

Efecto de la adición de nanohilos de cobre (NWs Cu) en la viscosidad y en las propiedades de filtrado de lodos de perforación a base de agua

Iván Felipe Díaz Izaquita, Químico

Trabajo de Grado para Optar el Título de Maestría en Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencia Químicas

Codirector

Rafael Cabanzo Hernández

Magister en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A mis padres y hermano, este gran paso es gracias a ustedes.

Agradecimientos

Deseo expresar una infinita gratitud a los profesores Enrique Mejía, Rafael Cabanzo, quienes no solo me guiaron en este proyecto, sino que también me dieron las pautas y enseñanzas para ser un buen investigador.

Adicionalmente, a la Universidad Industrial de Santander por la formación integral brindada. Igualmente, al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) y al Grupo de investigación en tomografía computarizada para caracterización de yacimientos (GIT) por recibirme en sus instalaciones.

Para finalizar, al laboratorio de Difracción de rayos X, al laboratorio de Microscopía y al Laboratorio de Ciencia de Superficies de la Universidad Industrial de Santander por su apoyo. Y a todas las demás personas que de una u otra manera recibí su apoyo para el desarrollo de este trabajo.

Tabla de contenido

Introducción	13
1. Objetivos	15
1.1 Objetivo general.....	15
1.1 Objetivos específicos	15
2. Marco teórico	16
2.1 Reología de dispersiones.....	16
2.1.1 Difusión browniana.....	16
2.1.2 interacción hidrodinámica.....	17
2.1.3 Fuerzas superficiales	18
2.1.4 Modelos matemáticos en fluidos	21
2.1.5 Modelo plástico de Bingham	22
2.1.6 Modelo de Herschel-Bulkley	24
2.2 Lodos de perforación	25
2.2.1 Funciones del lodo de perforación.....	26
2.2.2 Composición de un lodo de perforación	26
2.3 Práctica recomendada para las pruebas de campo de fluidos de perforación a base de agua. 27	
2.3.1 Viscosidad aparente (AV).....	28
2.3.2 Viscosidad plástica (PV).....	29

2.3.3 Punto cedente (YP)	29
2.4 Aditivos comunes en los lodos de perforación	29
3. Antecedentes	32
3.1 Materiales orgánicos	34
3.2 Materiales inorgánicos	36
4. Metodología	39
4.1 Reactivos	39
4.2 Síntesis de nanohilos de cobre (NWs)	39
4.2.1 Síntesis inicial	39
4.2.2 Obtención del material	40
4.2.3 Síntesis reciclada	41
4.3 Preparación del lodo de perforación	42
4.4 Efecto en el comportamiento reológico de los lodos de perforación	45
4.4.1 Comportamiento reológico	45
4.4.2 Tixotropía	46
4.5 Efecto en la pérdida de fluido de los lodos de perforación	47
5. Resultados	48
5.1 Obtención de nanohilos de Cobre	48
5.1.1 Síntesis inicial	48
5.1.2 Síntesis reciclada	52

NANOTECNOLOGÍA EN LODOS DE PERFORACIÓN	6
5.2 Caracterización de los NWs de Cobre	54
5.2.1 Difracción de rayos X	54
5.2.2 Espectroscopia infrarroja	57
5.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	58
5.2.4 Análisis termogravimétrico.....	62
5.3 Efecto de los NWs de cobre en la viscosidad de un lodo de perforación a base de agua	63
5.3.1 Modelo reológico.....	63
5.3.2 Tixotropía.....	73
5.4 Efecto de los NWs de Cobre en la pérdida de fluido de los lodos de perforación.....	86
6. Análisis de resultados	88
6.1 Síntesis del nanomaterial.	88
6.1.1 Costos de producción.....	88
6.1.2 Mecanismos de reacción.....	89
6.2 Reología de la dispersión	91
7. Conclusiones	93
8. Recomendaciones	94
Referencias bibliográficas.....	95
Anexos	104

Lista de figuras

Figura 1. Distintos modelos matemáticos utilizados para el estudio de fluidos	22
Figura 2. Ilustración del comportamiento reológico de diferentes tipos de fluidos	23
Figura 3. Esquema del funcionamiento de un lodo de perforación	25
Figura 4. Sistemas de fluidos de perforación en función de su fluido base	28
Figura 5. Estructura de la goma xantana derivada de la bacteria <i>Xanthomonas campestris</i>	30
Figura 6. Estructura de la bentonita tipo montmorillonita	31
Figura 7. Montaje utilizado para la síntesis inicial de NWs de cobre	40
Figura 8. Procedimiento para la obtención del material y de la solución de NaOH a reutilizar ..	41
Figura 9. Montaje experimental para la síntesis reciclada de nanohilos de cobre	43
Figura 10. Preparación del lodo de perforación utilizado en esta investigación	44
Figura 11. Síntesis inicial de los NWs de Cobre en diferentes instantes de tiempo	48
Figura 12. Material sólido obtenido por liofilización	49
Figura 13. Micrografías SEM de los NWs de cobre	51
Figura 14. Registro fotográfico de la síntesis reciclada de NWs de cobre	52
Figura 15. Micrografías SEM de la tercer y quinta síntesis reciclada de NWs de Cobre	53
Figura 16. Patrón de difracción de rayos X de los NWs de cobre sintetizados	55
Figura 17. Sistema cristalino de los NWs de Cobre. a) Celda unitaria. b) Vista lateral FCC. c) Espacios tetraédricos de la celda unitaria	56
Figura 18. Mecanismo de crecimiento de los NWs de Cu. a) Nucleación de los clústeres de cobre. b) Desarrollo de las facetas (111) y (100). c) Crecimiento 1D de NWs de Cu	57
Figura 19. Espectro infrarrojo de los NWs de cobre sintetizados	58

