sean más económicos y biodegradables, lo cual incentiva investigaciones como la planteada en este trabajo.

En la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander sea generado un auge por investigar productos naturales con el fin de encontrar nuevos productos biodegradables con aplicabilidad en la industria de petróleo. Se han realizado estudios de factibilidad para el uso del mucilago de fique como producto estabilizador de arcillas, como controlador de filtrado, como viscosificante, como dispersante biodegradable, entre otros.

Teniendo en cuenta las recomendaciones expuestas en la tesis de grado titulada, Estudio de Factibilidad para el uso del Mucilago del fique como producto Estabilizador de Arcillas (2005) y estudios realizados previamente en el Laboratorio de Lodos y Cementos de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander, se concluyó que el mucilago del fique es un producto biodegradable que puede ser utilizado para inhibir arcillas.

Como el mucilago del fique tiene diversos componentes, el objetivo de esta investigación es evaluar los componentes efectivos del mucilago del fique para la inhibición de arcillas. Conocer la composición del mucilago del fique y la

mineralogía de la arcilla son aspectos primordiales para el desarrollo de nuestro objetivo.

El propósito de este proyecto es realizar un análisis químico analítico que consiste en un conjunto de técnicas y procedimientos empleados para identificar y cuantificar la composición química de una sustancia, en este caso, el mucilago del fique. Para encontrar las características del mucílago, se realizó un análisis de los factores que están directamente relacionados, entre ellos: composición del fique, características físicas, características químicas, terminología y procedimiento para la obtención del mucilago de fique.

Un aporte de este trabajo de investigación es el planteamiento de una nueva metodología experimental basada en análisis estadísticos y planteamiento del problema con aproximación a la química analítica y estadística composicional. Se parte definiendo el termino efectividad reactiva con lutitas y luego de desarrollar una matriz composicional, se escoge una hidrólisis acida manipulada para el tratamiento del mucilago. Se verifican las presencias de los componentes definidos en la matriz mediante espectroscopia de adsorción atómica (metales), las azucares mediante espectrometría con DNS, los aminoácidos con el método Kjeldahl y se complementa esta caracterización con un análisis del espectro infrarrojo cercano del mucilago tratado.

Todo lo anterior para plantear las formulaciones a partir del tipo de diseño y las composiciones calculadas y con un análisis de varianza en el paquete *STATGRAPHICS Plus 5.1* encontrar sólo los efectos principales estimados.

Este trabajo de investigación consta de tres capítulos: Capitulo 1, marco teórico donde se exponen los antecedentes que llevaron a esta investigación; la composición y estructura química de las arcillas; intercambio catiónico; mineralogía de las arcillas; clasificación de las arcillas y los problemas que se pueden presentar en la perforación de un pozo debido al hinchamiento de la arcilla.

Capítulo 2 trata del diseño experimental, donde se hace un reconocimiento y formulación del problema; la selección de los factores; también se define el término efectividad, niveles de los factores, variables de bloqueo, variables dependientes, tipo de arcilla, tipo de mucílago; en este capítulo se hace la selección del tipo de diseño experimental; un planteamiento del análisis de varianza y de las consideraciones de la fase experimental; se realizan los cálculos de las concentraciones de los componentes en estudio y se concluyen la formulaciones inhibitorias requeridas por el diseño .

Capítulo 3 donde se muestran los resultados respectivos, la determinación de los componentes efectivos y el análisis de resultados.

Finalmente, en el capítulo 4 se expone las conclusiones de este trabajo de investigación. Además, se proponen recomendaciones en pro de aportar a investigaciones futuras.

1. MARCO TEORICO

Las lutitas están presentes en más del 75% de las formaciones perforadas y causan más del 90% de los problemas en el pozo, debido a su hinchamiento en presencia de agua dulce. Esencialmente son rocas que contienen diferentes minerales, tales como cuarzo, feldespato, dolomita, calcita, que son considerados básicamente inertes y no son afectados por la química del fluido de perforación, aunque su presencia puede ocasionar inestabilidad mecánica, pero también contienen grandes cantidades de arcillas tales como caolinita, illita, clorita y montmorillonita que pueden absorber agua cuando se exponen a los fluidos de perforación (1). La solución más común para este tipo de problemas es agregar al fluido de perforación productos inhibidores, los cuales son muy costosos y algunos de estos no benefician al medio ambiente. Teniendo en cuenta este presente y pensando en un desarrollo económico y ambiental; el M.Sc Emiliano Ariza León docente en la Universidad Industrial de Santander propuso al mucilago del fique como tentativa de investigación; con el fin de hallar una utilidad de este producto natural en la industria del petróleo. En el desarrollo de esta idea se generan inquietudes respecto al posible uso del mucilago de fique en los fluidos de perforación, y se empieza a investigar al mucilago del fique como viscosificante, como controlador de filtrado y como estabilizador de arcillas; concluyendo que este residuo agrícola con un tratamiento adecuado puede llegar a convertirse en producto biodegradable en la la industria de fluidos de perforación. El objetivo de nuestra investigación está basado en una recomendación planteada en la tesis de grado titulada Estudio de Factibilidad para el uso del Mucílago del fique como producto Estabilizador de Arcillas (1), donde se concluyó que el mucilago del fique es un producto biodegradable que puede ser utilizado para inhibir arcillas.

1.1 MINERALOGÍA DE LA ARCILLA (2)

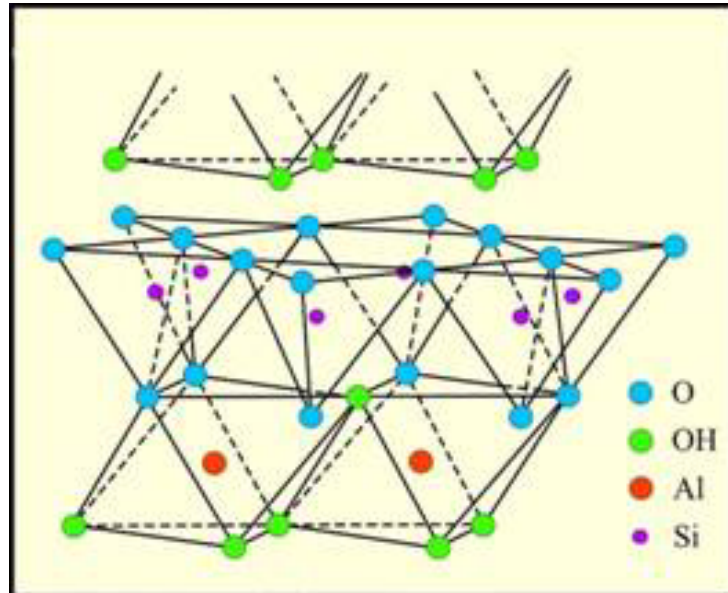
Los minerales de la arcilla son silicatos hidratados de aluminio. Se clasifican dentro del grupo de los filosilicatos, caracterizados por su estructura en capas. Existen una amplia gama de familias de minerales con propiedades físicas y químicas muy diversas, aunque la mayoría tienen en común hábitos con morfologías aplanadas y exfoliación perfecta entre láminas, como consecuencia de su estructura en capas.

El tamaño de los cristales es muy pequeño, inferior a $2\mu\text{m}$; son los minerales más abundantes en la superficie de la Tierra, formando parte de los suelos y de las rocas sedimentarias de grano fino.

La estructura de estos minerales está constituida por dos tipos de capas unidas entre sí por oxígenos comunes, una formada por tetraedros que se enlazan con los tres oxígenos de los vértices basales, que tiene un espesor de 3 \AA , y otra forma por octaedros unidos entre sí por aristas comunes, cuyo espesor es de 4 \AA .

Figura 1. El centro de los tetraedros está ocupado por Si^{4+} sustituidos frecuente por Al^{3+} y esporádicamente por Fe^{3+} . El centro de los octaedros está ocupado normalmente por Al^{3+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} , a veces por Fe^{3+} , Li^{+} y otros elementos de transición. Para mantener la neutralidad eléctrica el Al^{3+} ocupa dos tercios de las posiciones octaédricas, mientras que el Mg^{2+} ocupa totalidad, diferenciándose minerales dioctaédricos si contiene aluminio o trioctaédricos si contienen magnesio. Los minerales de arcilla se diferencian en varios tipos en función del número de capas fundamentales de su estructura, distinguiéndose a su vez varias especies en algunos grupos de acuerdo con el grado de ordenamiento y tipo de las sustituciones isomórficas.

Figura 2. Estructura de la Caolinita



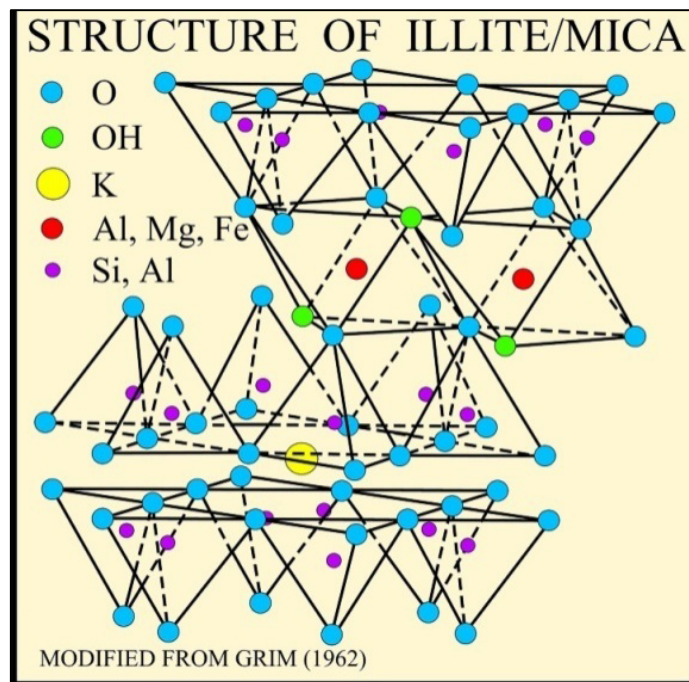
Fuente:http://www.uclm.es/users/higueras/mga/Tema09/Tema_09_OtrosMin_2_1.htm

La caolinita cuando está bien ordenada aparece formando columnas pseudo hexagonales. La halloysita pertenece a este grupo; muestran un alto grado de desorden, encontrándose una variedad a 7 Å y otra a 10 Å. Esta última incorpora una capa de agua de 2.9 Å entre dos capas tetraédricas-octaédricas de 7 Å. La capa de agua se pierde irreversible a 60°, reduciéndose el espaciado a 7 Å. La halloysita presenta frecuentemente morfologías tubulares, y en otros casos formas irregulares o globulares.

1.1.3 Grupo de la Illita. Tiene un espaciado basal de 10 Å con una carga laminar comprendida entre 0,9-0,7, mostrando muchas similitudes con las micas, especialmente con la moscovita. **Figura 3.** La composición es muy variada, hasta el punto de ponerse en duda su existencia como mineral en rocas sedimentarias. Una fórmula media simplificada tendría la siguiente composición: $K_{0.74}(Al_{1.56}Mg_{0.28}Fe_{0.22})(Si_{3.4}Al_{0.6})O_{10}(OH)_2$ las partículas detríticas tienen

morfologías densas planares, aunque se han descrito illitas fibrosas de origen diagenético en areniscas.

Figura 3. Estructura de la illita



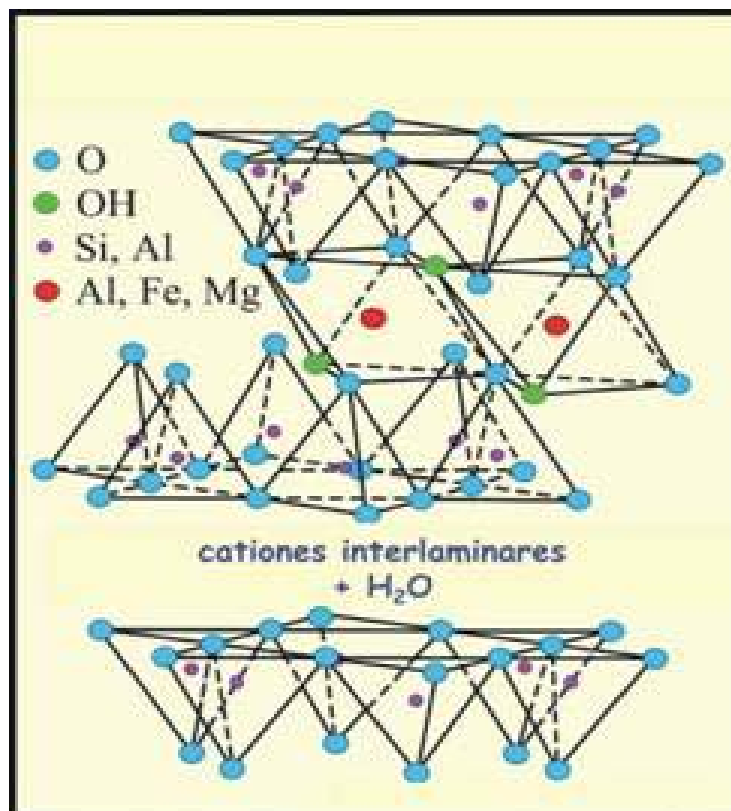
Fuente: <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Illstruc.jpg> Structure of Illite mica

1.1.4 Grupo de las Esmécticas. Tienen una composición $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ con dos capas tetraédricas ocupadas por Si^{4+} y una octaédrica ocupada por Al^{3+} . Se caracterizan por tener una carga laminar comprendida entre 0,6 y 0,3; así como la presencia de cationes débilmente hidratados, lo que favorece la penetración de moléculas de agua.

Entre las esméctica dioctaédricas la montmorillonita es el mineral más frecuente; la carga laminar es octaédrica como se deduce de la fórmula estructural ideal: $\text{Na}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Destaca en las esmécticas la propiedad de incorporar agua de hidratación desde 0 al 100% de humedad. Los cationes interlaminares quedan rodeados de moléculas de agua incrementando el

espaciado basal. La Na-esmectita-anhidrita, tiene un espaciado basal de 9,6 Å y pasa aproximadamente a 12,4 Å, 15,2 Å y 18 Å, cuando incorpora 1,2 o 3 moléculas de agua, respectivamente. Durante la expansión de la esmectita de catión interlaminares puede ser reemplazado por otro catión. **Figura 4.**

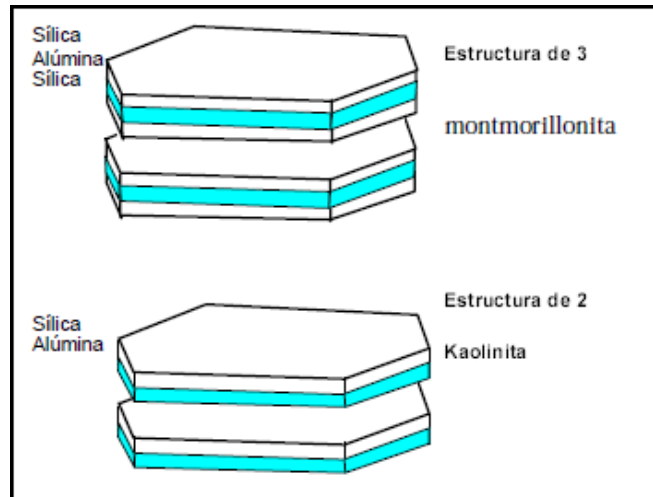
Figura 4. Estructura de Esmectita



Fuente:http://www.uclm.es/users/higueras/mga/Tema09/Tema_09_OtrosMin_2_1.htm

La forma más fácil de visualizar la estructura de arcilla es como un sándwich de Sílica y Alumina. **Figura 5.** El tamaño total de la partícula puede ser menor de 0.1m. Tanto la Sílica como la Alúmina son relativamente estables. Es el reemplazo de estos componentes, por otras sustancias lo que hace que las arcillas se vuelvan reactivas.

Figura 5. Estructura de sandwich de la arcilla



Fuente: Diseño de la perforación de pozos.pdf (<http://petroingenieria.blogspot.com>)

1.2 PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LA ARCILLA (2)

Las propiedades físico- químicas de los minerales de la arcilla se relacionan con los procesos de intercambio en la región interlaminar, y con el tamaño de los cristales y agregados de las partículas arcillosas. Los procesos de adsorción e intercambio de cationes son los causantes de la hidratación e hinchamiento del espaciado basal, y dependen de la capacidad de intercambio cationico, que se expresa en centimoles de carga (+) por kilo.

El tamaño de las partículas arcillosas es muy pequeño y oscila entre decenas de Å y algunas μm , dando lugar a una elevada superficie específica, donde se producen interacciones electrostáticas en función del pH, de los cationes de cambio y de la salinidad del medio.

La superficie específica (área de la superficie por unidad de masa) se expresa en m^2/g , diferenciándose una superficie externa donde se producen las interacciones relacionadas con las cargas superficiales y con los bordes rotos de las partículas, y la superficie interna donde tienen lugar los intercambios interlaminares.

En la **Tabla 1** se muestran los valores medio de estas propiedades para los principales minerales de la arcilla.

La carga eléctrica que poseen los minerales de arcilla es una de las propiedades más importantes que intervienen en la interacción entre las arcillas. El origen de esta carga se debe a tres factores relacionados con la estructura y formación de los minerales:

- Defecto de carga en la superficie de las arcillas producida por sustitución isomórfica.
- Absorción de aniones o cationes debida a las imperfecciones en la superficie del cristal, especialmente en los bordes de las arcillas.
- Ionización de la superficie, principalmente en hidroxilos (Al-OH o/y Mg-OH), que actúan como electrodos reversible de H^+ u OH^- en los bordes de los cristales. La carga eléctrica negativa es la que determina la forma de la interacción entre las láminas de arcilla y su capacidad de absorción catiónica.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los minerales de la arcilla

Mineral	Capacidad de cambio cationico meq/100g	Superficie específica (m ² /g)		
		Externa	Interna	Total
Esmectita	80-150	50	750	800
Illita	10-40	25	2	27
Caolinita	1-10	15	0	15

Fuente: Ingeniería geológica, DeVallejo, L.

1.3 CLASIFICACION DE LUTITAS PROBLEMAS (3)

Es conveniente clasificar las lutitas problema de acuerdo a la cantidad de arcilla sensible al agua que ellas contengan. Estas arcillas incluyen montmorillonita, la cual exhibe gran cantidad de dispersión e hinchamiento; illita, que se hincha y se dispersa a un menor grado; y las arcillas inter laminares que están compuestas de inter estratificaciones al azar de illitas y montmorillonitas. La tendencia a la dispersión es más alta para estas arcillas debido a que la estratificación intermitente reduce el número de enlaces fuertes entre las partículas. Puesto que una porción de la estructura se hidrata a un grado más alto que la otra, un hinchamiento no uniforme toma lugar diferente al caso de la montmorillonita o illita pura. Estas diferencias en el hinchamiento y aumento de los esfuerzos de hidratación tienden a debilitar la estructura. En la categorización, es también útil

incluir fracción de clorita ya que estas arcillas, mientras solo se expanden levemente y son relativamente no dispersables, alteran completamente el comportamiento de la lutita. Tal esquema de clasificación ayuda en la discusión sobre el mejor tipo de fluido a emplear en un caso dado.