Figura 20. Análisis XPS de los NWs sintetizados. a) Full espectro. b) Deconvolución de la señal de oxígeno. c) Deconvolución de la señal de carbono. d) Deconvolución de la señal de cobre. .	60
Figura 21. Análisis termogravimétrico de los NWs de Cu sintetizados	63
Figura 22. Haake Viscotester iQ, reómetro utilizado	64
Figura 23. Comportamiento reológico del lodo de perforación con NWs de cobre. a) 25 °C. b) 50 °C. c) 65 °C. d) 80 °C	66
Figura 24. Valores obtenidos según la práctica recomendada. a) Viscosidad plástica. b) Viscosidad aparente y c) Punto de cedencia	68
Figura 25. Esfuerzos en gel de lodo de perforación utilizado. a) 10 s. b) 10 min y c) 30 min	74
Figura 26. Evolución de los esfuerzos en gel según el tiempo de reposo. a) 25 °C y b) 50 °C ...	79
Figura 27. Ciclos de histéresis de los lodos de perforación a 25°C y 50 °C. a) Diagrama del ciclo de histéresis. b) Resultados para el ciclo de histéresis de 10 s y c) Resultados para el ciclo de histéresis de 10 min.....	82
Figura 28. Filtro prensa utilizada para la prueba de filtrado API Baja presión y baja temperatura	86
Figura 29. Resultados prueba de filtración API. a) Volumen de filtrado recolectado en la prueba de filtrado y b) Torta formada en la prueba de filtración API	87
Figura 30. Reacción de óxido reducción en fase acuosa para la síntesis del nanomaterial	89

Lista de tablas

Tabla 1. Clasificación de diferentes sistemas dispersos	17
Tabla 2. Aditivos utilizados en lodos de perforación	27
Tabla 3. Centros de investigación líderes en el tema de estudio	33
Tabla 4. Datos obtenidos en la investigación de Dmitry V. Kosynkiny y su grupo de trabajo.	35
Tabla 5. Resumen del efecto de la adición de diferentes nanopartículas inorgánicas en lodos de perforación a base de agua	38
Tabla 6. Componentes del lodo de perforación a base de bentonita para 400 mL	44
Tabla 7. Análisis elemental del nanomaterial mediante EDS	50
Tabla 8. Regresión no lineal del comportamiento reológico de los lodos de perforación utilizando el modelo matemático Herschel-Bulkley como modelo reológico	67
Tabla 9. Costos de producción de 1,0 g de NWs de cobre	89

Glosario

Cu	Cobre
DRX	Difracción de rayos X
EDA	Etilendiamina
EDS	Espectroscopia de dispersión de rayos X
GO	Óxido de grafeno
NWs	Nanohilos
TGA	Análisis termogravimétrico
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Resumen

TÍTULO: EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOHILOS DE COBRE (NWs Cu) EN LA VISCOSIDAD Y EN LAS PROPIEDADES DE FILTRADO DE LODOS DE PERFORACIÓN A BASE DE AGUA *

AUTOR: IVÁN FELIPE DÍAZ IZAQUITA **

PALABRAS CLAVE: FLUIDOS DE PERFORACIÓN, NANOTECNOLOGÍA, REOLOGÍA

DESCRIPCIÓN:

En los últimos años, la nanotecnología ha sido importante en diferentes industrias debido a sus novedosas propiedades. En la industria petrolera, la nanotecnología se ha utilizado en diferentes áreas, por ejemplo, la recuperación mejorada de petróleo, la catálisis, la corrosión y los fluidos de perforación. El fluido de perforación es el componente más crítico de la operación de perforación. Los fluidos de perforación más comunes son los basados en agua y en petróleo. Sin embargo, el lodo de perforación a base de agua (WBM) se prefiere a otros fluidos a pesar de sus limitaciones porque su uso reduce los problemas medioambientales. Sus propiedades reológicas y de filtración son importantes para su correcto funcionamiento. Estas características se controlan mediante la adición de aditivos poliméricos de control del filtrado, agentes viscosificantes y, recientemente, diferentes tipos de nanopartículas.

Las nanoestructuras metálicas 3D, como las nanopartículas, es el nanomaterial más utilizado. Sin embargo, también existen otros nanomateriales como los nanotubos, las nanofibras, las nanoplacas y los nanohilos (NWs). Las nanoestructuras metálicas 1D, como los nanohilos, se han distinguido por su conductividad eléctrica, flexibilidad mecánica, características térmicas, catalíticas y morfológicas. En este estudio, se informó del uso de nanohilos de cobre (NWs de Cu) para mejorar las propiedades reológicas y de pérdida de filtrado del fluido de perforación a base de agua. La síntesis del nanomaterial se llevó a cabo mediante una reacción redox con sales de cobre (II), utilizando hidracina en una solución acuosa como agente reductor. El crecimiento anisotrópico fue mediado con etilendiamina. La morfología se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM) y análisis de difracción de rayos X (XRD). Los NWs se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja. La prueba de filtración se realizó a temperatura ambiente y 100 psi. Los resultados experimentales muestran que la interacción de los CuNWs con la bentonita y los polímeros dio lugar a una disminución de la viscosidad aparente (AV), la viscosidad plástica (PV), el punto de fluencia (YP) y la pérdida de fluido API.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor en Ciencias Químicas. Co - director: Rafael Cabanzo Hernández, Magister en Física.

Abstract

TITLE: EFFECT OF THE ADDITION OF COPPER NANOWIRES (NWs Cu) ON THE VISCOSITY AND FILTRATION PROPERTIES OF WATER-BASED DRILLING MUDS*

AUTHOR: IVÁN FELIPE DÍAZ IZAQUITA**

KEYWORDS: DRILLING FLUIDS, NANOTECHNOLOGY, RHEOLOGY

DESCRIPTION:

In recent years, nanotechnology has been important in different industries due to its novel properties. In the oil industry, nanotechnology has been used in different areas, for example, enhanced oil recovery, catalysis, corrosion, and drilling fluids. Drilling fluid is the most critical component of the drilling operation. Water and oil-based drilling fluids are the most common drilling fluids. However, water-based drilling mud (WBM) is preferred over other fluids despite their limitations because its use reduces environmental problems. Its rheological and filtration properties are significant for its correct operation. These characteristics are controlled by the addition of polymeric filtrate control additives, viscosifying agents and, recently, different types of nanoparticles.

3D metal nanostructures, such as nanoparticles, are the most used nanomaterial. However, there are also other nanomaterials such as nanotubes, nanofibers, nanoplates, and nanowires (NWs). 1D metal nanostructures, such as nanowires, have been distinguished in electric conductivity, mechanical flexibility, thermal, catalytic, and morphological characteristics. In this study, the use of copper nanowires (Cu NWs) to improve the rheological and filtrate loss properties of water-based drilling fluid was reported. The synthesis of the nanomaterial was carried out by redox reaction with copper (II) salts, using hydrazine in an aqueous solution as a reductor agent. The anisotropic growth was mediated with ethylenediamine. The morphology has been studied using field emission scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD). The NWs were characterized by infrared spectroscopy. In addition, their surface was studied by X-ray photoemission spectroscopy (XPS). The filtration test was realized at ambient temperature and 100 psi. The experimental results show that the interaction of CuNWs with the bentonite and polymers resulted in a decrease in apparent viscosity (AV), plastic viscosity (PV), yield point (YP), and API fluid loss.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Enrique Mejía Ospino, PhD in Chemical Sciences. Co – director: Rafael Cabanzo Hernández, master's in physics

Introducción

Se entiende como nanotecnología a la manipulación de orden nanométrico de la materia, comprende la invención de materiales, dispositivos y sistemas prácticos (Liming, 2006). En esta dimensión, se presentan fenómenos y propiedades totalmente diferentes al ser comparados con los materiales a gran escala. Esto se debe a que los átomos y moléculas que conforman la materia tienden a comportarse según los fundamentos de la mecánica cuántica, destacando propiedades novedosas e inusuales de enorme beneficio para la ciencia (Booker & Boysen, 2011).

Entre las propiedades innovadoras que ofrecen los materiales a esta escala, además de los efectos cuánticos, es una propiedad geométrica, la cual genera que la superficie de este aumente al disminuir su tamaño. Esta propiedad amplía el área superficial, modificando la absorción y adsorción en reacciones químicas, desarrollando así un incremento en las velocidades de reacción en las cuales se utilicen catalizadores a escala nano (Haghshenas et al., 2019). Este incremento del área superficial también se utiliza para otras aplicaciones tales como almacenamiento de combustibles (por ejemplo hidrógeno) y de densidad de potencia de la conversión de energía (por ejemplo en membranas de las celdas de combustible) aumentando la eficiencia en la recolección, almacenamiento y transmisión de energía (Altmann, 2006).

Por ello, diferentes industrias, como la de petróleo y gas, se han interesado en la nanotecnología, aplicándola en áreas como recobro mejorado, fortalecimiento y estabilización de pozos, sensores, recubrimientos, fracturación hidráulica, lubricación, estabilizadores de emulsión, desalinización, limpieza de derrames de petróleo y perforación (Abdo Saleh, 2018; Neuberger

et al., 2018a). Por ejemplo, en la perforación de pozos para la extracción de crudo y gas, los lodos de perforación son reforzados con nanomateriales. Un lodo de perforación es una mezcla clave para la extracción de petróleo y gas que está constituido en su mayoría de arcillas, agua y bentonita, acompañadas de aditivos utilizados para lubricar y enfriar la barrena. Este circula en forma continua hacia abajo por la tubería de perforación y hacia arriba hasta la superficie por el espacio entre la tubería de perforación y la pared del pozo (Darley et al., 1988a).

Los nanomateriales utilizados habitualmente en los lodos de perforación son NPs de oro, titanio, silicio, plata, entre otras. Por ejemplo, la adición de NPs de SiO_2 se ve reflejado en el aumento de aproximadamente el 30% en la viscosidad con respecto a los lodos de referencia. Además, la adición de NPs de ZnO en diferentes concentraciones permite obtener una reducción por cizalladura estable a medida que aumenta la concentración (Rafati et al., 2018).

No obstante, las NPs no son el único nanomaterial con propiedades útiles para esta aplicación. Existen otros materiales conocidos como nanotubos, principalmente en carbono, y nanohilos (NWs), elaborados de metales como el cobre. Los NWs de cobre han tenido un gran desarrollo debido a su alta conductividad eléctrica y a que es un metal 1000 veces más abundante que la plata y 100 veces menos costoso (Nam & Lee, 2016). Los NWs conservan dos de sus dimensiones a escala nanométrica, mientras que la tercera dimensión alcanza valores micrométricos, comúnmente su longitud. Esto genera que exista una relación de 1000 veces entre la longitud y su superficie, proporcionando así una considerable área superficial a poco volumen.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

- Evaluar el efecto de la adición de nanohilos de cobre sobre la viscosidad y el rendimiento de filtración de un lodo de perforación a base de agua.