La clasificación de lutitas encontradas en la práctica de perforación es presentada en la **Tabla 2**. Las cinco clases son basadas en una combinación del contenido de arcilla total e individual, firmeza, características de la matriz, MBT y tendencia a la hidratación y dispersión.

1.3.1 Lutitas Clase 1. Incluye aquellas lutitas blandas que tienen un alto contenido de montmorillonita, con algo de illita incluida. Una gran tendencia hacia el hinchamiento y a la dispersión en encontrada. La mayoría de lutitas designadas como lutitas “gumbo”, especialmente aquellas con altas tendencias adhesivas y cohesivas están dentro de esta clase.

1.3.2 Lutitas Clase 2. Incluye otras lutitas blandas con un alto contenido de illita y montmorillonita. El contenido total de arcilla en tales lutitas es extremadamente alto y con alta tendencia al hinchamiento. La dispersión es menor que en la primera clase debido a la presencia de fracciones de clorita.

1.3.3 Lutitas Clase 3. Incluye lutitas medianamente duras como la Atoka y la Midway, las cuales son notadas por su tendencia a derrumbarse. Estos materiales exhiben un alto grado de hinchamiento pero solo un nivel medio de dispersión. Tanto las fracciones de illita como de arcilla inter estratificada constituyen un porcentaje significativo del peso de las lutitas. Cantidades apreciable de clorita están presentes, pero cantidades continuas de montmorillonita usualmente no están presentes.

Tabla 2. Clasificación de las lutitas problema debido al contenido de arcilla

Clase	Tipo de Lutita	Problemas Típicos	MBT* (meq/100g)	Contenido de Agua (% w/w)	Tipos de Arcillas
1	Blanda	Estrechamiento del hueco. Ensanchamiento del hueco. Embolamiento de la broca. Anillos de lodo.	20 - 40	25 - 70	Alta en montmorillonita y algo de illita
2	Blanda	Estrechamiento del hueco. Washout debido a un mayor grado de dispersión. Embolamiento de la broca. Formación de cavernas.	10 - 20	15 - 25	Alta en montmorillonita pero mayor contenido de illita
3	Medianamente Dura	Dispersión moderada y tendencia a derrumbamiento.	10 - 20	2 - 10	Alta en arcillas interestratificadas e illita, y algo de clorita
4	Dura	Poca dispersión e hinchamiento y tendencia a derrumbamiento. Formación de cavernas. Estrechamiento del hueco debido a esfuerzos de sobrecarga.	3 - 10	5 - 15	Contenido moderado de illita y clorita
5	Muy Dura y Quebradiza	No hay dispersión significativa. Formación de cavernas. Colapso del pozo.	0 - 3	2 - 5	Alta en illita y moderada en caolinita y clorita

* MBT: Methylene Blue Test - Medida de la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas; el MBT es proporcional al contenido de esmectita.

Fuente: Chenevert, M. et al.: Stabilizing Sensitive Shales with K-based Drilling Fluids. 1973.

1.3.4 Lutitas Clase 4. Son una lutitas duras propensas al derrumbamiento. La illita y clorita normalmente componen la fracción total de arcilla y esta fracción es solo alrededor de 20% del peso total de la lutita. Esta variedad muestra poca dispersión de agua. Aunque el contenido de arcilla es bajo (limitado a illita y clorita solamente) y el hinchamiento total resultante es bajo, cualquier cantidad de hidratación es suficiente para ser que la formación sea inestable. Las presiones de hinchamiento diferencial, las cuales resultan cuando una pequeña cantidad de arcilla esta circundada por una matriz de feldespato y cuarzo completamente no hinchable, son a menudo culpables de tal inestabilidad.

1.3.5 Lutita Clase 5. Incluye las lutitas muy duras y quebradizas, algunas de las cuales tienen matrices con numerosas micro fracturas; presentan muy poca o dispersión al contacto con el agua. El contenido total de illita es bastante alto, y hay algo de clorita presente. Las formaciones de este tipo son reconocidas por tener tendencias a la formación de cavernas. El hinchamiento es limitado pero puede ser acelerado debido a la invasión de agua a lo largo de las micro-fracturas. Grandes fragmentos de tales formaciones comúnmente son empujadas dentro del pozo para aliviar la presión.

Esta división esquemática de los tipos de lutitas ayuda en la interpretación y categorización de la formación la cual se va a perforar. Una vez que la composición y características de la lutita son determinadas, los efectos de varios fluidos de perforación sobre su tendencia al hinchamiento y dispersión pueden ser conocidos analizando la mineralogía de la arcilla presente y las respectivas interacciones químicas presentes. Las lutitas clase 3 y 4 incluyen la mayoría de lutitas que causan los más serios problemas en los pozos.

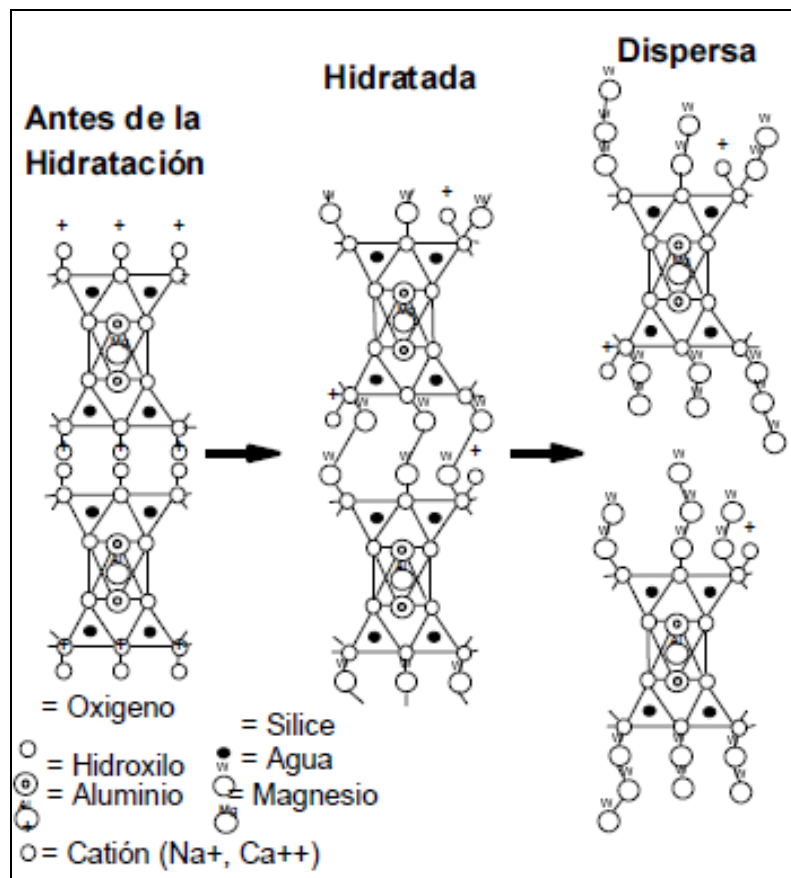
1.4 MECANISMO DE INESTABILIDAD DE LAS ARCILLAS (1)

1.4.1 Hidratación. Las arcillas están compuestas por capas de Óxido de Silice (SiO_2) y Óxido de Aluminio (Al_2O_3), las cuales poseen cargas electroquímicas negativas; las moléculas polares como el agua, fácilmente se absorben en dichos sitios y producen esfuerzos internos que dan por resultado el hinchamiento. Las moléculas de agua están parcialmente cargadas; las cargas positivas en las moléculas de agua trataran de unirse a las cargas negativas de las arcilla.

La hidratación en arcillas es la fuente de la mayoría de los problemas de perforación. En el proceso de hidratación, las cargas positivas de los átomos de hidrogeno de la molécula de agua se adhieren a las superficies de la arcillas; esta adherencia del hidrogeno forma una capa de agua en la superficie de la arcilla. Una segunda capa, o varias capas de agua se pueden adherir a la primera. El volumen de la arcilla se expande a medida del agua agregada. Conforme el agua se adhiere a la arcilla, las placas se apartan y se dispersa en el fluido. **Figura 6.**

Las montmorillonitas sódicas tienden a fragmentarse en piezas más pequeñas y más numerosas, porque la resistencia de su adherencia iónica es mucho menor que la montmorillonita cálcica o de otro tipo. A medida que las arcillas se dispersan en el fluido, más agua se les adhiere, formando un colchón de agua que evita que las placas se vuelvan a juntar. La conversión del agua libre a agua adherida hace que el fluido se vuelva más viscoso.

Figura 6. Proceso de hidratación.



Fuente: Dise1o de la perforaci3n de pozos.pdf (<http://petroingenieria.blogspot.com>)

1.4.2 Intercambio cationico¹. Los cationes de compensaci3n, adsorbidos en la superficie de capas de la unidad, pueden ser intercambiados por otros cationes y son conocidos como los cationes intercambiables de la arcilla. La cantidad de cationes por peso de unidad de arcilla es medida y reportada como el CEC. El CEC es expresado en miliequivalente por 100g de arcilla seca (meq/100g). El CEC de las montmorillonitas est1 dentro del rango de 80 a 150 meq/100g de arcilla seca. El CEC de ilitas y coritas esta alrededor de 10 a 40 meq/100g, y para las kaolinitas se encuentra entre 3 y 10 meq/100g de arcilla.

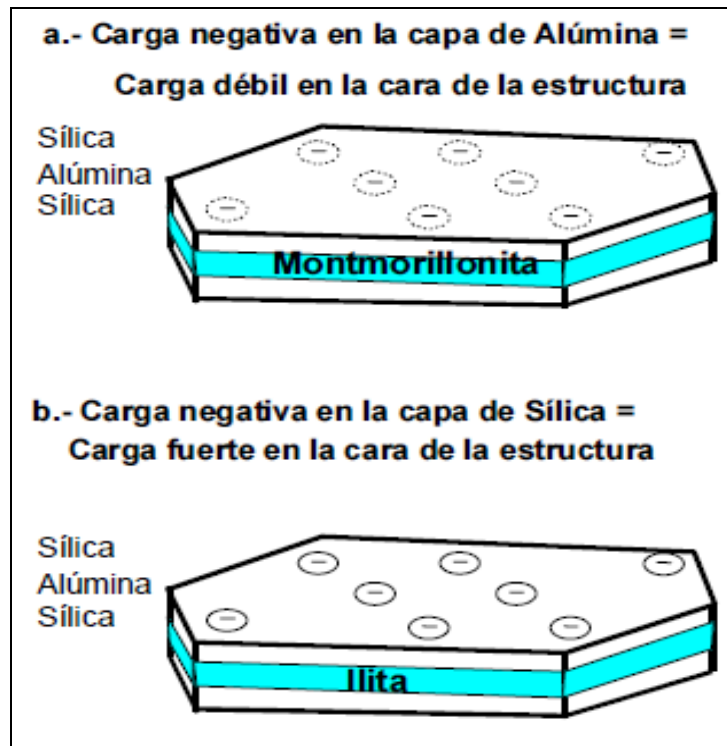
1

La prueba de azul de metileno (MBT: Methylene Blue Test) es un indicador del CEC aparente de una arcilla. Cuando esta prueba se corre en un fluido de perforación se mide la capacidad total del intercambio de azul de metileno de todos los minerales de arcilla reactivas presentes en el fluido. Es procedimiento normal, reportar la capacidad de azul de metileno (MBC) como la cantidad equivalente de bentonita Wyoming requerida para obtener esta misma capacidad.

Es importante observar que la prueba no indica directamente la cantidad de bentonita presente. Sin embargo, un estimado de la cantidad de bentonita y sólidos en el fluido de perforación, se calcula si se considera que los sólidos de perforación promedio tienen alrededor de 1/9 del CEC de bentonita, y si la cantidad de sólidos de perforación presentes en el fluido se calcula a partir de la retorta. Esta estimación de la cantidad de bentonita añadida y los sólidos de perforación puede ser hecha más exacta midiendo el MBC de los recortes de perforación. Este procedimiento puede ser útil para estimar ambos, la cantidad y calidad de las arcillas en fluido de perforación.

En la montmorillonita sódica, la mayoría de los iones adheridos son Na⁺. Este tipo de arcilla tiene una carga negativa débil, **Figura 7**. lo que origina que el ion Na⁺ sea fácilmente removido por otros iones, como los iones positivos del agua. Este fenómeno puede ser rápido si la arcilla esta deshidrata (arcillas de oligoceno) y se hace lenta si es menos sensible (arcilla cálcica, ilita, etc.). La sensibilidad es mayor para la arcilla montmorillonita sódica.

Figura 7. Cargas en la estructura de la arcilla



Fuente: Diseño de la perforación de pozos.pdf (<http://petroingenieria.blogspot.com>)

1.4.3 Adsorción osmótica. La osmosis es el flujo de solvente (agua) desde una solución, conteniendo una menor concentración de soluto hacia una mayor concentración, a través de una membrana que es permeable al solvente pero no al soluto. Cuando las arcillas se compactan, se geopresionan concentran sus sales intersticiales. Este fenómeno se hace más drástico a medida que la compactación es a mayor profundidad.

Si existe una diferencia de salinidad entre el agua de formación y el fluido de perforación existe una fuerza de hidratación osmótica que se manifiesta en la superficie de la lutita la cual actúa como una membrana semipermeable, esta

puede ser una fuerza de adsorción o desorción, dependiendo si la salinidad del fluido de perforación es menor o mayor que el agua en la lutita.

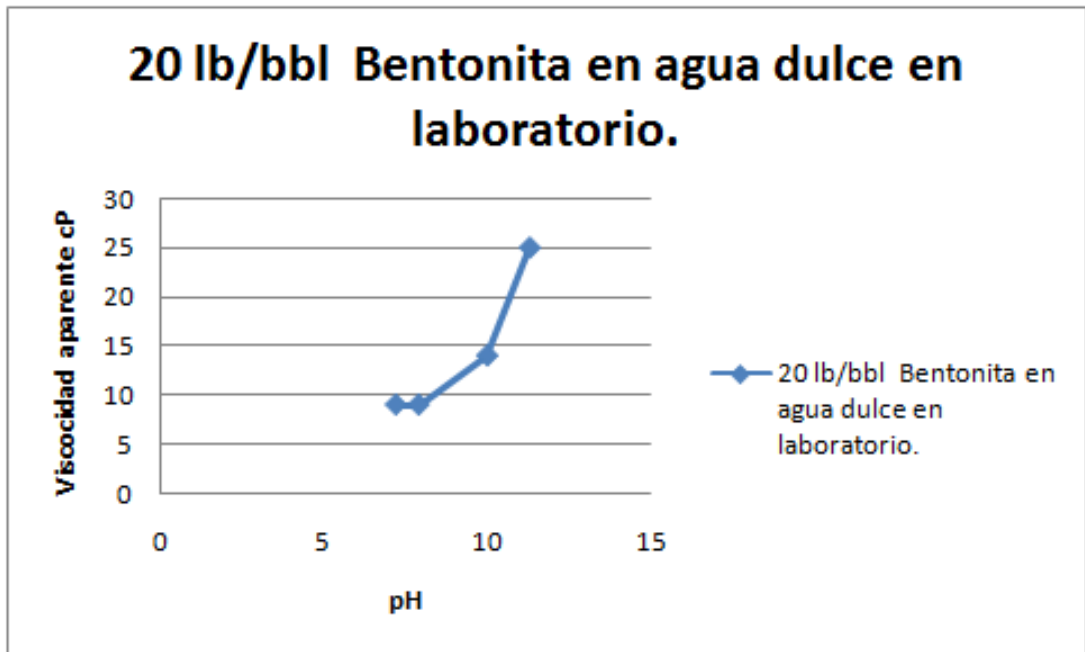
Con el tiempo estas formaciones al ser perforadas con fluidos base agua dulce, cuyos filtrados no contengan sales disueltas que equilibren el fenómeno osmótico, se hidratan e hinchan generando problemas de inestabilidad del agujero. Si la arcilla está muy presionada, estará parcialmente hidratada, sus sales menos concentradas y tendrá una hidratación osmótica menor y más lenta. El agua del filtrado se transmite a través de la superficie al interior de la formación arcillosa en una relación que es logarítmica con el tiempo. Esto explica porque algunas formaciones que se perforan normalmente, después causan problemas al transcurrir el tiempo de exposición. Este tiempo puede ser menor o mayor, dependiendo del tipo de arcilla, la profundidad y de la calidad del filtrado del fluido de perforación base agua que se utiliza. Es concebible que se alcance cierto nivel de adsorción de agua cerca de la superficie de la formación, antes de que la roca sufra esfuerzos internos.

Cuando se perforan formaciones arcillosas con lodos base agua dulce la calidad del filtrado cobra una importancia básica, este debe contener sustancias químicas que eviten o reduzcan considerablemente la hidratación superficial y osmótica. Los inhibidores químicos contenidos en el filtrado deben satisfacer las cargas superficiales de la arcilla, evitando la hidratación osmótica.

1.4.4 Fuerzas tectónicas. Los esfuerzos tectónicos afectan rápidamente a las lutitas que son fácilmente deformables. Una pequeña cantidad de absorción de agua puede causar un esfuerzo suficiente para inducir que las lutitas se rompan en fragmentos y se derrumben en el pozo. La prevención de la humectación de la lutita con agua, puede ser de ayuda para combatir la inestabilidad que resulta de la presión de sobrecarga, la presión de poro, o esfuerzos tectónicos.

1.4.5 Efecto del pH (4). El pH afecta el grado de hinchamiento de las arcillas reactivas, como sucede con la bentonita en suspensión (Figura 8). La viscosidad empieza a ascender en aproximadamente pH 9 y se eleva rápidamente a pH 11.5.

Figura 8. Efecto del pH en 20 lb/bbl Bentonita en agua dulce laboratorio.



Fuente: Drilling fluids optimization, James L. Lummmus. 1986

En una perforación donde hay diferentes formaciones de arcillas hidratables, la concentración del ion hidroxilo excesivo da altos valores de pH mantenido, causando hidratación y subsecuentes problemas en la cara del pozo.

1.5 ESTABILIZACIÓN DE LA LUTITA (1)

Existen diferentes formas de solucionar el hinchamiento de las arcillas, principalmente la lutita puede estabilizarse mediante una inhibición química con

una sal o con cubrimiento de polímero y mecánicamente, sellando las fracturas capilares con materiales tales como la gilsonita. Las arcillas contienen una gran cantidad de cargas eléctricas en su superficie que le permiten hidratarse fácilmente (atraer y mantener moléculas de agua), lo cual a su vez incrementa notablemente su volumen.

Los trabajos acerca de la estabilidad de las arcillas enfatizan el uso de fluidos con inhibidores para perforar lutitas problemáticas; la idea es preservar la lutita en su estado original para evitar su hinchamiento y un derrumbe dentro del agujero.

Una formación con MBT de 6 a 10 indicara un caso ligero de inestabilidad, un MBT 10 a 20 indicara un caso de inestabilidad intermedia, y un MBT de 20 a 40 indica un caso severo de inestabilidad. Para controlar la actividad de las arcillas que están presentes en la formación, es necesario controlar tanto la hidratación como el intercambio catiónico, esto puede realizarse proporcionando iones que se adhieran fuertemente a la arcilla (agregando varias sales), o previniendo por completo el proceso (usando fluidos base aceite). Los cationes con más de una carga positiva (ejemplo: Ca^{++}) se adhieren a la arcilla más fuertemente que los cationes con una sola carga. Los iones que se adhieren débilmente son: sodio (Na^+), potasio (K^+) y calcio (Ca^+).

Una estrategia para estabilización de lutitas basada solamente en el uso de inhibidores puede ser parcialmente satisfactoria; la experiencia de campo muestra que se requiere algo más que inhibición.

1.5.1 Aspectos generales para prevenir problemas de hinchamiento de arcilla en la perforación (1). Se muestran aspectos diferentes a la inhibición con los cuales también se puede manejar el hinchamiento.

- Aplicar el esfuerzo de soporte radial a las paredes del pozo mediante el uso de un adecuado peso del lodo para alcanzar estabilidad mecánica. Sin el peso del lodo apropiado, cualquier formación puede ceder y fallar sin importar que sistema de lodo sea utilizado. Mantener este apoyo radial con el tiempo.
- Prevenir la invasión del filtrado del lodo y el aumento de la presión de poro mediante: la reducción de la permeabilidad de la lutita, por ejemplo, con el bloqueo de las gargantas de poro; el aumento de la viscosidad del filtrado, y en consecuencia la reducción del flujo hidráulico desde el lodo hacia la lutita, lo cual se logra con viscosificantes de bajo peso molecular; el equilibrio del flujo hidráulico desde el lodo hacia la lutita mediante un contra-flujo osmótico inducido desde la lutita al lodo.
- La estimulación de contra-flujo osmótico del fluido de poro reduce el contenido de agua de la lutita cerca a la cara del pozo y la presión de poro, de manera que la resistencia y el esfuerzo efectivo se incrementen.
- El uso de solutos en el fluido de perforación que tengan la habilidad de difusión en la lutita, intercambio en las láminas de arcillas y reducción efectiva de la presión de hinchamiento.
- El uso de solutos en el fluido de perforación que invadan las lutitas y reaccionen químicamente con los componentes de ellas, incrementando las fuerzas de cementación.

1.5.2 Inhibidores. Un fluido inhibidor efectivo es el sistema a base de potasio que contenga un polímero encapsulador. En un fluido de perforación la adición de cloruro de potasio (KCl) proporciona los iones para intercambio; el ion potasio solo puede adherirse a una superficie de arcilla, es muy pequeño, y puede ocupar el espacio estrecho entre las capas de arcilla evitando el hinchamiento. El cloruro de potasio KCl es probablemente el inhibidor mejor conocido en la industria petrolera, su popularidad se deriva principalmente de su habilidad de disminuir la presión de hinchamiento en las arcillas esmectitas. Ha sido por esto aplicado muy efectivamente en la perforación de lutitas jóvenes y reactivos tipo *gumbo* las cuales contienen grandes cantidades de estas arcillas.

Existe gran variedad de estabilizadores de lutitas (inhibidores) comerciales, así que se mostrara una clasificación general de los más nombrados en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Tipos de inhibidores

Sales: Cloruro de potasio KCL; cloruro de sodio NaCl; cloruro y bromuro de calcio, magnesio y zinc; sales de acetato y formiato.
Polímeros: Anfotéricos; funcionalmente catiónicos y funcionalmente aniónicos.
Asfaltenos, gilsonitas y Grafitos
Azucares y derivados del azúcar
Poli-gliceros y poli glicoles
Silicatos
Sistemas mezclados de polioles y sales

2 DISEÑO EXPERIMENTAL

2.1 RECONOCIMIENTO Y FORMULACION DEL PROBLEMA

La recurrente búsqueda de aditivos para fluidos en la inhibición de lutitas en la industria petrolera a llevado al desarrollo de nuevos productos para tal fin, aunque en su gran mayoría han mostrado los altos costos ambientales y económicos que conllevan en su aplicación (5).

Dicha problemática despierta el interés de investigar la aplicabilidad de residuos naturales en la obtención de productos con mejores o iguales características para inhibir el hinchamiento de las lutitas, en este punto surge la idea de la posible utilización del mucilago de fique como estabilizador de arcillas de lo cual ya se ha demostrado su factibilidad en trabajos anteriores (3).

El enfoque de esta investigación es relacionar mejor la capacidad de inhibición del mucilago de fique con su composición química, esto mediante la utilización de la química analítica y pruebas reconocidas de evaluación de inhibición en la industria petrolera, el planteamiento del problema en otros términos sería: En base a una evaluación químico-analítica de los componentes del mucilago de fique conocer y determinar que compuestos presentes contribuyan en su viabilidad y posible uso como estabilizador de arcillas.

2.2 SELECCIÓN DE LOS FACTORES

Es compleja la cantidad de compuestos que se presentan en los residuos orgánicos, por esto en esta selección de factores se debe considerar cuales afectan la respuesta y no hacer esfuerzos en estudiar parámetros que sepamos a priori no son importantes. Para lograr este objetivo, es necesario conocer un acercamiento de cuales compuestos contiene el fique y principalmente el mucilago.

La composición del fique (**Figura 9**), de su fibra y del mucilago han sido ampliamente documentados por investigadores como Delvasto, Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural y otros, a pesar de que tanto sus características físicas como composición química varían según la planta y el cultivo se puede considerar una caracterización aceptable la siguiente (6):

Figura 9. Composición del mucilago del fique

COMPOSICIÓN DE LA HOJA					
Hoja	Fibra Larga (4%)				
	Residuos (96%)	Fibra Corta y Bagazo (26,8%)			
		Mucilago (73,2%)	Celulosa (6%)		
			Parte Orgánica (8%)	Agua (85%)	
				Azúcares (51%)	Esteroides (1%)
					Proteínas (2%)
Minerales (1%)	Saponinas y Sapogeninas (46%)				
	Glucosa, sacarosa y fructuosa				
		Potasio (20%), Calcio (19%), Magnesio (10%), Sodio (2%) y otros (49%)			

Fuente: Delvasto, S.: Aprovechamiento integral del fique [...].1995.

El termino otros minerales puede ser ampliado en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición mineralógica del fique

ELEMENTOS	CENIZAS (%)	HOJA	FIBRA
Nitrógeno	6.84	1.32%	0.22%
Fósforo	0.58	0.49%	0.04%
Potasio	0.61	7.56%	0.26%
Calcio	1.51	3.58%	0.96%
Magnesio	0.11	0.72%	0.10%
Sodio	0.42	0.40%	0.55%
Hierro	0.98	52.20 ppm	31.60 ppm
Cobre	0.03	8.10 ppm	1.40 ppm
Manganeso	0.06	45.60 ppm	9.40 ppm
Zinc	0.06	35.00 ppm	16.90 ppm
Boro	Trazas	14.50 ppm	1.80 ppm
Cobalto	Trazas	Trazas	Trazas
Cloro	0.16	Trazas	Trazas

Fuente: Cía. De empaques S.A et. Al, 2004.

Cabe anotar que esta composición fue obtenida directamente de la hoja, sin embargo también está presente en el jugo del fique. De otra parte el nitrógeno que se muestra (Tabla 4) es el que se obtiene de la urea y las proteínas que están presentes en el mucilago.

Debido a que el mucilago tiene muchos componentes, es necesario definir cuidadosamente los términos a tener a cuenta para la experimentación, entre ellos la efectividad.

2.2.1 Termino efectividad. En la literatura² siempre relacionan esta condición con la presión de poro e hinchamiento que son variables macroscópicas, las cuales no tienen en cuenta la naturaleza de los componentes. Los criterios que tomaremos en cuenta para definir si un componente es efectivo en la inhibición de la hidratación de las lutitas serán:

- ✓ Afinidad química: Relacionada con la capacidad de intercambio catiónico y la formación de iones en solución.
- ✓ Efectos en la inhibición: Relacionada con pruebas sean documentadas (literatura), o especificaciones comerciales que confirmen.
- ✓ Concentración: Relacionada con la presencia medida analíticamente y en cantidades apreciables para efectos.
- ✓ Estabilidad a condiciones: Relacionada con el mantenimiento de integridad a condiciones de T, P, PH en pozo. Antes y después de tratamiento.

2.2.2 Selección de factores antes de tratamiento para mucilago filtrado. De acuerdo al término efectividad antes definido pasamos a plantear la matriz de efectividad antes de tratar el fique (s si aplica, n no aplica y – no ha sido estudiado).

En la **Tabla 5** se presentan los factores basados en la composición general del mucilago del fique.

² "On the Physical and Chemical Stability of Shales", Journal of Petroleum Science and Engineering 38(2003), 213.

Tabla 5. Matriz de selección factores efectivos mucilago

Componente	Afinidad	Efectos	Concentración	Estabilidad	Definidos
Agua	s	n	s	n	
Sapogeninas	-	-	-	s	s
Saponinas	s	-	-	n	
Proteínas	n	n	-	n	
Azucares	n	n	s	n	
Esteroides	n	-	-	n	
Ion potasio ⁵	s	s	s	s	s
Ion magnesio	s	s	s	s	s
Ion sodio	s	s	s	s	s
Ion cobre	s	s	n	s	
Ion amonio	s	s	s	s	*
Ion mg	s	s	n	s	
Ion calcio	s	s	s	s	s
Ion hierro	s	s	n	s	
Ion fosforo	s	s	n	s	
Ion cobalto	s	s	n	s	
Ion boro	s	s	n	s	
Ion zinc	s	s	n	s	s

Fuente: Autores.

*Es importante tener presente que en química analítica, se confunden las características del amonio con las de los aminoácidos, cuando se hacen las determinaciones cuantitativas.

De la **Tabla 5** se puede observar que de acuerdo a la efectividad, los iones calcio, zinc, magnesio, sodio, potasio³ son los factores preponderantes.

2.2.3 Selección de factores después de tratamiento para mucilago. Lo siguiente es ver la matriz luego de tratamiento, el cual consiste en calentar el mucilago a 65 a 80 °C con pH ácido y agitar para obtener la melaza concentrada (hidrólisis ácida ampliada más adelante) (7); a estas nuevas condiciones es necesario hacer un acercamiento teórico de los posibles resultados de los compuestos que en la matriz (**Tabla 5**) presentaron valor negativo (n) en la columna de estabilidad, los cuales se analizan en la **Tabla 6**.

³ Ibid.,p.214.

Tabla 6. Matriz de selección de factores efectivos mucilago después de tratamiento

Componente	Posible resultado	Efectos	Concentración	Estabilidad	Definidos
Agua	Se evapora	n	n	n	
Sapogeninas	Sapogenina	-	-	s	s
Saponinas	Sapogenina	-	-	s	s
	Monosacáridos	s	s	s	s
Proteínas	Aminoácidos	s	-	s	s
Azúcares	Monosacáridos	s	s	s	s
Esteroides	-	-	n	n	

Fuente: Autores.

Después de este estudio se puede concluir que otros componentes que son posiblemente efectivos a pesar de su baja concentración, son las sapogeninas, los monosacáridos y los aminoácidos.

De acuerdo con el estudio realizado, basado en los criterios anteriormente expuestos, la matriz final con los posibles componentes efectivos quedaría (**Tabla 7**):

Tabla 7. Matriz final con los posibles componentes efectivos después de tratamiento

Componente	Afinidad	Efectos	Concentración	Estabilidad	Definidos
Sapogeninas	s	-	-	s	s
Monosacáridos	s	s	s	s	s
Aminoácidos	s	s	-	s	s
Ion potasio	s	s	s	s	s
Ion sodio	s	s	s	s	s
Ion magnesio	s	s	s	s	s
Ion calcio	s	s	s	s	s
Ion zinc	s	s	n	s	s

Fuente: Autores.

Los anteriores se convertirían en nuestros 8 posibles factores (variables independientes).

2.2.4 Niveles de los factores. Los niveles son dependientes en este caso del tipo de diseño elegido, por lo cual será retomado cuando se haya escogido el diseño.

2.2.5 Variables de bloqueo. Son variables que sabemos afectan los niveles de la variable dependiente pero que decidimos eliminar su influencia mediante el control de la misma.

En la **Tabla 8.** se exponen las variables de bloqueo para esta investigación.

Tabla 8. Variables de bloqueo experimentales

Variable	Medida	Posibilidad
Temperatura	Cuantitativo	Conocida
pH	Cuantitativo	Conocida
Tipo de arcilla	Cualitativo	Conocida
Tipo de mucilago	Cualitativo	Conocida

Temperatura: A falta de un laboratorio más completo todas las pruebas se harán a temperatura ambiente, 25.5 °C.

pH: Como se anotó en el marco teórico relativo al efecto del pH en el mecanismo de hidratación de las arcillas, se concluyó que lo mejor era mantener un rango de pH de 5 a 9, rango que concuerda con parte del intervalo donde el efecto del pH es poco apreciable en la grafica (efecto del pH en la bentonita. **Figura 8**).

Tipo de arcilla: Por disponibilidad de arcilla bentónica se usara para todas las pruebas "bentonita tipo Wyoming" la cual es una montmorillonita sódica ampliamente conocida y estudiada.⁴

Tipo de mucilago (1): Al provenir de una misma planta seleccionada mediante criterios como tamaño, localización, edad aparente, etc. el mucilago usado en las pruebas es homogéneo.

2.2.6 Variables dependientes. También llamadas variables de respuestas dependen del tipo de prueba que se realice para el análisis de estabilidad de la arcilla. En nuestro caso empleamos la prueba de tolerancia a la bentonita (BBT). La habilidad de un químico a evitar el rendimiento de la bentonita y mantener un bajo perfil reológico es la más sencilla de las pruebas para la evaluación de los inhibidores de lutitas. La prueba BBT (1) determina la máxima cantidad de bentonita API que puede ser tolerada por un tratamiento sencillo de inhibidor de arcilla durante un periodo de varios días.

BBT: en esta prueba la variable respuesta es el *yield point* (lb/100ft²).

⁴ <http://www.wyoben.com/>

Tabla 9. Variables dependientes seleccionadas para el estudio

Variable	Medida	Posibilidad
Determinación del yield point	Cuantitativo	Medible

El criterio a evaluar de la variable dependiente es el comportamiento en la gráfica de *yield point* vs concentración de bentonita (lb/bb).

2.3 SELECCIÓN DEL TIPO DE DISEÑO EXPERIMENTAL

Ahora se debe seleccionar el diseño estadístico más adecuado (diseño factorial completo, fraccionado, bloqueado...), el cual debe suministrar suficiente información a partir del menor número de experimentos a realizar. Para la elección del tipo de diseño se toma en cuenta la menor cantidad de pruebas y la capacidad de obviar las interacciones (8). Basados en este criterio el tipo de diseño experimental seleccionado fue Factorial *Plackett Burman*.

2.3.1 Diseño factorial *Plackett-Burman* con 8 factores. El diseño *Plackett-burman*⁵ es un diseño que permite la selección de los factores que más influyen. Tales diseños tradicionalmente son usados para identificar factores importantes entre muchos factores potenciales. En el análisis de estos diseños, por lo general son estimados sólo efectos principales.

⁵ Quality Training portal resource engineering, inc, palabra clave búsqueda: "Design of Experiments - Plackett-Burman Matrices".

Si hay 8 factores que pueden afectar un experimento y es de dos niveles el diseño de factorial completo requerirá 2^8 pruebas, es decir, 128 pruebas lo que acarrearía mucho tiempo y costos. Por lo tanto, un experimento controlado *Plackett-burman* de 8 factores da 12 pruebas. Este tipo de diseño solo exige los niveles altos y bajos, sin variaciones intermedias.

En la práctica, las matrices de *Plackett-Burman* (PB) se utilizan como método de barrido (*screening*) con el objetivo de identificar las variables importantes en un proceso que tienen realmente influencia en la respuesta, En este caso lo que buscamos es que ninguna variable sea significativa en un rango de niveles lo más ancho posible.

Para nuestro caso, el objetivo es determinar los componentes que afectan lo más significativamente posible la inhibición de las arcillas.

2.4 PLANTEAMIENTO DEL ANALISIS DE VARIANZA⁶

Con los factores ya definidos y STATGRAPHISC plus 5.1 se determinan los valores de f (estadístico de prueba) para cada factor y su prevalencia.

STATGRAPHISC provee una selección flexible de herramientas para el análisis detallado de resultados experimentales, incluyendo:

- ✓ Información sobre el Análisis de Varianza (ANOVA) – resumen de los efectos de los factores en respuesta.
- ✓ Análisis de la importancia de factores individuales, interacciones y/o grupos de efectos de salida.

⁶ Software demo STATGRAPHICS PLUS 5.1

La metodología a seguir en nuestro caso es plantear cada nivel de inhibidor agregado (5, 10, 15 y 20 g) para las 12 formulaciones planteadas como experimentos PB independientes, hallar mediante diagramas de Pareto los componentes más efectivos para cada diseño PB y luego ponderar la escogencia de acuerdo a la fórmula:

Calculo valor escogencia efectiva: $0.25*(\text{posición PB nivel 5 gr}) + 0.5*(\text{posición PB nivel 10 gr})+0.75*(\text{posición PB nivel 15 gr})+ 1.0*(\text{posición PB nivel 20 gr})$.

Esta fórmula pondera posicionalmente el efecto en cada nivel dado de resultado en el diseño PB y es aplicable a todos los 8 componentes posibles efectivos formulados y se interpreta en orden descendente para relacionar los más efectivos.

2.5 CONSIDERACIONES DE LA FASE EXPERIMENTAL

En esta etapa se harán apreciaciones pertinentes acerca de las metodologías a usar experimentalmente.

2.5.1 Mediciones de concentraciones iniciales. Para la determinación analítica de la concentración de los posibles componentes efectivos se seguirá la siguiente metodología:

Para los iones calcio, magnesio, sodio, potasio se escogió la técnica Absorción Atómica (9), entre muchas razones por las siguientes:

- ✓ La espectrometría de absorción atómica es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra.
- ✓ Los metales se analizan individualmente no simultáneamente por lo que el método es rápido y fiable de un elemento dado.
- ✓ Permite tener medidas confiables de concentraciones hasta ppm.
- ✓ La preparación de la muestra suele ser sencilla.
- ✓ Tiene relativamente pocas interferencias.
- ✓ El precio es razonable.
- ✓ Existe abundante bibliografía.

Para los componentes sapogeninas, los monosacáridos y los aminoácidos primero se comprobarán su presencia mediante la siguiente metodología:

- Monosacáridos: primeramente se hará una espectroscopia Infrarroja [IR] y se buscaran los picos representativos de los azucares, seguidamente se determinara su concentración mediante espectrometría infrarroja con el método de reducción de azucares con DNS (10).
- Para las sapogeninas: se hará una observación cualitativa de su presencia por los picos en el IR (11).