1.1 Objetivos específicos

- Diseñar los nanohilos de cobre a utilizar como aditivo en el lodo de perforación.
- Caracterizar los nanohilos de cobre mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas
- Determinar el efecto de la adición de nanohilos de cobre sobre la viscosidad de los fluidos de perforación a base de agua.
- Medir el cambio en el rendimiento de filtración de un lodo de perforación a base de agua debido a la adición de nanohilos de cobre.

2. Marco teórico

2.1 Reología de dispersiones

La reología es la ciencia de la deformación de los materiales. El nombre fue creado por Eugene Bingham y el ingeniero civil Markus Reiner en 1929, quienes fundaron la Sociedad de Reología en Estados Unidos. La reología incluye la teoría de la deformación y la práctica de la medición en materiales que puedan fluir. En general, la reología es una parte de la física que estudia la relación entre la tensión y la deformación de los materiales que pueden fluir. Los materiales pueden ser sólidos y líquidos, por ejemplo, diferentes polímeros y fluidos viscosos.

Por otro lado, una dispersión es un sistema en el que partículas o una fase dispersa, se dispersa en una fase continua de otro material. Estas pueden estar en el mismo estado o en diferentes estados de la materia. A continuación, en la **Tabla 1** se muestran los diferentes tipos de dispersiones existentes.

En general, las dispersiones de partículas suficientemente grandes para la sedimentación se denominan suspensiones, mientras que las de menor tamaño se denominan coloides y soluciones. La reología de las dispersiones está determinada por el equilibrio de tres fuerzas principales (Tadros, 2010):

2.1.1 Difusión browniana

La interacción browniana es el movimiento aleatorio que se observa en las partículas que se encuentran en un medio fluido. Este movimiento se debe a las colisiones con las moléculas de dicho medio. Este fenómeno debe su nombre en honor del escocés Robert Brown. Esta difusión

consiste en que la dirección de la fuerza de bombardeo atómico cambia constantemente y, en cada momento, la partícula es golpeada más por un lado que por otro, lo que provoca el carácter aleatorio del movimiento.

Tabla 1

Clasificación de diferentes sistemas dispersos

Fase dispersa	Medio en el que se dispersa	Nombre de la dispersión
Sólido	Líquido	Suspensión
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Gel
Líquido	Gas	Aerosol
Gas	Líquido	Espuma
Sólido	Sólido	Composite

2.1.2 interacción hidrodinámica

La hidrodinámica es la rama de la hidráulica que estudia la dinámica de los fluidos. Se dice que la hidrodinámica es la ciencia que nos permite comprender cómo los diferentes fluidos pueden interactuar con el medio circundante y entre sí, por lo que es un aspecto fundamental en el estudio de los sistemas coloidales. Este tipo de interacción es causada por el movimiento browniano de las partículas que genera turbulencias en el fluido y se producen flujos que afectan el movimiento de las partículas vecinas.

2.1.3 Fuerzas superficiales

Estas fuerzas son la consecuencia de las fuerzas intermoleculares que se dan en las dos fases de la dispersión. Se consideran tres principales fuerzas implicadas: La repulsión de la doble capa, la interacción estérica y las atracciones de Van der Waals.

2.1.3.1 Repulsión de la doble capa. En este caso, las partículas tienen una carga superficial, ya sea por la ionización de los grupos superficiales, como en el caso de los óxidos, o por la presencia de tensoactivos iónicos adsorbidos. La carga superficial es compensada por la distribución desigual de los iones de carga opuesta y de los iones de la misma carga de la superficie, que se extienden a cierta distancia de esta. Este fenómeno se denomina doble capa.

2.1.3.2 Interacción estérica. La interacción estérica se produce cuando las partículas contienen un tensoactivo no iónico adsorbido o una cadena de polímero que tiene una alta afinidad con la superficie. Estos poseen una cadena altamente soluble en el medio y fuertemente solvatada. Esta cadena, polímero o tensoactivo, evita que las moléculas presentes se unan con sus semejantes, evitando así fenómenos de floculación, precipitación, etc.

2.1.3.3 Fuerzas de Van der Waals. Las fuerzas de Van der Waals son relativamente débiles, pero desempeñan un papel fundamental en química, biología, ciencia de polímeros, nanotecnología, ciencia de superficies y física de la materia condensada.

Las fuerzas de Van der Waals se dividen en tres tipos de interacciones:

- **Fuerzas de Keesom o dipolo – dipolo.** Estas fuerzas son el resultado de las interacciones intermoleculares entre dos o más moléculas que tengan dipolos permanentes. Sin embargo, las moléculas deben ser neutras. Este tipo de fuerzas dependen de la electronegatividad de los átomos que componen la estructura molecular. Como fuerza de Van der Waals, esta fuerza depende de la evolución de la interacción de los momentos dipolares separados por una distancia r .

La energía potencial E que se produce por medio de estas fuerzas intermoleculares se calcula con la ayuda de termodinámica estadística y conociendo los momentos dipolares. La siguiente ecuación (**Ecuación 1**) representa la expresión conocida como fuerza de Keesom.

$$F_{\text{Keesom}} = \frac{\lambda(T) \cdot \mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^7} \quad (1)$$

Donde λ es una función que depende de la temperatura del medio en que esté, r es la distancia entre los dipolos permanentes μ_1 y μ_2 son los dipolos permanentes.

- **Fuerzas de London o dipolo instantáneo – dipolo inducido.** Las fuerzas de London pueden ser exhibidas por moléculas no polares porque la densidad de electrones se mueve alrededor de la molécula de manera probabilística. Estadísticamente es probable que la densidad de electrones se distribuya de manera no uniforme entre las moléculas no polares. Cuando los

electrones no se distribuyen uniformemente, habrá un dipolo temporal. Este dipolo interactúa con otros dipolos cercanos e inducirá a otras moléculas (Rusanov, 1996).

Las fuerzas de London se hacen fuertes cuando la molécula en cuestión es de gran tamaño, este comportamiento se puede observar de manera precisa en moléculas halogenadas. Las fuerzas de London también se hacen fuertes con grandes cantidades de superficie de contacto. Una mayor área superficial significa que pueden darse más interacciones entre diferentes moléculas.

- **Fuerzas de Debye o dipolo - dipolo inducido.** Estas fuerzas se caracterizan por ser producidas por un dipolo permanente y un dipolo inducido. El dipolo inducido se genera cuando una molécula no polar entra en contacto con una molécula que sí posee momento dipolar. Esta interacción genera en la molécula no polar un dipolo. Gracias a este tipo de fuerzas, gases no polares como el O_2 , el N_2 o el CO_2 se disuelven en agua.

La reología permite el estudio de la relación entre la deformación de un fluido y un esfuerzo mecánico cuando este es aplicado sobre el fluido en específico. Generalmente, esto se realiza aplicando diferentes tasas de corte (shear rate) y se mide la tensión de cizalla correspondiente (shear stress). La relación existente entre el shear rate y el shear stress se investiga mediante diferentes modelos matemáticos que permiten analizar la deformación del fluido.

2.1.4 Modelos matemáticos en fluidos

La relación entre el esfuerzo cortante (τ) y la velocidad de corte (γ) define el comportamiento del flujo en un fluido. Para algunos fluidos, denominados fluidos newtonianos, la relación es lineal. Como ejemplo de fluidos newtonianos están el agua, alcoholes y aceites ligeros. Otro tipo de fluidos, denominados fluidos no newtonianos, el esfuerzo cortante no aumenta en proporción directa a la velocidad de corte. Como ejemplo de fluidos no newtonianos están las salsas de cocina, crema dental y miel. Estos fluidos, newtonianos y no newtonianos, tienen comportamientos y características diferentes, como ejemplo, la interpretación de su viscosidad.

Para un fluido newtoniano, la relación entre viscosidad, esfuerzo cortante y velocidad de corte se define como (**Ecuación 2**),

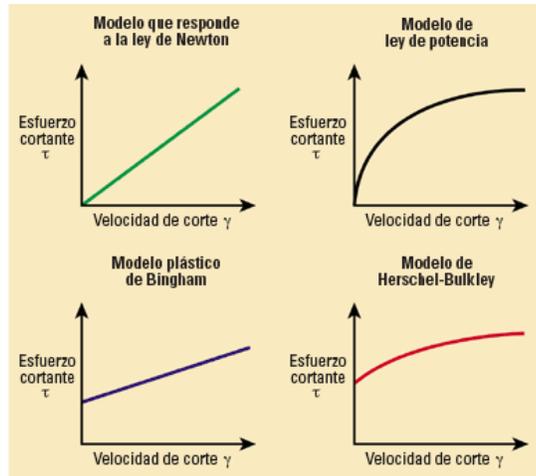
$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2)$$

Donde μ es la viscosidad, γ es la velocidad de corte y τ es el esfuerzo cortante.

Como se mencionó anteriormente, para los fluidos newtonianos, la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte es proporcional, por ello, la viscosidad permanece constante y es el único parámetro necesario para identificar las características de flujo. Sin embargo, para los fluidos no newtonianos, esta relación no es constante. La relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte para fluidos no newtonianos se desarrolla mediante modelos matemáticos de fluidos (**Figura 1**).

Figura 1

Distintos modelos matemáticos utilizados para el estudio de fluidos



Nota: Tomado de Caenn et al., 2017.

Los modelos matemáticos describen el comportamiento del flujo expresando una relación matemática entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte. No existe una relación generalizada para todos los fluidos no newtonianos, por lo que se han propuesto varios modelos matemáticos. Aunque estos modelos no pueden describir con precisión el comportamiento de los fluidos no newtonianos, están muy cerca de los escenarios del mundo real.