2.5.2 Proceso para cambiar concentración de los componentes. La forma de alterar las concentraciones para determinar los niveles debe ser consistente con las metodologías documentadas para evitar los problemas de ANOVA en el manejo de datos composicionales (12), lo mejor es mantener constante las relaciones entre composiciones diferentes para poder usar las formas clásicas de estadísticas. En la **Tabla 10** se presentan las valoraciones cuantitativas de la aproximación de las concentraciones, basado en la metodología Martín

Fernández⁷. En nuestro caso muestra se refiere al mucilago tratado; agregado es el componente que se va agregar a las posibles formulaciones planteadas y combinación es una medida del balance de masa obtenido entre muestra y agregado.

Tabla 10. Mediciones necesarias para el cálculo de la aproximación de las concentraciones

Valoraciones cuantitativas	Muestra	Agregado	Combinación
Cantidad peso total	A	B _i	A+B _i
Concentración particular componente i	X _{1i}	X _{2i}	X _i
Cantidad peso particular componente j	A* X _{1j}	B* X _{2j}	(A+B)* X _j

Considerando que X_{2i} es mucho mayor que X_{1i}.

En una formulación dada donde se desee alterar la concentración de un componente i:

- Para el componente i:

$$\text{Ec.1} \quad X_i = (A * X_{1i} + B_i * X_{2i}) / (A + B_i)$$

Lo que dice que X_i = f(B_i)

- Para un componente j:

$$\text{Ec.2} \quad X_j = (A * X_{1j}) / (A + B_i)$$

Lo que dice que X_j = f(B_i)

⁷ La deducción teórica de las formulas en esta parte son aproximaciones propias, con base en: Martín-Fernández J. A., Clasificación paramétrica de datos composicionales: aproximación metodológica, Dept. Informàtica i Matemàtica Aplicada, Universitat de Girona, 2004.

Para ser coherentes estadísticamente se debe cumplir que:

$X_i / X_j = \text{constante}$ para una modificación de un componente i .

Considerando que $X_i = X_{1i} * F$ donde F es un factor de variabilidad que reemplazado en **Ec. 1** y despejando **Bi** nos da:

Ec.3

$$B_i = A * X_{1i} * (F - 1) / (X_{2i} - F * X_{1i})$$

De lo anterior se concluye que si escogemos un F constante, B_i es definido por las concentraciones conocidas, donde X_i y X_j son constantes y por lo tanto su relación también. Entonces construimos la **Tabla 11**:

Tabla 11. Tabla de cálculo para definir cantidad de agregado

Componente	Concentracion en peso en muestra (X_{1i})	Concentracion en peso en agregado X_{2i}	Cantidad de muestra A (base 100 g)	Cantidad de agregado B_i (en g)
Saponinas				
Monosacaridos				
Aminoacidos				
Sal de potasio				
Sal de sodio				
Sal de magnesio				
Sal de calcio				
Sal de zinc				

Esta metodología da una ventaja al quedar solo como incógnita B_i , que es el peso de agregado a adicionar conociendo las demás variables.

De aquí que las diferentes formulaciones serán determinadas por el nivel de Bi, el cual puede ser colocado en – (menos) como B=0 y en + como B calculado, esto mediante adición de sales; para los monosacáridos agregar algún azúcar comercial; para los aminoácidos se simulara su concentración por el ion amonio y solo trataremos con las sapogeninas numéricamente las cuales en vez de ser agregadas, se aproximara su nivel bajo agregando la mayor cantidad de los demás componentes posibles⁸.

Para la determinación de los iones en la muestra inicial se usará espectroscopia de absorción atómica; para la determinación de monosacáridos usaremos espectrómetro infrarrojo con DNS donde se medirá la concentración inicial de azúcares antes y después del tratamiento para verificar su aumento por hidrólisis; para los aminoácidos se empleará el método *Kjeldahl* y para las sapogeninas una aproximación a partir del tipo de diseño experimental, debido a que no hay formas directas de cuantificarla.

La presencia de la hecogenina plus (entendida como la presencia de sapogeninas) y los aminoácidos puede ser comprobada por espectroscopia infrarroja.

2.5.3 Realización hidrólisis acida. A pH 4,3 y temperatura 65-85 °C durante 2 horas y en sistema de destilación en reflujo, simulando una destilación auto reactiva. La determinación del pH, la temperatura y el reflujo son confidenciales.

2.5.4 Determinación concentraciones iniciales de iones metálicos en el mucilago tratado. Mediante la resonancia magnética se determinaron los siguientes porcentajes en pesos de los iones solicitados. **Tabla 12.**

⁸ Dada la imposibilidad de medir las sapogeninas se hará la aproximación descrita, anteriormente todo esto referido a los problemas del ANALISIS ESTADISTICO DE DATOS COMPOSICIONALES.

Tabla 12. Porcentajes de metales de interés

Metal	Porcentaje en peso
K	2,06
Na	0,25
Mg	0,23
Ca	1,30
Zn	0,16

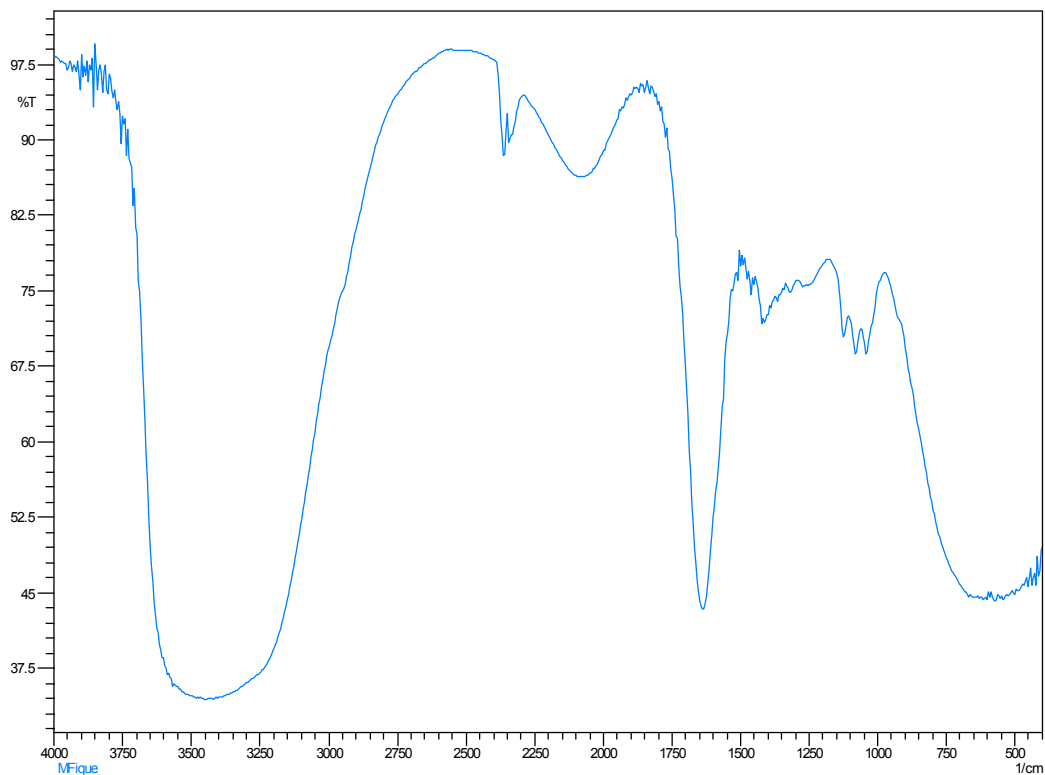
Fuente: Prueba realizada en el laboratorio de consultas industriales UIS.

2.5.5 Medición azúcares. Esta se determinó mediante espectrometría con DNS obteniendo antes del tratamiento del mucilago un 17 %. Luego del tratamiento de hidrólisis ácida dio un porcentaje de 80 % de azúcares. Prueba realizada en el laboratorio de BIOMASA de la Escuela de Ingeniería Química, UIS.

2.5.6 Medición de aminoácidos. Se realizó por el método *Kjeldahl*. Se aproximó con un factor de conversión de nitrógeno a proteína cruda de 6,25 y de la prueba se obtuvo 0,16% en peso, valor comparable con el del ministerio de agricultura reportado de 0,12 - 0,16 %.

2.5.7 Análisis del espectro infrarrojo cercano del mucilago de fique tratado. Para la consecuente demostración de los componentes teóricamente anticipados se continuó con una espectroscopia de infrarrojo cercano (IR), esta gráfica porcentaje de transmitancia (W) vs. la absorción (cm^{-1}) muestra que picos significativos suponen la presencia de los componentes (con sus respectivos enlaces compuestos) que preliminarmente se consideran posibles efectivos.

Figura 10. Espectro infrarrojo cercano mucilago de fique tratado



Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

Este espectro se obtuvo en el laboratorio de espectroscopia infrarroja escuela de ingeniería química UIS. A continuación se hará una interpretación con la ayuda de las herramientas:

<http://www.science-and-fun.de/tools/>

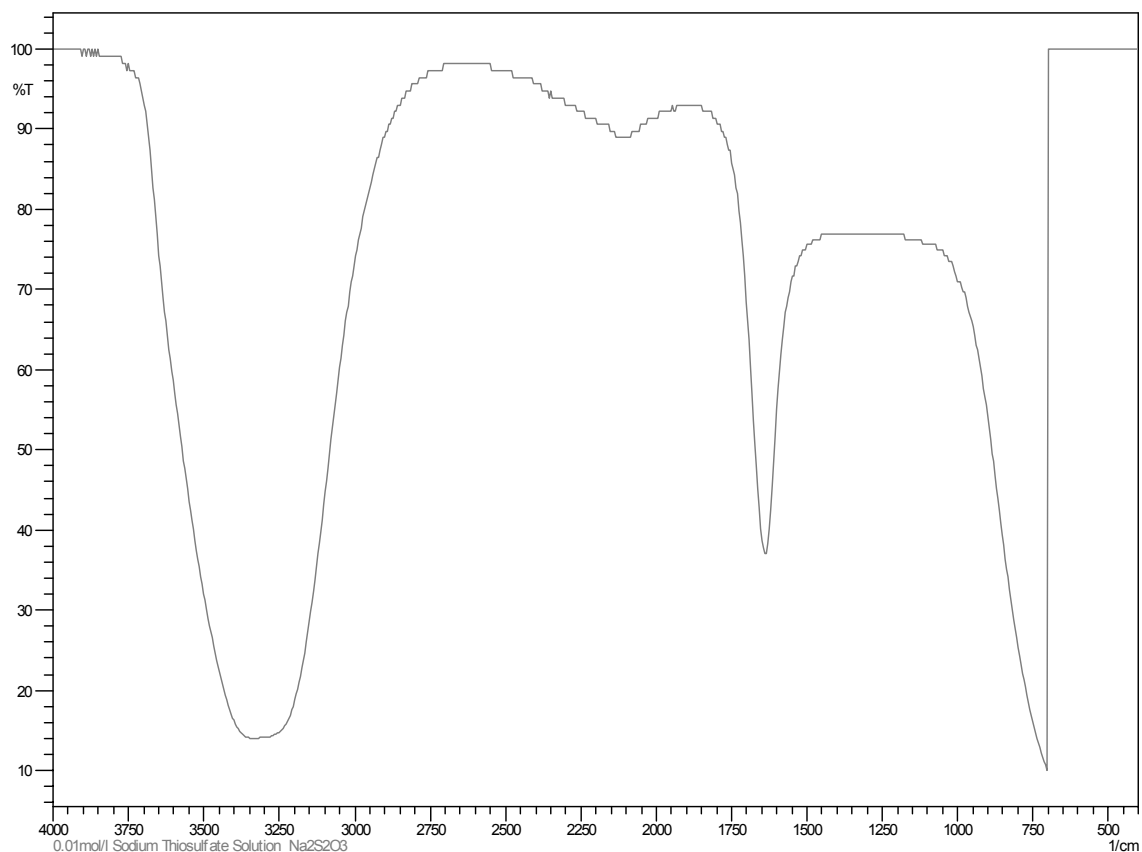
<http://www.organicworldwide.net/infrared/>

<http://webbook.nist.gov/chemistry/vib-ser.html.en-us.en>

Primero se hace la comparación con espectros de enlaces típicos de asociaciones de sales conocidas, sulfatos, nitratos, fosfatos, etc. se pudo comprobar que el enlace más característico de este tipo en el IR mostrado en la **figura 10**, es el

sulfato. Como verificación se comparó el espectro con el de una sal típica de este tipo, ejemplo tiosulfato de sodio (**figura 11**):

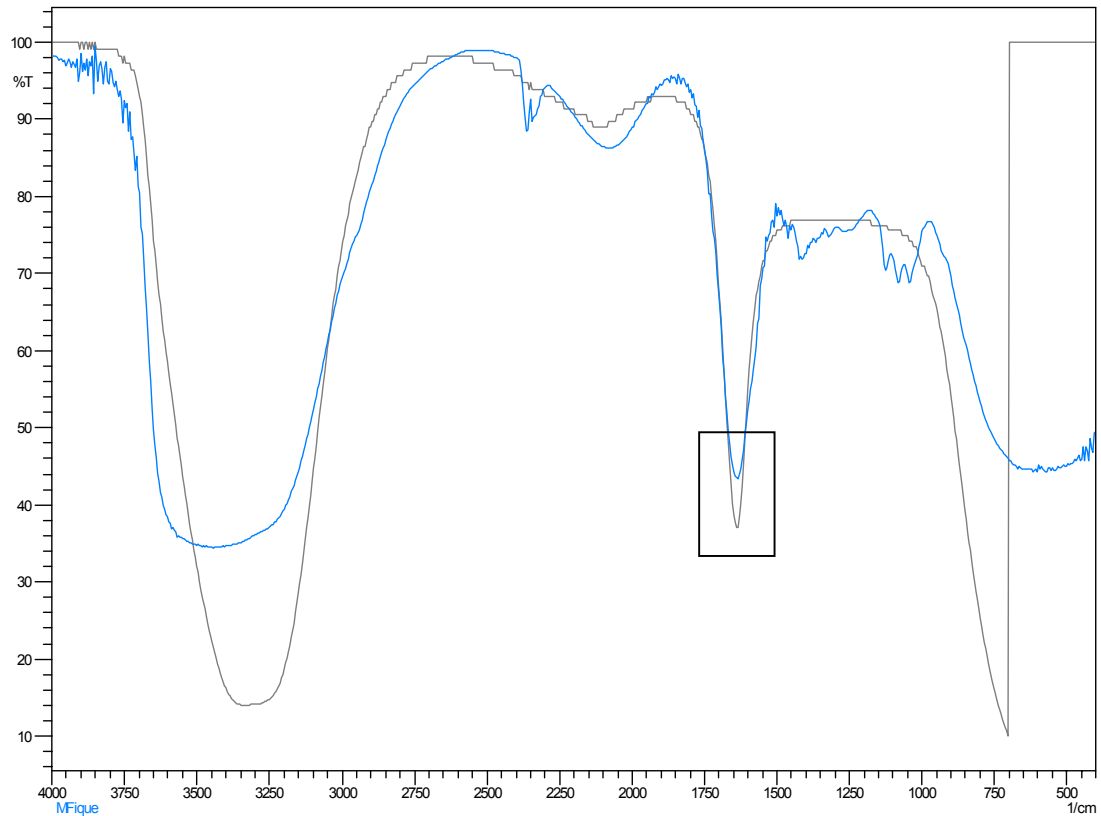
Figura 11. Espectro infrarrojo cercano del tiosulfato de sodio



Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

Luego comparamos el espectro infrarrojo del tiosulfato de sodio con el del mucilago de fique tratado. Donde sabemos que los dobles enlaces se presentan en la zona de 1800 a 1500 cm^{-1} , siendo el del doble enlace oxígeno más cercano a 1700 cm^{-1} . Observando en la **figura 12**, los picos entre 1500 y 1750 cm^{-1} revelan la presencia de sales con sustituto aniónico del tipo sulfato.