2.1.5 Modelo plástico de Bingham

El modelo plástico de Bingham es un modelo reológico que se utiliza comúnmente cuando se tratan fluidos no newtonianos (como el lodo de perforación) (**Figura 2**). Este modelo se basa en el comportamiento lineal del esfuerzo cortante y la velocidad de corte, después de alcanzar el inicio

de esfuerzo cortante. Este modelo es descrito matemáticamente de la siguiente manera (**Ecuación 3**):

$$\tau = \mu_p \gamma + \tau_y \quad (3)$$

Donde:

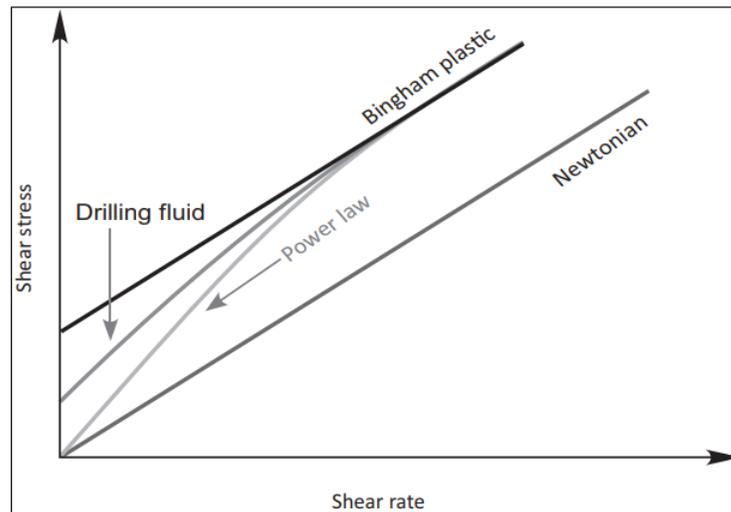
$$\mu_p = R_{600} - R_{300}$$

$$\tau_y = R_{300} - \mu_p = 2R_{300} - R_{600}$$

μ_p es conocido comúnmente como viscosidad plástica (PV), τ_y como límite de fluencia (YP) y R_{300} y R_{600} son los esfuerzos cortantes a 300 y 600 rpm.

Figura 2

Ilustración del comportamiento reológico de diferentes tipos de fluidos.



Nota: Tomado de Rehm, 2012

La PV debe ser lo más baja posible para que la perforación sea rápida. El YP debe ser suficientemente alto para sacar los recortes de perforación del pozo, pero no tan alto como para crear una presión excesiva de bombeo cuando se inicia el flujo del lodo. Para el tratamiento de los fluidos de perforación, el modelo plástico de Bingham es superior a otros modelos porque indica la naturaleza de la contaminación del fluido de perforación y el tratamiento requerido. Por ejemplo, un aumento en la viscosidad plástica del fluido indica contaminación sólida, mientras que un aumento en el límite de fluencia sugiere contaminación química (Rehm, 2012).

2.1.6 Modelo de Herschel-Bulkley

Es un modelo de ley de potencias que incluye un nuevo parámetro llamado tensión de fluencia. Este modelo es descrito matemáticamente como (**Ecuación 4**),

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

Donde τ es el esfuerzo cortante, K es un factor de consistencia, n es el índice de flujo y τ_0 es la tensión de fluencia.

En comparación con el modelo plástico de Bingham, el modelo Herschel-Bulkley proporciona expresiones matemáticas complejas. En los últimos años, con el desarrollo de la informática, el modelo Herschel-Bulkley se ha utilizado ampliamente en comparación con años anteriores, porque se cree que describe la mayoría de los fluidos con mayor precisión que otros modelos.

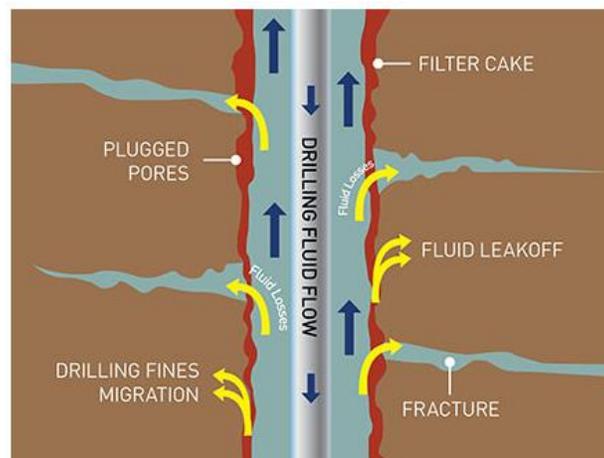
2.2 Lodos de perforación

Los lodos de perforación son un tipo de fluido no newtoniano utilizado comúnmente en la operación de perforación para la extracción de diferentes sustancias de interés del interior de la tierra, por ejemplo, de petróleo y gas, sustancias de gran importancia para la economía mundial. Si bien el costo de producir estos lodos es bajo, la elección de fluidos adecuados durante la perforación y el mantenimiento de su desempeño tiene un impacto en el costo total del pozo (Caenn et al., 2017) lo que amplía su importancia en las operaciones industriales.

Este circula en forma continua hacia abajo por la tubería de perforación y hacia arriba hasta la superficie por el espacio entre la tubería de perforación y la pared del pozo (Darley et al., 1988b) generando una capa (filter cake) en las paredes de la perforación que ayuda a evitar el colapso del pozo, entre otras funciones (**Figura 3**).

Figura 3

Esquema del funcionamiento de un lodo de perforación



Nota: Tomado de Gumpro Drilling Fluids. (2020). Drilling fluids.

2.2.1 Funciones del lodo de perforación

Los lodos de perforación tienen funciones que varían dependiendo el tipo de pozo que se va a perforar y de las condiciones de presión y temperatura necesarias para llevar a cabo la perforación.

Sin embargo, las funciones de los lodos de perforación se pueden simplificar en:

- Prevenir la entrada de agentes externos a la zona de perforación penetrada, esto mediante el monitoreo de la densidad del fluido.
- Formar una torta de filtrado que sirva como sello de los poros naturales de la roca perforada o de aquellos poros que se formen por la perforación, evitando así la pérdida del fluido de perforación y la contaminación de ambientes circundantes.
- Servir de asistente de la barrena de perforación utilizando sus propiedades como agente lubricante y de enfriamiento para evitar el colapso o daño de la barrena. Adicionalmente, como este fluido está en constante circulación, ayuda a limpiar la broca y a trasladar a la superficie los residuos de roca perforada.
- Finalmente, mantener la estabilidad de las secciones de pozo que no han sido revestidas con cemento, evitando así un colapso de las paredes del pozo.

2.2.2 Composición de un lodo de perforación

Las mezclas utilizadas para generar lodos de perforación suelen ser complejas. Generalmente constan de una gran variedad de aditivos utilizados para mantener y preservar ciertas propiedades de interés. También, poseen una carga de sólidos inertes y, finalmente, un fluido base como componente principal del lodo de perforación.

El tipo de aditivos adicionados en los lodos de perforación dependen principalmente de la naturaleza de la roca madre a perforar, así como de la composición, profundidad y temperatura a utilizar. A continuación, en la **Tabla 2** se detallan los aditivos utilizados comúnmente.

Tabla 2

Aditivos utilizados en lodos de perforación

Propiedad	Aditivo	Concentración
Peso del lodo	Barita y Hematita	3 – 30 % p/p
Viscosidad	Bentonita / almidón	---
Pérdida de filtrado	carboximetilcelulosa	Hasta 20 % p/p
Propiedades Químicas	Lignosulfonatos	---

Para finalizar, el componente fundamental de un lodo de perforación es su fluido base. Este componente determinará estrictamente la aplicación y la ejecución correcta de los lodos de perforación en campo. A continuación, en la **Figura 4**, se detallan los sistemas de lodos de perforación en función del fluido base.

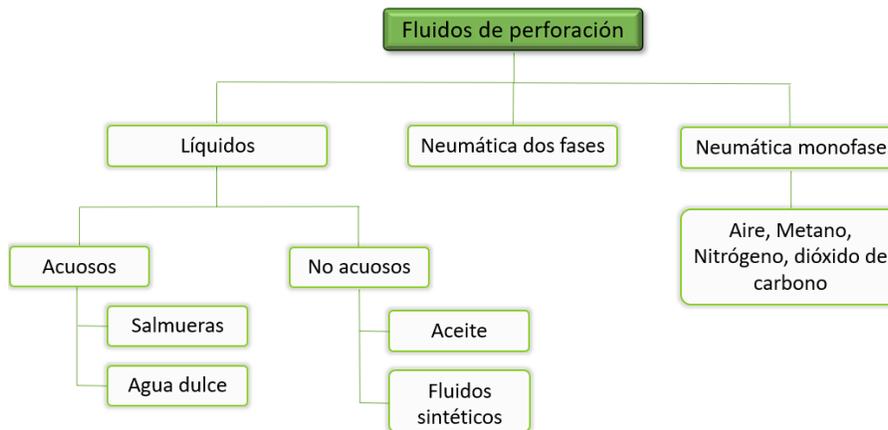
2.3 Práctica recomendada para las pruebas de campo de fluidos de perforación a base de agua

El instituto americano del petróleo tiene prácticas recomendadas para la realización de ensayos en la industria del petróleo. Para el caso de los lodos de perforación a base de agua, el instituto se basa en lo estipulado en la práctica recomendada API RP 13B. En esta recomendación se sugiere

el cálculo de los siguientes valores para un correcto seguimiento y control de las propiedades del lodo de perforación a evaluar:

Figura 4

Sistemas de fluidos de perforación en función de su fluido base



Nota: Adaptado de Caenn et al., 2017.

2.3.1 Viscosidad aparente (AV)

La viscosidad aparente es la relación entre el esfuerzo cortante y la tasa de corte, Para los fluidos no newtonianos, depende de la tasa de corte. Esta propiedad se expresa en centipoise (cP) y se determina mediante la siguiente ecuación (**Ecuación 5**):

$$V_A = \frac{\Phi_{600}}{2} \quad (5)$$

Donde, Φ_{600} es la lectura del esfuerzo cortante a 600 rpm.

2.3.2 Viscosidad plástica (PV)

La viscosidad plástica es la resistencia al flujo causada por la fricción mecánica. La PV se ve afectada por la concentración, tamaño, y forma de los sólidos. La medición de esta propiedad es mediante la siguiente ecuación (**Ecuación 6**):

$$VP = \Phi_{600} - \Phi_{300} \quad (6)$$

Donde, Φ_{600} y Φ_{300} es la lectura del esfuerzo cortante a 600 y 300 rpm respectivamente

2.3.3 Punto cedente (YP)

El punto cedente es el esfuerzo mínimo requerido para iniciar el flujo. Esta propiedad se expresa en libras-fuerza por cien pies cuadrados ($lb/100 \text{ ft}^2$) y se calcula mediante la siguiente ecuación (**Ecuación 7**):

$$YP = \Phi_{300} - PV \quad (7)$$

Donde, Φ_{300} es la lectura del esfuerzo cortante a 300 rpm y PV es el valor de la viscosidad plástica calculada anteriormente.