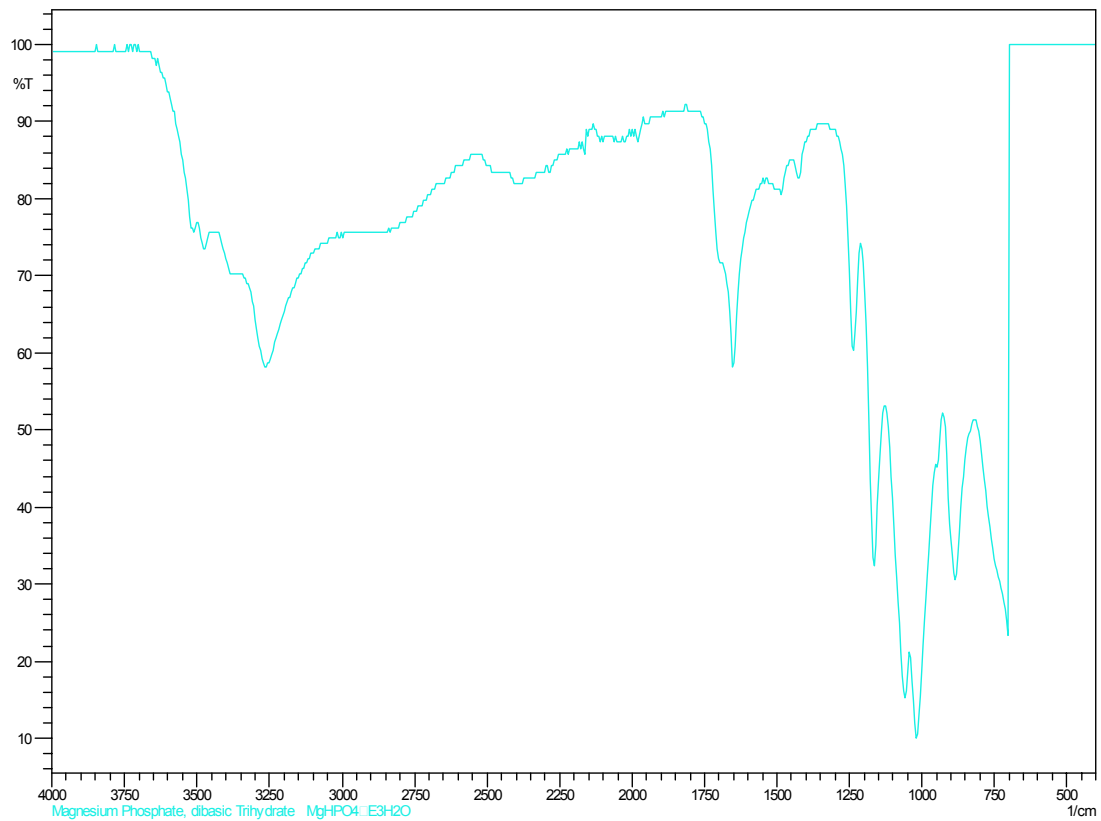
Figura 12. Espectros infrarrojos cercanos superpuestos del mucilago tratado y el tiosulfato de sodio



Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

Para corroborar la falta de presencia del grupo fosfato comparamos el espectro del mucilago tratado y el de una sal típica con este grupo como es el fosfato de magnesio ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) **figura 13**:

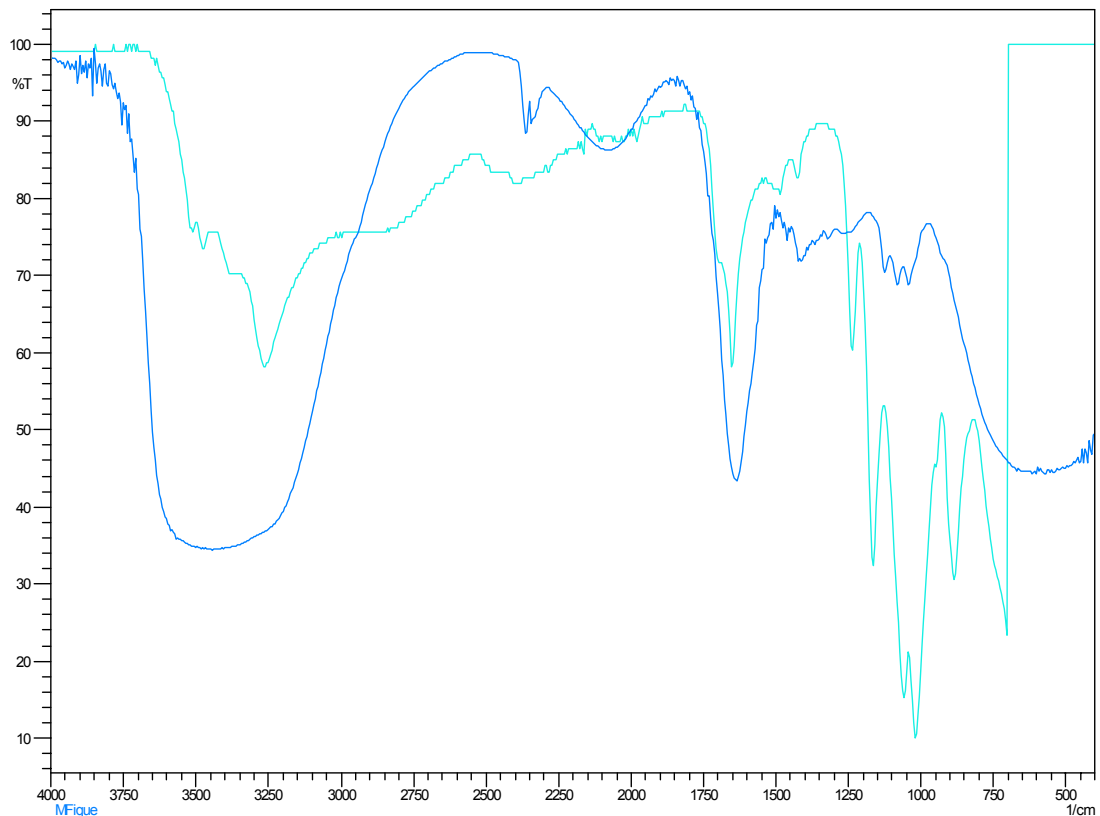
Figura 13. Espectro infrarrojo cercano fosfato de magnesio



Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

Se compara el espectro característico con el del mucilago tratado **figura 14**:

Figura 14. Espectros infrarrojos cercanos superpuestos fosfato de magnesio y mucilago de fique tratado.



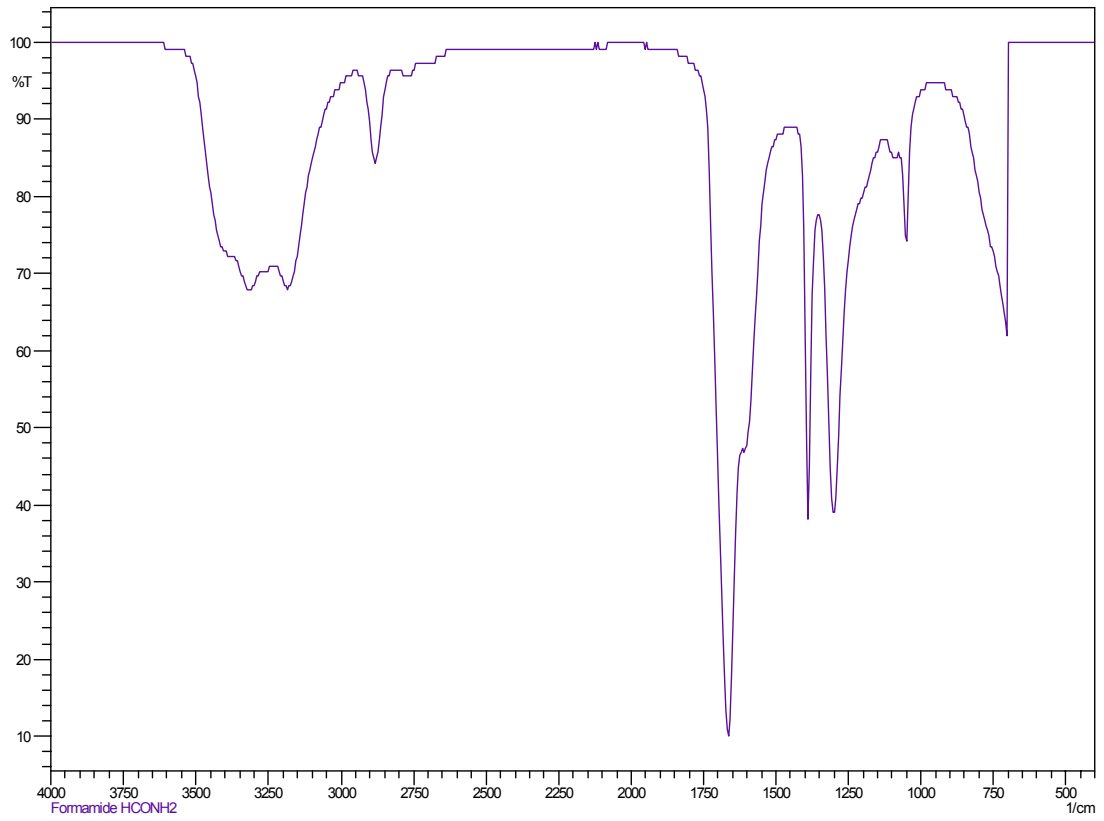
Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

Una comparación detallada por sectores y el uso de las herramientas mostró nuevamente la presencia del grupo sulfato y la falta del grupo fosfato, concluyendo que las sales presentes son del grupo sulfato.

Aunque mucho más difícil de ver, la presencia de aminoácidos es comparable si se relaciona con los picos característicos de las aminas (enlaces NH_2), se pasa a comparar con un espectro característico de la forma amida (HCONH_2) **figura 15** y se espera que conserve la presencia de algunos picos entre $1050 - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

A continuación el espectro característico de la formamida:

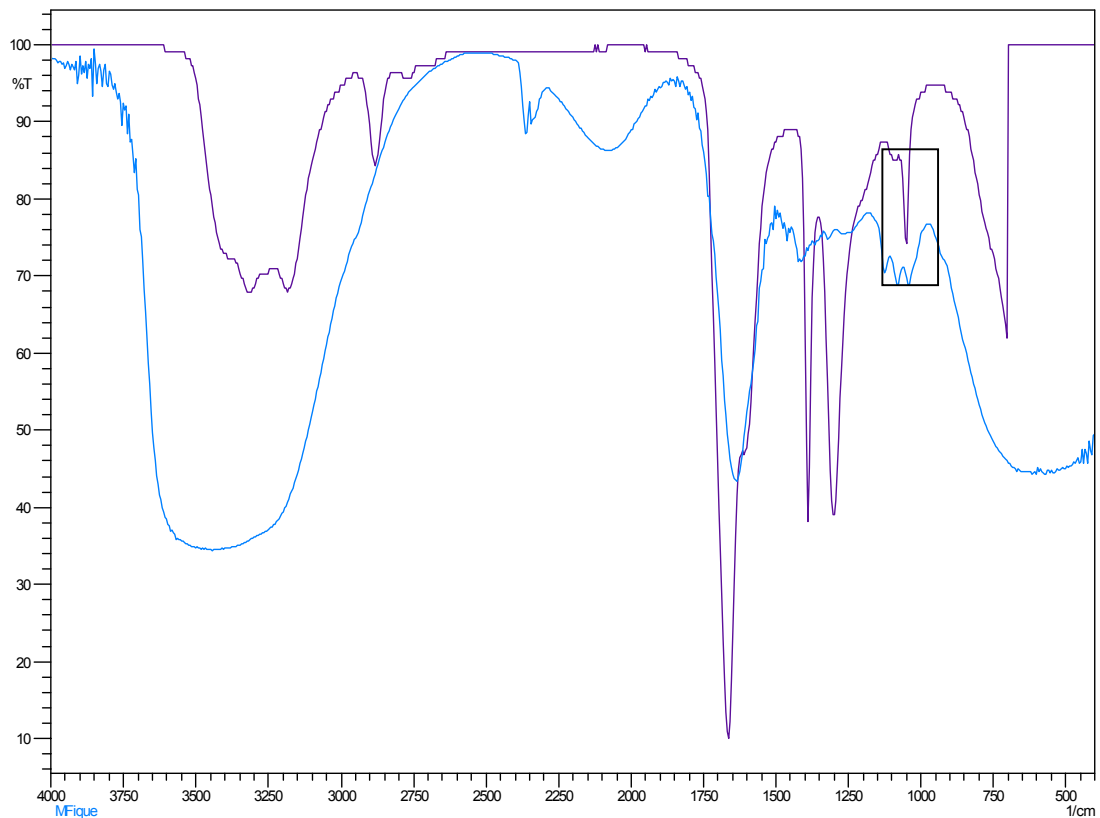
Figura 15. Espectro infrarrojo cercano formamida



Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

Se compara el espectro característico de la formamida con el del mucilago tratado (figura 16):

Figura 16. Espectros infrarrojos cercanos superpuestos formamida y mucilago de fique tratado



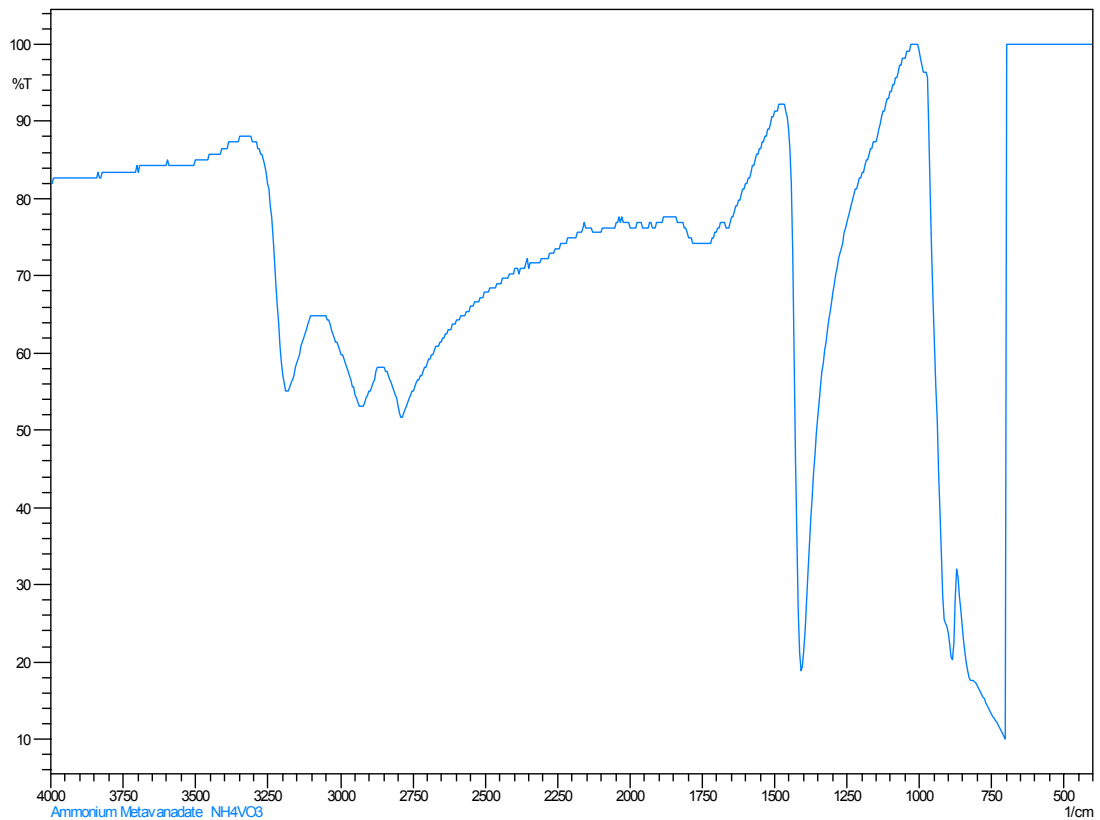
Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

Resulta innegable la presencia de los dos picos entre $1050-1100\text{ cm}^{-1}$, entonces quiere decir que hay presencia del enlace NH_2 .

Los aminoácidos aun no son verificables pero se puede hacer un acercamiento a las características del pico amonio (NH_4), tomando como ejemplo el metavanadeno amónico (NH_4VO_3), se espera la presencia de un pico $1200-1500$

cm^{-1} , a continuación el espectro característico del metavanadeno amónico (figura 17):

Figura 17. Espectro infrarrojo cercano metavanadeno amónico

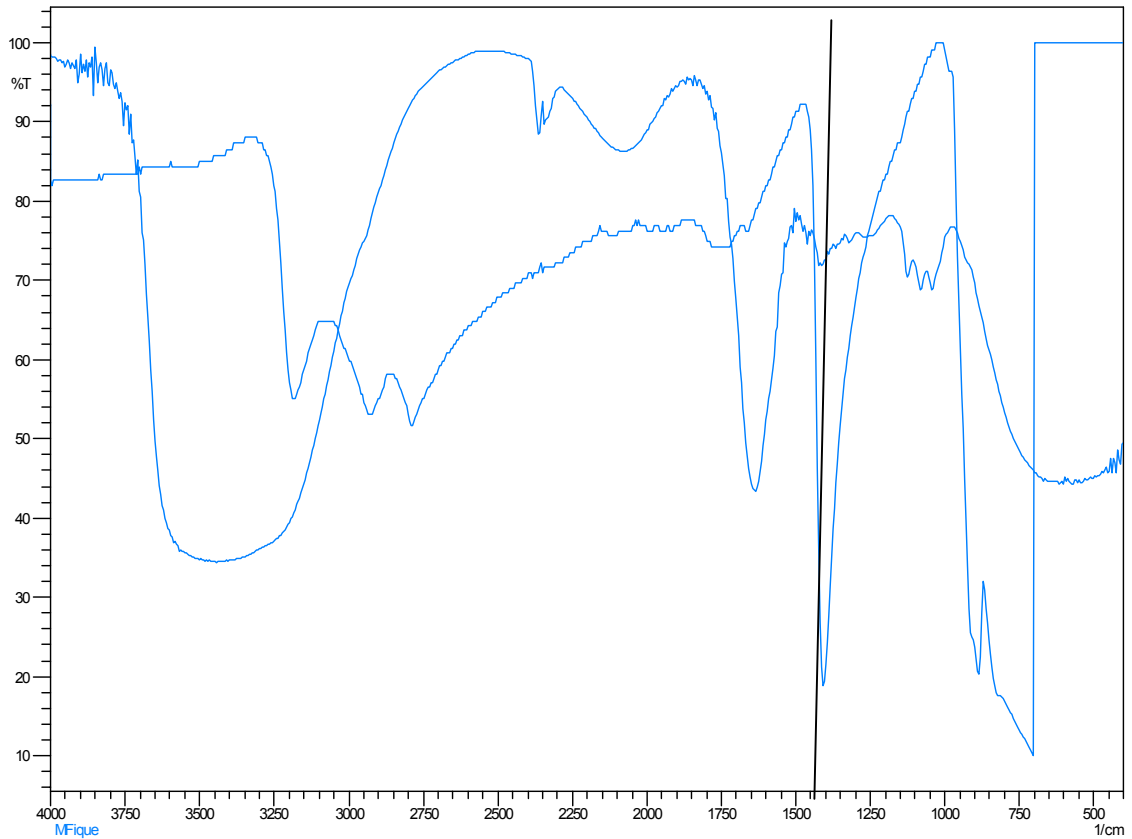


Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

Se compara el espectro característico con el del mucilago tratado. **Figura 18.**

Donde se muestra el pico característico encontrado cercano a 1400 cm^{-1} , concluyendo que el mucilago de fique presenta aminoácidos.

Figura 18. Espectros infrarrojos cercanos superpuestos metavanadeno amónico y mucílago de fique tratado

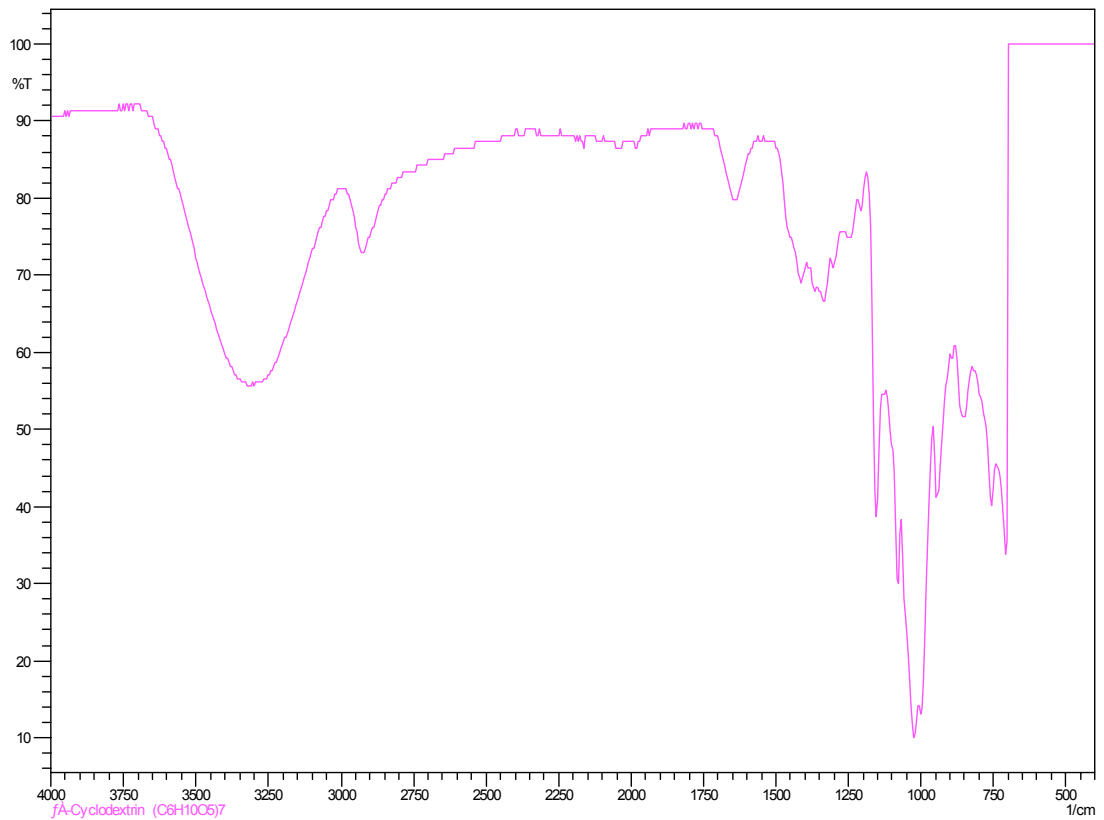


Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

De otra parte, se anticipa una alta presencia de azúcares monosacáridos $((\text{CH}_2\text{O})_n)$ donde $n \geq 3$, ese tipo de moléculas son muy grandes pero en literatura se compara el espectro de estas azúcares con el espectro común de la ciclodextrinas (**figura 19**) o cicloamilos, donde se observa que los dos espectros presentan una variación característica entre $1800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.

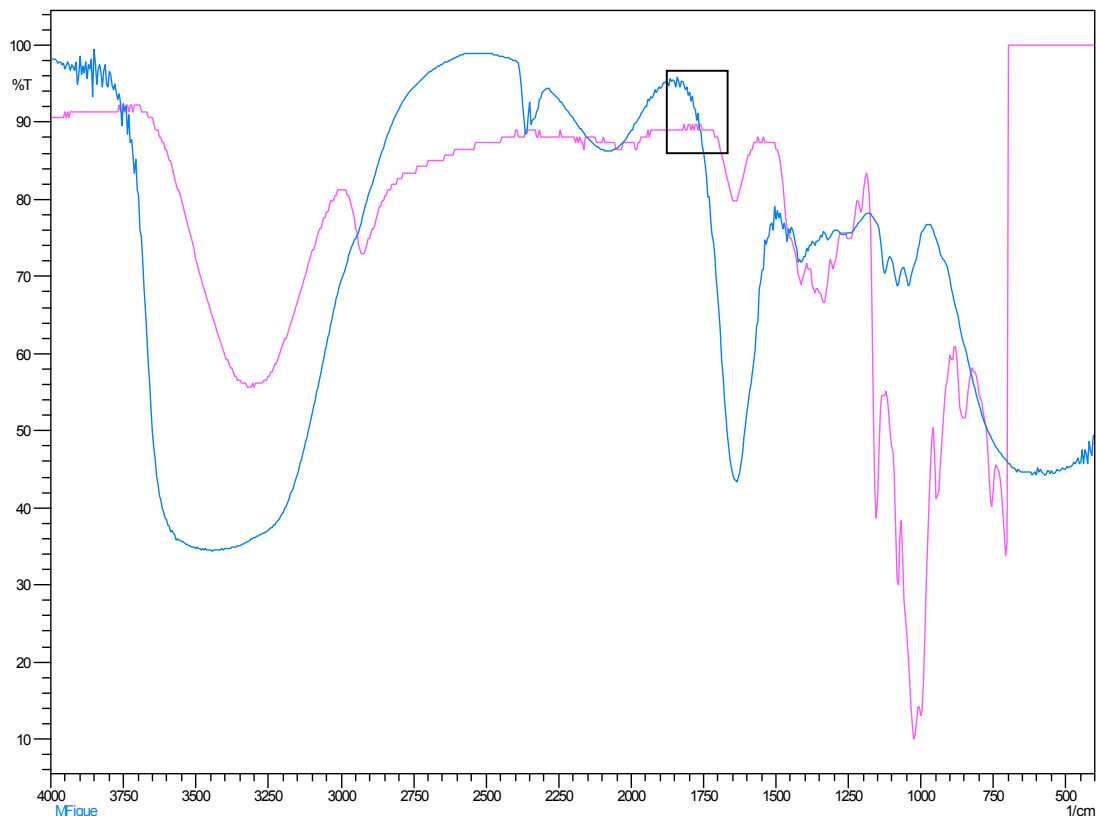
Se compara el espectro característico de la ciclodextrina con el del mucilago tratado (**figura 20**):

Figura 19. Espectros infrarrojos cercano ciclodextrina



Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

Figura 20. Espectro infrarrojos cercanos superpuestos ciclodextrina y mucilago de fique tratado

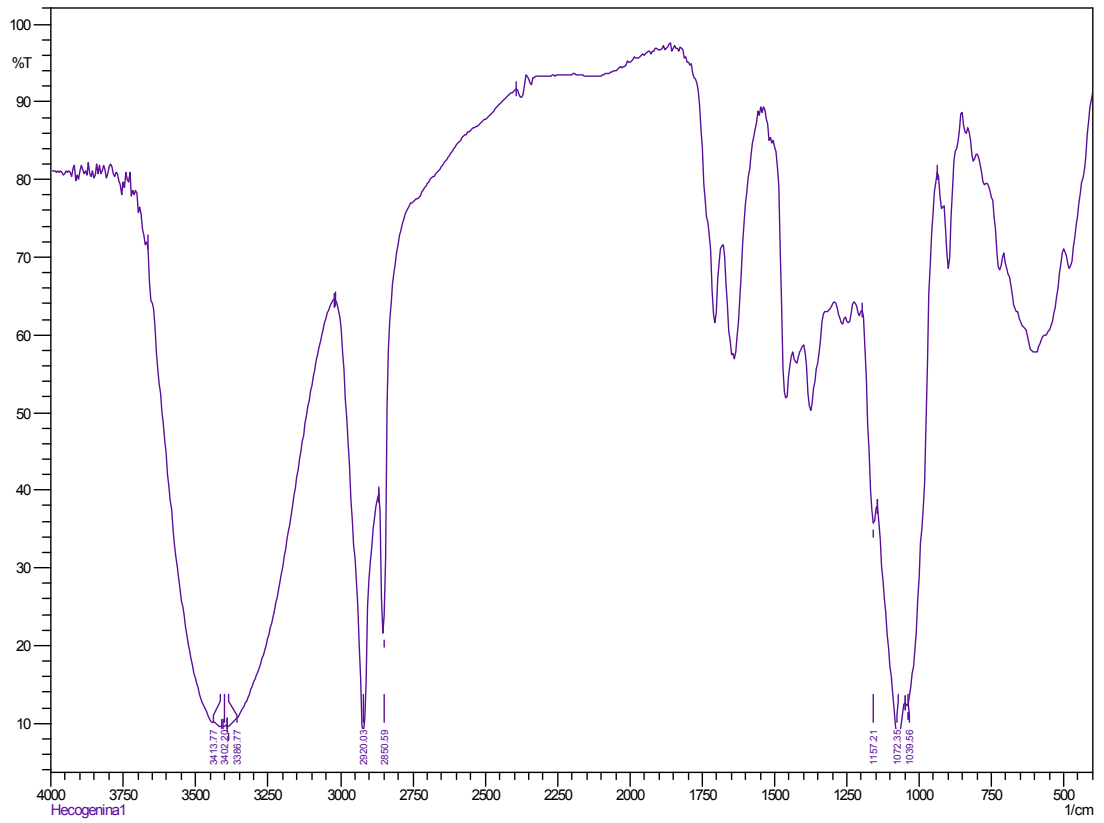


Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

De la **figura 20** podemos concluir que existe la variación característica 1800-2000 cm^{-1} lo cual comprueba la presencia en el mucilago de fique de azucares..

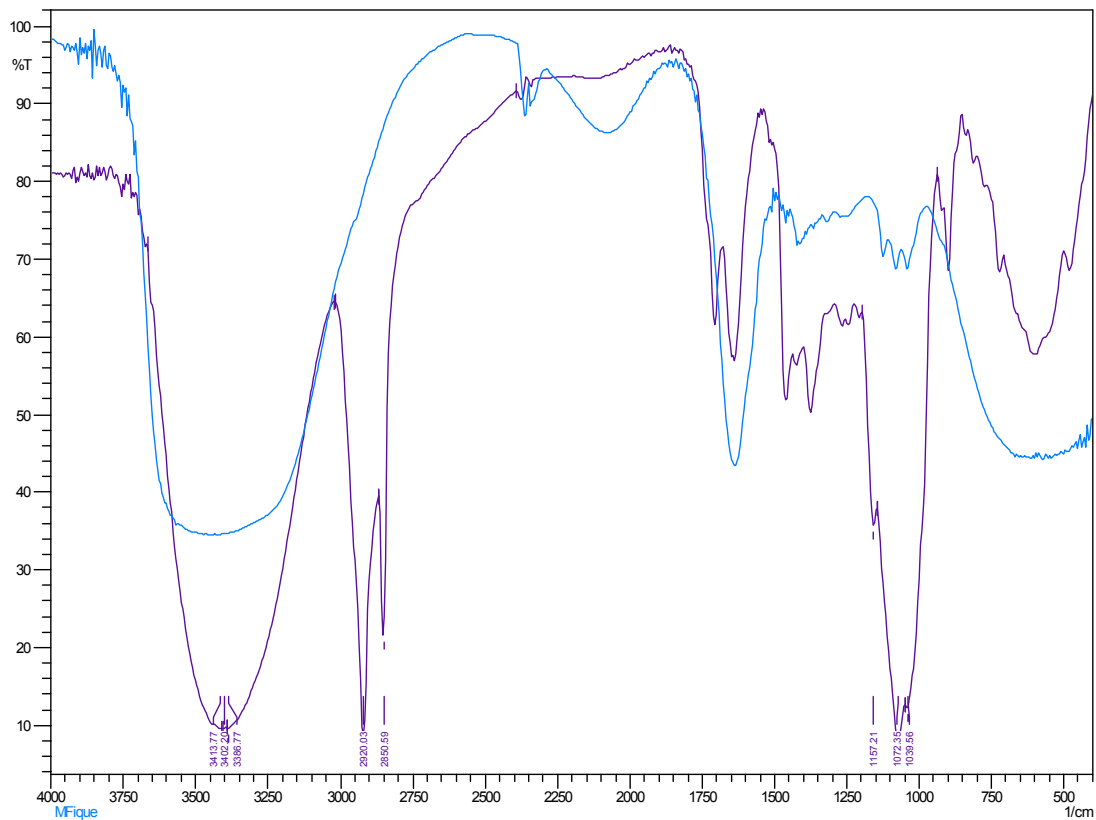
Para comprobar la presencia de saponinas, según la literatura la única forma de reconocer las geninas es si su IR presenta además de las bandas de absorción características de las sustancias esteroides, varias bandas originadas por tensiones C-O de los anillos pirano y furano, localizadas alrededor de 850, 900, 920 y 987 cm^{-1} ; estos picos marcados en la grafica de la hecogenina (**Figura 21**) son fácilmente apreciables en el IR superpuesto con el mucilago tratado (**figura 22**) y comprueban la presencia del enlace C-O en los anillos pirano y furano y por lo tanto la presencia de saponinas.

Figura 21. Espectro infrarrojo cercano hecogenina



Fuente: Laboratorio de espectroscopia infrarroja, escuela de ingeniería química UIS.

Figura 22. Espectro infrarrojo cercano superpuesto hecogenina y mucílago de fique tratado



Con el anterior análisis del IR del mucílago de fique tratado se verifico la presencia de:

- ✓ Sales de sustituto aniónico grupo sulfato.
- ✓ Aminoácidos básicos (monómeros proteicos)
- ✓ Azucares monosacáridos.
- ✓ Sapogeninas.

2.6 CALCULO DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS COMPONENTES EN ESTUDIO

Del anterior análisis del espectro infrarrojo y este completado por las medidas cuantitativas de resonancia magnética y las pruebas de DNS y *Kjeldahl*, se determino la **Tabla 13** composicional del mucílago tratado.

Tabla 13. Resumen composicional del mucílago tratado

Nombre del compuesto agregado	Formula molecular	Porcentaje en peso determinado	Consideraciones respecto a el agregado
Sulfato de potasio	K_2SO_4	4,59	De origen inorgánico (placerrita) y se puede usar anhidro.
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	1,75	La forma más barata es decahidratado pero se debe usar anhidro.
Sulfato de magnesio	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2,33	Como sulfato de magnesio se entiende implícitamente la sal hidratada.
Sulfato de calcio	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	5,58	Ocurre naturalmente como yeso.
Azúcares-monosacáridos	$(CH_2O)_n$ CON $n > 3$	80	Todos los monosacáridos son azúcares reductores, ya que al menos tienen un enlace OH hemiacetalico libre, por lo que pueden ser determinados por DNS.
Aminoácidos	$NH_2-R-COOH$	0,48	Se aproximara su reactividad con el ion amonio (cloruro de amonio).
Sulfato de zinc	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,33	Está disponible la forma heptahidratada la cual es la que más se presenta naturalmente, además de ser económica.

A continuación un resumen del cálculo del porcentaje de sales a partir de la composición determinada de los metales (**Tabla 14**):

Tabla 14. Cálculo porcentaje de sales presentes en el mucílago de fique tratado

Metal	Peso molecular del metal	Peso molecular compuesto	Fraccion molar metal / compuesto	Porcentaje en peso del metal en el compuesto	Porcentaje en peso de sal en el mucílago tratado
Calcio	40,08	172,17	0,233	1,30	5,58
Potasio	78,19	174,25	0,449	2,06	4,59
Zinc	65,37	179,56	0,364	0,12	0,33
Sodio	45,98	322,20	0,143	0,25	1,75
Magnesio	24,31	246,48	0,099	0,23	2,33

El amonio es el compuesto seleccionado para simular los aminoácidos, considerando que se usó un factor nitrógeno a proteína cruda de 6.25, se procedió a suponer en $100/6.25 = 16$ la proporción de reactividad proteínas / ion amino y se usó el cloruro de amonio (NH_4Cl) para igualar esa reactividad (**Tabla 15**):

Tabla 15. Cálculo porcentaje de sal amoniacal equivalente

Ion	Peso molecular del ion	Peso molecular compuesto	Fración molar ion / compuesto	Porcentaje en peso del ion en el compuesto	Porcentaje en peso sal amoniacal en el mucilago tratado
Amonio	18,01	53,49	0,337	0,16	0,475

2.7 PLANTEAMIENTO DE FORMULACIONES INHIBIDORAS

Con los valores ya determinados de los posibles componentes efectivos se pasa a plantear los niveles a partir del tipo de diseño, recordando que aquí las diferentes formulaciones serán determinadas por el nivel de B, el cual puede ser colocado en – como $B=0$ y en + como B calculado, y simulan los niveles – y + del tipo de diseño:

Tabla 16. Cálculo cantidad de agregado definitivo

Componente	Concentración en peso en mucilago tratado X_{1i}	Concentración en peso en agregado X_{2i}	Cantidad de agregado B_i
Sapogeninas	No aplica	No aplica	No aplica
Monosacáridos	80	100	1,88
Aminoácidos	0,75	0,995	1,11
Sulfato de potasio	4,59	0,99	14,2
Sulfato de sodio	1,75	0,99	4,46
Sulfato de magnesio	2,33	0,995	6,16
Sulfato de calcio	5,58	0,99	18,4
Sulfato de zinc	0,33	0,995	0,77

Se hicieron los cálculos sobre una base de producir 100 gr de formulación inhibidora.

El valor calculado de agregado es determinado por medio de la Ec 3:

$$B_i = A * X_{1i} * (F - 1) / (X_{2i} - F * X_{1i})$$

Se seleccionó un valor de (F) de 5.5

Los niveles necesarios determinados mediante STATGRAPHICS Plus 5.1 fueron:

Tabla 17. Niveles de codificación necesarios adaptación hoja STATGRAPHICS Plus 5.1

Sulfato de potasio	Sulfato de sodio	Sulfato de magnesio	Sulfato de calcio	Azúcares monosacáridos	Sulfato de zinc	Aminoácidos	Hecogenina plus
-1	-1	-1	1	1	1	-1	1
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	1	1	-1	1	1	-1	1
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
1	-1	1	-1	-1	-1	1	1
1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
-1	-1	1	1	1	-1	1	1
-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
1	1	-1	1	1	-1	1	-1
-1	1	-1	-1	-1	1	1	1
1	1	-1	1	-1	-1	-1	1
-1	1	1	1	-1	1	1	-1

Como lo importante en un experimento estadístico composicional no son los valores absolutos en sí de las fracciones sino las proporciones relativas de estos entre sí, se pueden alterar los niveles para manejar la imposibilidad de agregar la hecogenina plus de la siguiente forma (**Tabla 18**):

Tabla 18. Niveles de codificación necesarias alterados

Formulacion	Sulfato de potasio	Sulfato de sodio	Sulfato de magnesio	Sulfato de calcio	Azucares -monosacaridos	Sulfato de zinc	Amino acidos	Hecogenina plus
1	0	0	0	1	1	1	0	0
2	1	1	1	1	1	1	1	0
3	1	1	1	0	1	1	0	0
4	2	1	1	1	2	2	2	0
5	1	0	1	0	0	0	1	0
6	2	1	2	2	1	2	1	0
7	0	0	1	1	1	0	1	0
8	1	2	2	1	2	1	1	0
9	2	2	1	2	2	1	2	0
10	0	1	0	0	0	1	1	0
11	1	1	0	1	0	0	0	0
12	1	2	2	2	1	2	2	0

El valor **0** es el nuevo nivel anteriormente citado como 1 y el 0 es el nuevo nivel anteriormente citado como -1.

Con este criterio a disposición y usando una macro de Excel se obtuvieron las composiciones dadas en la **tabla 19** a continuación para las 12 diferentes formulaciones necesarias en el diseño:

Tabla 19. Fracciones necesarias de componentes para formulaciones

Formulaciones	Sulfato de potasio	Sulfato de sodio	Sulfato de magnesio	Sulfato de calcio	Azucares monosacaridos	Sulfato de zinc	Amino acidos	Hecogenina plus	Mucilago tratado
1	0,00	0,00	0,00	18,40	1,88	0,77	0,00	0,00	78,95
2	14,20	4,46	6,16	18,40	1,88	0,77	1,10	0,00	53,02
3	14,20	4,46	6,16	0,00	1,88	0,77	0,00	0,00	72,53
4	28,39	4,46	6,16	18,40	3,77	1,54	2,21	0,00	35,07
5	14,20	0,00	6,16	0,00	0,00	0,00	1,10	0,00	78,54
6	28,39	4,46	12,32	36,80	1,88	1,54	1,10	0,00	13,49
7	0,00	0,00	6,16	18,40	1,88	0,00	1,10	0,00	72,45
8	14,20	8,92	12,32	18,40	3,77	0,77	1,10	0,00	40,52
9	28,39	8,92	6,16	36,80	3,77	0,77	2,21	0,00	12,98
10	0,00	4,46	0,00	0,00	0,00	0,77	1,10	0,00	93,66
11	14,20	4,46	0,00	18,40	0,00	0,00	0,00	0,00	62,94
12	14,20	8,92	12,32	36,80	1,88	1,54	2,21	0,00	22,13

2.7.1 Reología para cada formulación. Ya teniendo nuestro diseño experimental seguimos a realizar las pruebas de laboratorio pertinentes:

Partiendo de la prueba Tolerancia la bentonita se complementa con otras propiedades reológicas con el objeto de corroborar el efecto inhibitor de las

diferentes formulaciones planteadas (Laboratorio de lodos ESCUELA DE INGENIERIA DE PETROLEOS).

LODO BASE: Agua + Bentonita +formulación inhibidora .

Equipos utilizados para este procedimiento:

- ✓ Balanza: precisión de más o menos 0,01 gramos.
- ✓ Horno de rolado: típicamente de 17 a 35 rpm.
- ✓ Celdas de rolado.
- ✓ Viscosímetro Fann.
- ✓ Filtro prensa API baja presión/baja temperatura.
- ✓ Medidor de pH.
- ✓ Reloj o cronómetro.
- ✓ Recipientes para peso.
- ✓ Espátula.

Estudios reológicos.

- ✓ A un barril equivalente de agua fresca agregar 8 lb/bbl de inhibidor.
- ✓ Ajustar pH a 9,5 (NaOH) y adicionar 10lb/bbl de bentonita.
- ✓ Después de agitar a 150°F y por 16 horas, se miden las propiedades reológicas (viscosímetro Fann) antes de ajustar nuevamente el pH y adicionar otra cantidad de bentonita posteriormente.
- ✓ Las adiciones diarias de bentonita (agitando durante 30 minutos) y posterior rolado se continúan hasta que la muestra llegue a ser demasiado viscosa para ser medida.

Se modifico la metodología anterior en los siguientes aspectos:

- ✓ Se harán niveles de adición inhibidor desde 5 hasta 20 lb/bbl.
- ✓ El pH no será ajustado de acuerdo al criterio expuesto en el capítulo 1.
- ✓ No se hace rolado.
- ✓ Tiempo de agitación 3 minutos
- ✓ Se adicionara bentonita hasta un nivel de 40 lb.

2.7.2 Cálculos de inhibición para cada formulación inhibidora. En la gráfica yield point vs bentonita agregada se representa el comportamiento de la bentonita hinchada con agua dulce y el comportamiento de la bentonita hinchada con agua dulce con formulación inhibidora; el área entre estas curvas se definirá como la capacidad de inhibición. A mayor área entre las curvas, mayor capacidad de inhibición. Se calculara esta área mediante una macro de Excel con el método de los trapecios. Como un ejemplo a seguir, realizamos este procedimiento matemático para la formulación 2.

Para cada formulación manejamos cuatro niveles de inhibidor, (5, 10, 15 y 20g). Primero calculamos el área bajo la curva de la bentonita hinchada en agua dulce.

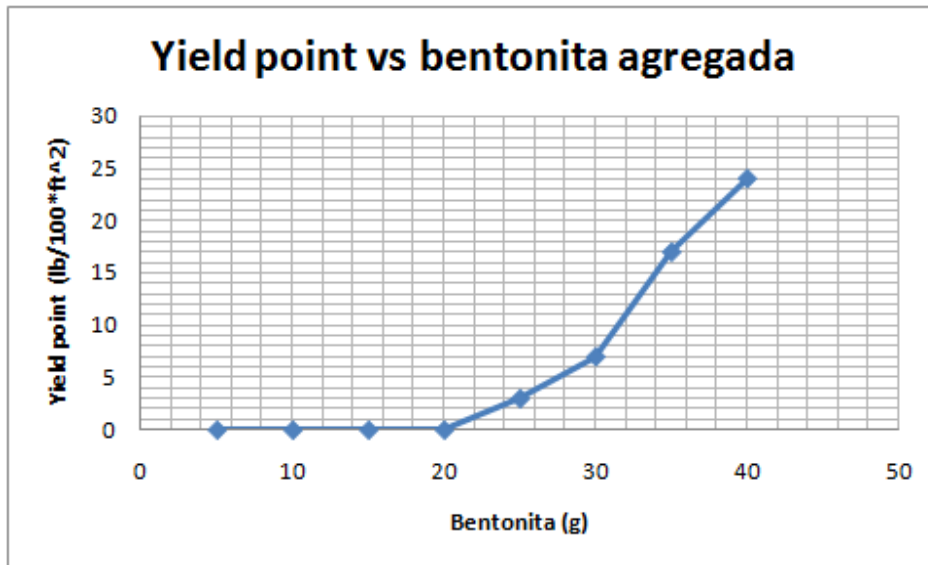
La **Tabla 20** muestra los datos reológicos medidos en el laboratorio para la muestra base (agua + bentonita agregada).

Tabla 20. Datos de reología bentonita agregada en agua dulce

Muestra base: Prueba preliminar 1bbl de Agua+bentonita											
Bentonita agregada (g)	pH	θ3	θ6	θ100	θ200	θ300	θ600	GEL 10 s	Va (cP)	VP (cP)	YP (lb/100*ft ²)
5	6.99	0	0	0	0	1	2	3	1	1	0
10		0	0	1	1	2	4	3	2	2	0
15		0	0	1	3	3	6	4	3	3	0
20		1	1	4	7	8	13	4	6,5	5	3
25		4	5	8	12	14	21	9	10,5	7	7
30		10	9	18	23	27	37	25	18,5	10	17
35		19	22	29	36	41	58	38	29	17	24
40	8,89	33	43	49	60	65	90	62	45	25	40

En la **figura 23** se grafica yield point vs bentonita agregada, de la muestra de bentonita agregada en agua dulce.

Figura 23. Yield point vs Bentonita agregada



El área bajo esta curva usando el método de los trapecios es: **355 g*lb/10²*ft²**

Medición que se toma como estándar para el cálculo de la capacidad de inhibición.

Continuando con el cálculo de la capacidad de inhibición, planteamos el procedimiento para 5g de la formulación 2.

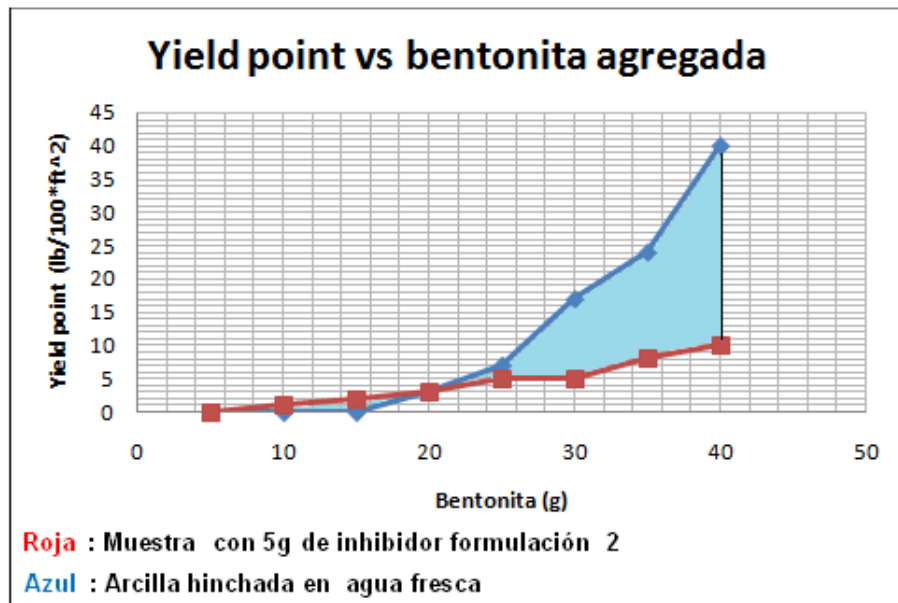
En la **Tabla 21** se muestran los datos reológicos que se midieron para cada adición de bentonita que se le realizó a la muestra base con los 5g de formulación 2, luego construimos la grafica 2 yield point vs bentonita agregada, de donde se analiza la capacidad de inhibición de la formulación.

Tabla 21. Datos de reología de laboratorio de la prueba muestra base con 5g de la formulación 2

Muestra base: Prueba 1bbl de Agua+bentonita+5g formulacion 2											
Bentonita agregada (g)	pH	θ3	θ6	θ100	θ200	θ300	θ600	GEL 10 s	Va (cP)	VP (cP)	YP(lb/100*ft ²)
5	6,16	1-0,	1-0,	1-0,	2-1,	1,5	3	1	1,5	1,5	0
10		1-0,	1-0,	1	2	2	3	1	1,5	1	1
15		1	1	2	2-3,	3,5	5	2	2,5	1,5	2
20		2	2	3	3-4,	5	7	3	3,5	2	3
25		3	3	4-5,	5	7	9	4	4,5	2	5
30		4	4	6	8	9	13	6-7,	6,5	4	5
35		6	6	9	11	13	18	11	9	5	8
40	8,39	12	9	13	16	17	24	13-14,	12	7	10

En la **figura 24** se gráfica yield point vs bentonita agregada, de la muestra base con 5g de formulación 2 y de la muestra bentonita hinchada en agua dulce

Figura 24. Yield point vs Bentonita agregada muestra base con 5g de formulación 2



El área bajo la curva roja usando el método de los trapecios es: **145 g*lb/10²*ft²**

Según el criterio antes explicado su valor de capacidad de inhibición sería:

$$(355 - 145) \text{ g*lb/10}^2\text{*ft}^2 = \mathbf{210 \text{ g*lb/10}^2\text{*ft}^2}$$

Se aplica la misma metodología para los demás niveles, resumiendo estos resultados para el inhibidor formulación 2 tenemos (**Tabla 22**):

Tabla 22. Capacidad de inhibición para formulación inhibidora 2, todos los niveles

Inhibidor formulación 2	
Cantidad inhibidor (g)	Capacidad de inhibición($gr/100*ft^2$)
5	210,0
10	287,5
15	270,0
20	307,5

2.7.2.2 Resultados para todas las formulaciones inhibidoras en estudio. A continuación en la **Tabla 23** se resume el resultado de los cálculos para las 12 formulaciones planteadas en el diseño:

Tabla 23. Resumen valores capacidad de inhibición calculados a todos los niveles para todas las formulaciones requeridas por el diseño

CAPACIDAD DE INHIBICIÓN ($gr/100*ft^2$)												
FORMULACIÓN												
NIVEL INHIBIDOR (g)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5,0	182,50	210,00	202,50	235,00	193,75	220,00	227,50	217,50	270,00	265,00	182,50	247,50
10,0	270,00	287,50	247,50	272,50	155,00	257,50	222,50	231,25	255,00	260,00	235,00	277,50
15,0	270,00	270,00	270,00	256,25	260,00	307,50	277,50	317,50	277,50	292,50	302,50	282,50
20,0	265,00	307,50	190,00	247,50	200,00	280,00	257,50	250,00	240,00	287,50	272,50	236,25

En la **tabla 23** se puede ver que aunque la formulación 10 tiene un mejor valor inicial de capacidad de inhibición a nivel 5 g ($265\text{ g}\cdot\text{lbf}/10^2\cdot\text{ft}^2$), esta a nivel 20 g no llega a superar los $300\text{ g}\cdot\text{lbf}/10^2\cdot\text{ft}^2$; Entre tanto la formulación que da mejor valor a nivel 20 g fue la 2 ($307,5\text{ g}\cdot\text{lbf}/10^2\cdot\text{ft}^2$).

3 ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 DETERMINACIÓN MEJOR FORMULACIÓN INHIBIDORA DEL ESTUDIO

Se puede considerar una buena aproximación para escoger la mejor formulación el valor de la sumatoria de las capacidades de inhibición a todos los niveles para cada formulación esto es:

Sumatoria de capacidad de inhibición formulación i =

$$\sum_{j=5g}^{20g} \text{capacidad inhibicion formulacion } i \text{ nivel } j)$$

Resumido este procedimiento (**Tabla 24**).

Tabla 24. Sumatoria de capacidad de inhibición para cada formulación a todos los niveles.

Formulación	Sumatoria capacidad de inhibición (g*lb/100*ft ²)
1	987,5
2	1075,0
3	910,0
4	1011,3
5	808,8
6	1065,0
7	985,0
8	1016,3
9	1042,5
10	1105,0
11	992,5
12	1043,8

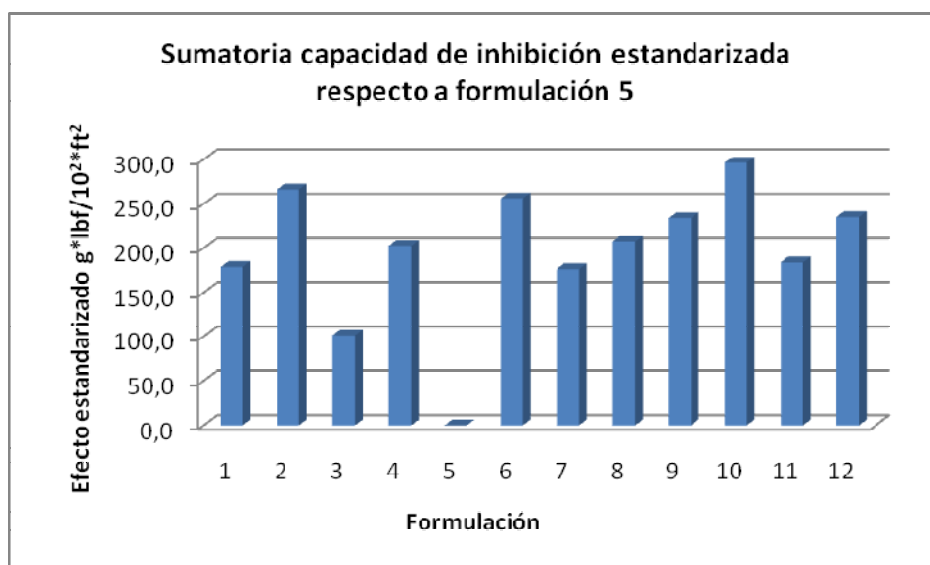
Por supuesto que la formulación con mayor valor de de esta sumatoria será la de mejor capacidad de inhibición, ordenando de mayor a menor (**Tabla 25**), tenemos:

Tabla 25. Sumatoria ordenada de capacidad de inhibición para cada formulación a todos los niveles

Formulación	Sumatoria capacidad de inhibición (g*lb/100*ft ²)
10	1105,0
2	1075,0
6	1065,0
12	1043,8
9	1042,5
8	1016,3
4	1011,3
11	992,5
1	987,5
7	985,0
3	910,0
5	808,8

Se puede graficar este resultado en un diagrama de barras para verificar cual es la mejor, restando a cada sumatoria el valor de la sumatoria para formulación 5 (la más baja) y graficando esa diferencia (Figura 24):

Figura 25. Sumatoria capacidad de inhibición estandarizada respecto a formulación 5



De la Figura 24 ya es claro que la mejor formulación estudiada fue la 10.

Considerando que la formulación 10 fue la más inhibidora pasamos a compararla con el inhibidor KCl y el mucilago tratado.

Se calculan los valores de capacidad de inhibición para niveles 5,10, 15 y 20 g de formulación con inhibidor KCl, se resumen los resultados en la tabla 26.

Tabla 26. Resumen capacidad de inhibición formulación con inhibidor KCl, todos los niveles

Formulación inhibidor KCl	
Cantidad inhibidor (g)	Capacidad de inhibición (g*lbf/100*ft²)
5	160,0
10	287,5
15	318,8
20	326,3

Se calculan los valores de capacidad de inhibición para niveles 5,10, 15 y 20 g de formulación con inhibidor mucilago tratado, se resumen los resultados tabla 27.

Tabla 27. Resumen capacidad de inhibición formulación con inhibidor mucilago tratado, todos los niveles

Formulación inhibidor mucilago de fique tratado	
Cantidad inhibidor (g)	Capacidad de inhibición (g*lb/100*ft^2)
5	102,5
10	115,0
15	215,0
20	230,0

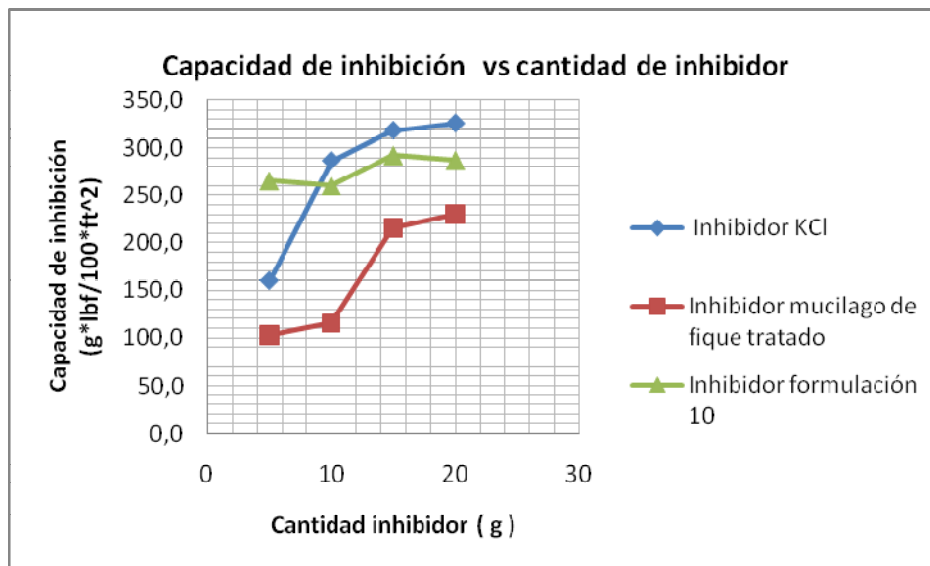
Retomando (**Tabla 23**) los valores de capacidad de inhibición para la formulación 10 y agrupándolos con los de las formulaciones KCL y mucilago tratado tenemos (Tabla 28):

Tabla 28. Resumen capacidad de inhibición formulación con inhibidor mucilago tratado, KCl, formulación 10 todos los niveles

Capacidad de inhibición (g*lb/100*ft^2)			
Cantidad inhibidor (g)	Inhibidor KCl	Inhibidor formulación 10	Relación
5	160,0	265,0	0,60
10	287,5	260,0	1,11
15	318,8	292,5	1,09
20	326,3	287,5	1,13

Graficamos a continuación la capacidad de inhibición vs cantidad de inhibidor para los 3 inhibidores: KCl, mucilago tratado y formulación 10 (**Figura 26**).

Figura 26. Capacidad de inhibición vs cantidad de inhibidor: KCl, mucilago de fique tratado y formulación 10



Podemos observar como el inhibidor formulación 10, mantiene mucho mas marcadamente la tendencia a inhibir desde nivel 5 g, de 10 g a 20 g el orden descendente de capacidad de inhibición va del KCl, formulación 10 y finalmente mucilago tratado.

Se puede verificar la mejoría en la capacidad de inhibición de la formulación 10 respecto al mucilago tratado, y el acercamiento respectó al KCl verificado por la relación capacidad de inhibición KCL/ capacidad de inhibición formulación 10, a los mismos niveles puede observarse en la tabla 29:

Tabla 29. Resumen relación capacidad de inhibición KCl/capacidad de inhibición, formulación 10, para todos los niveles

Capacidad de inhibición (g*lb/100*ft ²)			
Cantidad inhibidor (g)	Inhibidor KCl	Inhibidor formulación 10	Relación
5	160,0	265,0	0,60
10	287,5	260,0	1,11
15	318,8	292,5	1,09
20	326,3	287,5	1,13

De la tabla 28 se puede observar que a valores bajos de inhibidor menores aproximadamente a 8 g el inhibidor formulación 10 es superior a el KCl pero a valores mayores a este es superado por el KCl aunque no es mucha la diferencia dado los valores de relación cercanos a 1.

3.2 DETERMINACION DE LOS COMPONENTES EFECTIVOS

La tabla de ANOVA divide la variabilidad de la capacidad de inhibición en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. Después prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media al cuadrado contra una estimación del error experimental.

ANOVA para las 12 formulaciones a nivel 5 gramos de inhibidor. Estos cálculos realizados en el paquete STATGRAPHICS plus, arrojan los siguientes resultados resumidos (**tabla 30**):

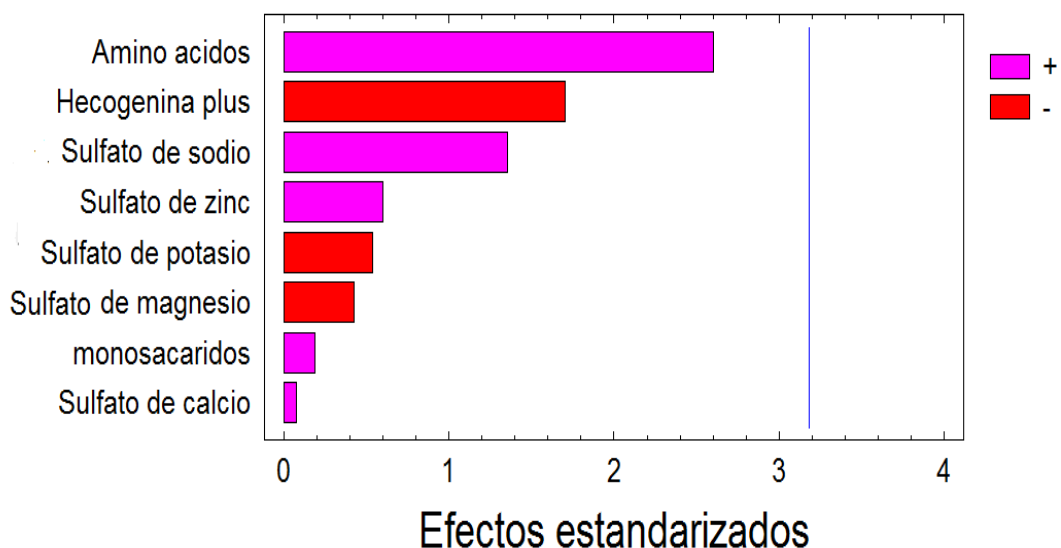
Tabla 30. ANOVA diseño PB para factor inhibición nivel 5g

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:K sulfato de potas	178,255	1	178,255	0,29	0,6280
B:Na sulfato de sodi	1126,17	1	1126,17	1,83	0,2693
C:Mg Sulfato de magn	109,505	1	109,505	0,18	0,7017
D:Ca Sulfato de calc	3,25521	1	3,25521	0,01	0,9466
E:Azucares monosacar	22,0052	1	22,0052	0,04	0,8622
F:Zn Sulfato de zinc	218,88	1	218,88	0,36	0,5931
G:Amino acidos	4172,01	1	4172,01	6,77	0,0802
H:Hecogenina plus	1782,42	1	1782,42	2,89	0,1875
Error Total	1848,31	3	616,102		
Total (corr.)	9460,81	11			

A pesar de que los valores relativamente altos de los p-valores (no cumple la confianza del 95% por el tipo de diseño experimental seleccionado) es posible realizar un diagrama de Pareto que ordene en significancia a los factores.

Del gráfico de Pareto estandarizado para la capacidad de inhibición nivel 5 g, la línea azul significa el límite de confianza de 95 %, la barra que más se acerca tendrá mayor significancia.

Figura 27. Gráfico de Pareto estandarizado capacidad inhibición nivel 5g



De la figura 27, el orden establecido para este nivel 5 g de inhibidor sería el resumido en la tabla 31:

Tabla 31. Posiciones relativas establecidas diseño para nivel 5g inhibidor

Nivel 5	
Posicion	Componente
1	Amino acidos
2	Hecogenina plus
3	Sulfato de sodio
4	Sulfato de zinc
5	Sulfato de potasio
6	Sulfato de magnesio
7	Monosacaridos
8	Sulfato de calcio

Donde se observa que a niveles bajos de inhibidor, en este caso 5 g, los efectos más importantes son por los aminoácidos, seguidos de la hecogenina plus y el sulfato de sodio.

Para los niveles 10 y 15g de inhibidor tenemos:

Figura 28. Gráfico de Pareto estandarizado para capacidad de inhibición nivel 10g

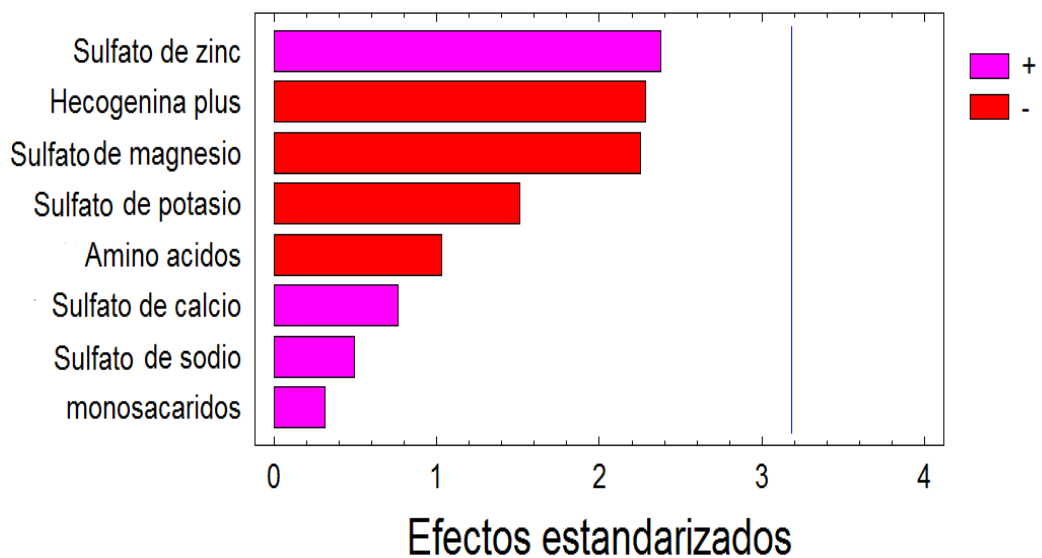


Tabla 32. Posiciones relativas establecidas diseño para nivel 10g inhibidor

Nivel 10	
Posicion	Componente
1	Sulfato de zinc
2	Hecogenina plus
3	Sulfato de magnesio
4	Sulfato de potasio
5	Amino acidos
6	Sulfato de calcio
7	Sulfato de sodio
8	Monosacaridos

Figura 29. Gráfico de Pareto estandarizado para capacidad inhibición nivel 15g

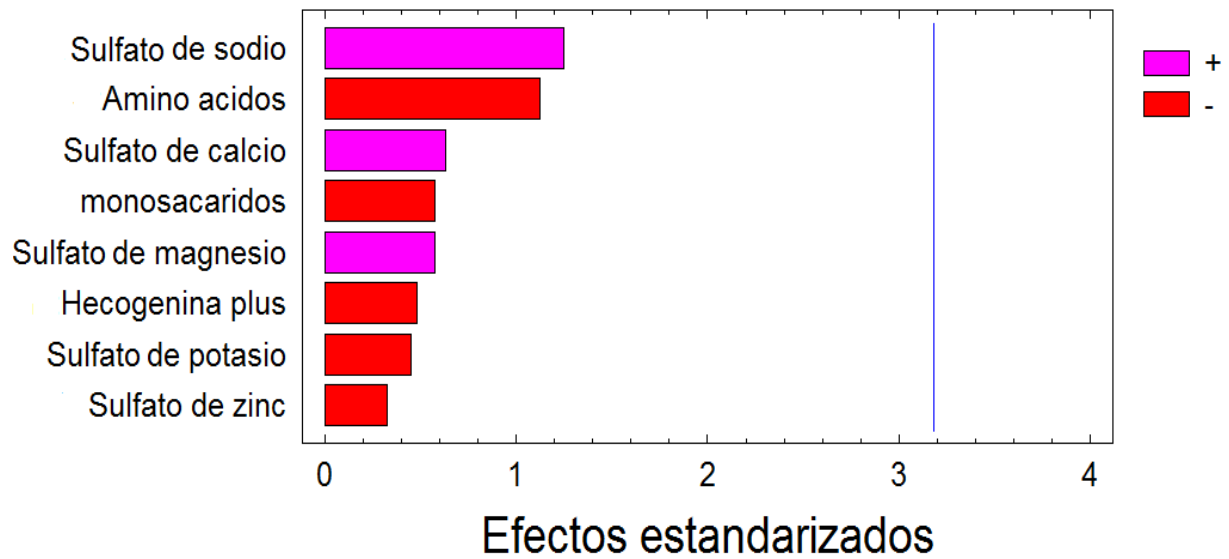


Tabla 33. Posiciones relativas establecidas diseño para nivel 15g inhibidor

Nivel 15	
Posicion	Componente
1	Sulfato de sodio
2	Amino acidos
3	Sulfato de calcio
4	Monosacaridos
5	Sulfato de magnesio
6	Hecogenina plus
7	Sulfato de potasio
8	Sulfato de zinc

Aplicando la ecuación del valor de escogencia para los 3 niveles anteriores y resumiendo los resultados de efectividad de los 8 componentes tratados obtenemos los resultados mostrados en la **tabla 34**:

Valor escogencia efectiva: $0.25*(\text{posición PB nivel 5 gr}) + 0.5*(\text{posición PB nivel 10 gr}) + 0.75*(\text{posición PB nivel 15 gr})$

Tabla 34. Valores escogencia efectiva para los 8 componentes estudiados

Valor escogencia efectiva	Componente
4,25	Amino acidos
5,00	Sulfato de sodio
6,00	Hecogenina plus
6,75	Sulfato de magnesio
7,25	Sulfato de calcio
7,50	Sulfato de zinc
8,50	Sulfato de potasio
8,75	Monosacaridos

Tabla 33 que muestra la efectividad obtenida para cada componente, este ordenamiento descendente del valor de escogencia efectiva muestra la superioridad en efectividad que presentan los aminoácidos, el sulfato de sodio y la hecogenina plus respecto a los demás componentes.

A pesar de que no se conoce la composición completa de los aminoácidos presentes en el mucilago del fique, podemos inferir que su efectividad es inherente a la naturaleza del fique.

El resultado acerca de la mayor efectividad en la inhibición dada por los aminoácidos es consecuente con su naturaleza anfótera y la tendencia que estos tienen a simular cationes en solución a los pH tratados.

Por el lado del sulfato de sodio, no era tan predecible su efecto, aunque este puede estar relacionado con la naturaleza sódica de la bentonita Wyoming además del efecto reconocido del ion sodio en solución acuosa, que incrementando las cargas positivas ayudan a el descenso en la repulsión en las capas negativas de arcillas y aparentemente algunas posiciones de iones de sodio más cerca a la superficie plana, reduciendo la distancia de oposición del catión cambiante y por lo tanto ayudando a la inhibición (4).

En cuanto a la hecogenina plus solo representa la reactividad general de las geninas presentes, no hay forma, sin técnicas avanzadas de análisis (del tipo cromatografía de capa líquida) de determinar exhaustivamente su composición particular lo que hace inviable su aumento en un posible producto a partir de mucilago de fique; sin embargo es muy destacable que el experimento arroje como resultado su efectividad en la inhibición de arcillas; probablemente esto se deba al carácter que poseen las saponinas esteroidales como sus enlaces glicosídicos, que las convierten en compuestos insolubles en solventes apolares⁹, esto debido a la caracterización como glicona (aporta solubilidad) y

⁹ <http://farmacia.udea.edu.co/~ff/saponinas2001.pdf>

aglicona (aporta su actividad) que en el fondo equivale a una distorsión en la distribución de cargas en la macro molécula y por consiguiente la hace reactiva iónicamente hablando.¹⁰

Los siguientes 3 componentes efectivos que son sulfato de magnesio, sulfato de calcio y sulfato de zinc no son tan efectivos pero si pueden ser alterados y agregados a él mucilago tratado.

¹⁰ <http://www.ehu.es/biomoleculas/hc/sugar33.htm>

CONCLUSIONES

- ✓ El componente más efectivo para la inhibición de arcillas en el mucílago de fique tratado son los aminoácidos, esto es consecuente con su naturaleza anfoterica.
- ✓ De las formulaciones inhibidoras planteadas por el tipo de diseño PB, la número 10 fue la que mejor capacidad de inhibición presento, esta fue la formulación con menor cantidad de agregados en total.
- ✓ Los aminoácidos y la hecogenina plus como los componentes más efectivos son originales del metabolismo de la planta de fique y no de su interacción con las sales del suelo, esto implica que su capacidad de inhibir arcillas no es consecuencia directa de su absorción de sales específicas del suelo.
- ✓ La aproximación matemática para determinar la cantidad de agregado (Bi), fue de gran utilidad para el logro de los objetivos ya que esta fue coherente en el desarrollo del diseño experimental.
- ✓ Para obtener un mucilago de fique con mayor capacidad de inhibición fue muy efectivo el tratamiento de hidrólisis acida.
- ✓ Las técnicas de química analítica son importantes en la búsqueda de nuevos productos biodegradables en la industria del petróleo, pero deben ser validadas por estudios de matrices de efectividad antes de su aplicación al análisis de productos multicomponentes.

- ✓ Como valor agregado se estructuro una metodología que permite evaluar componentes efectivos de productos naturales los cuales pueden ser de gran aplicación en diferentes areas de la industria.
- ✓ La evaluación de la interacción de los enlaces moleculares entre los iones positivos débiles del mucilago de fique tratado y la arcilla hidratable muestra la característica que poseen estos iones de inhibir.
- ✓ La mejor forma de conservación del mucilago de fique tratado para efectos de la practica en laboratorio se logra con refrigeración esto garantiza la homogeneidad en cuanto a concentración de las sales hidratadas y se evita el ataque bacteriológico.
- ✓ Un pH acido de un inhibidor es común ya que la naturaleza eléctrica negativa de las arcillas solo puede ser contrarrestada por la presencia de cationes, los cuales en solución simulan las características de los hidronios y por lo tanto aumentan la medida de la acidez.
- ✓ El diseño experimental es una herramienta poderosa cuando se desean encontrar relaciones entre muchos factores y reducir costos en la fase experimental.

RECOMENDACIONES

- ✓ Todo acercamiento experimental a problemas multi composicionales debe ser estadísticamente diseñado y planificado para ahorrar insumos, tiempo y obtener mejores acercamientos a conclusiones pertinentes.
- ✓ A partir de los componentes efectivos determinados en esta investigación, se recomienda para un próximo proyecto de grado formular un inhibidor sintético.
- ✓ Para los problemas futuros de la industria de los fluidos de perforación es necesario que los ingenieros de petróleos adquiramos un conocimiento más profundo en el uso de las herramientas que nos brinda la química analítica.
- ✓ Continuar con la investigación e implementación de ideas para nuevos productos a partir de sustancias naturales, mejorando las instalaciones de los laboratorios y equipos en la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la universidad.
- ✓ Ampliar el estudio anterior con una prueba del potencial Z de la arcilla usando el mucilago de fique tratado como inhibidor para adquirir una medida más confiable de la disminución en la viscosidad que causa su adicción.

BIBLIOGRAFIA

1. **Calle, Hildebrendo.** Petroingeniería. *Diseño de la Perforación de Pozos.* [En línea] 2000. Capítulo selección y programa de los fluidos de perforación. <http://petroingenieria.blogspot.com>.
2. **Vallejo, L. De.** INGENIERIA GEOLOGICA. s.l. : PRENTICE HALL, 2, págs. 90-98.
3. **Restan, L.** *Estudio de la factibilidad para el uso de mucilago de fique como producto estabilizador de arcillas.* s.l. : Tesis de grado UIS, 2005. pág. 8.
4. **Lummus, James L. Azar, J.J.** *DRILLING FLUIDS OPTIMIZATION.* Tulsa : Penn Well Publishing Company, 1986. págs. 104-107.
5. **Amorocho, R.** *Análisis de la interacción química entre los fluidos de formación, fluidos de perforación y composición mineral de rocas arcillosas en la estabilidad de pozos.* [ed.] Escuela de Geología. s.l. : Universidad Industrial de Santander, 2004.
6. **FEDEFIQUE, SAC Y SINA.** Ministerio del medio ambiente. *Guía ambiental para el sector fitquero.* Bogotá : s.n., 2004.
7. *Kinetics of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse pith.* **Ferrer J. R., Páez G., Arenas de Moreno L. Et al.** La Universidad del Zulia Departamento de Ingeniería Bioquímica : s.n., 2002, Facultad de Ingeniería.

8. *SINTESIS DE CERAMICOS TECNOLOGICOS MEDIANTE METODOS DE COMBUSTION DE GELES DE ARCILAMIDA.* **Espiell G. Alvarez, F.** Departamento de química, Universidad de Barcelona : s.n., 2003.

9. *A NOVEL IONIC LIQUID/MICRO-VOLUME BACK EXTRACTION PROCEDURE COMBINED WITH FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY FOR DETERMINATION OF TRACE NICKEL IN SAMPLES OF NUTRITIONAL INTEREST.* **Dadfarnia, Shayesteh y Haji, Mohammad.** Yazd University, Iran : Department of Chemistry, 2009.

10. *EXTRACCION Y ENSAYO DE LA ACTIVIDAD INVERTASA DE LEVADURA DE PANADERIA.* **Aldave, Manuel Tena y Novo, Jesus V. Jorrín.** Cordoba, España : Departamento de bioquímica y biología molecular, 2006.

11. **Tschesche, R.** PHYTOCHEMISTRY. 1978, págs. 1781-1782 .

12. *EL PROBLEMA DEL ANALISIS ESTADISTICO DE DATOS COMPOSICIONALES.* **M. G. Figueras, Fernandez J.A.,** Girona : Departament d'Informatica i Matematica Aplicada, Universitat de Girona, 2003.