2.4 Aditivos comunes en los lodos de perforación

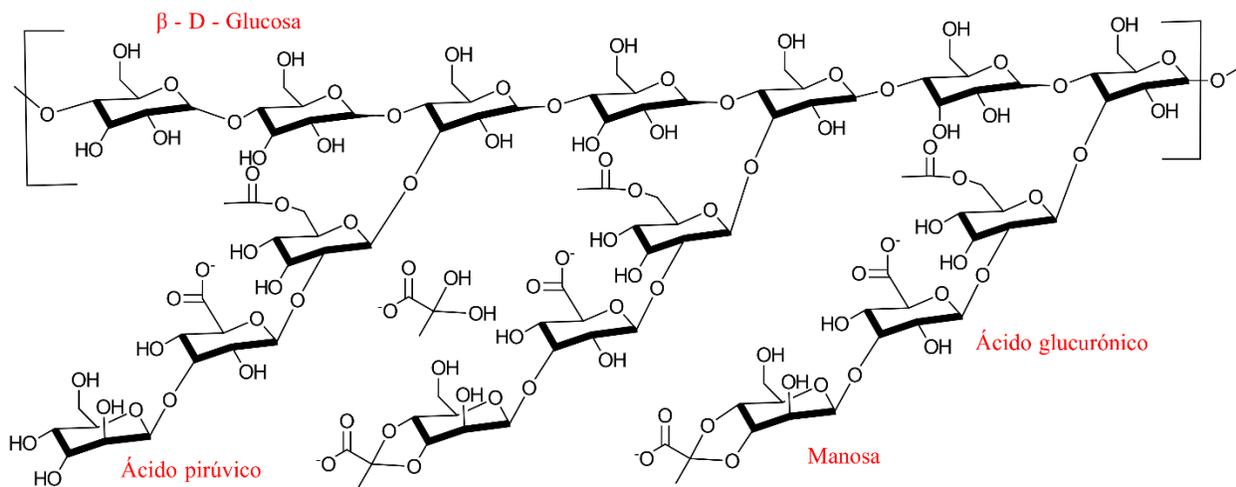
La goma xantana es un polisacárido de alto peso molecular producido por la fermentación bacteriana del microorganismo *Xanthomonas campestris*. Es comúnmente usada en lodos de perforación como un aditivo viscosificante y, además, es la que otorga el comportamiento no Newtoniano al lodo de perforación, característica principal de estos fluidos. Su estructura

molecular (**Figura 5**) consta de una cadena principal de glucosa con enlace beta 1-4, como en la celulosa. Adicionalmente, a la cadena principal de glucosa se incorporan cadenas laterales de trisacáridos compuestos por residuos de D-manosa, ácido D-pirúvico y ácido glucurónico.

La principal ventaja de la goma xantana como viscosificador frente a otros aditivos es que la estructura de gel que se forma con la goma xantana en solución es superior, lo que se traduce en una mayor eficacia en la limpieza de agujeros.

Figura 5

*Estructura de la goma xantana derivada de la bacteria *Xanthomonas campestris**



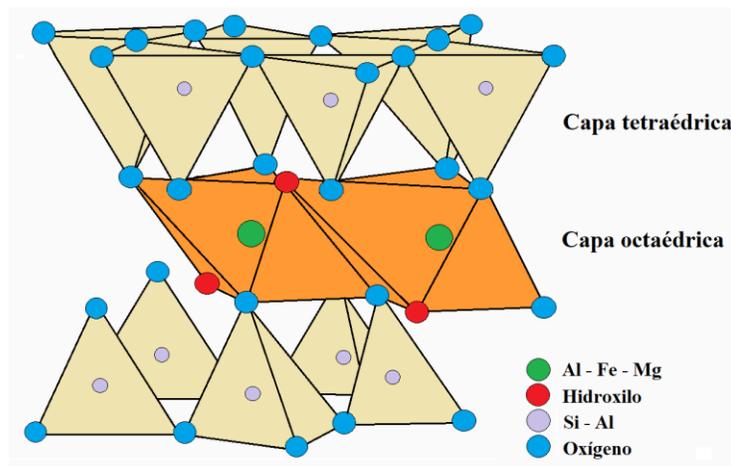
Por otro lado, el otro componente principal del lodo de perforación utilizado es la bentonita. Esta es una arcilla que debe su nombre al lugar de donde procede, Fort Benton, en EE. UU. Su estructura molecular es de tipo montmorillonita. Estructuralmente se compone de una capa central que puede contener aluminio, hierro y magnesio en forma de óxidos e hidróxidos. Geométricamente, esta capa central es de forma octaédrica. Esta capa se encuentra rodeada por

otras dos capas externas que se encuentran formadas por óxido de silicio y aluminio que se encuentran conformados tetraédricamente (**Figura 6**).

Comercialmente existen dos tipos de bentonita, cálcica y sódica. La bentonita cálcica es una montmorillonita en la que el ion intercambiable predominante es el calcio, ésta no presenta la capacidad de hinchamiento. Por otro lado, la bentonita sódica es un tipo de montmorillonita que se encuentra en forma natural y que contiene un alto nivel de iones de sodio, este tipo de bentonita se caracteriza por su capacidad de hinchamiento al mezclarse con el agua.

Figura 6

Estructura de la bentonita tipo montmorillonita



3. Antecedentes

La nanotecnología poco a poco se ha expandido en los centros de investigación a nivel mundial desde que este término fue utilizado por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi refiriéndose a “Las tolerancias precisas y necesarias para el mecanizado y acabado de materiales” (Ashby et al., 2009). Actualmente, se conoce como nanotecnología a la manipulación de la materia a escala nanométrica y comprende la invención de materiales, dispositivos y sistemas prácticos (Liming, 2006).

Por ello, la industria de petróleo, una de las más grandes a nivel mundial, ha empezado a desarrollar e implementar nanotecnología en cada uno de los procesos que son llevados a cabo en sus instalaciones. Por ejemplo, en áreas de exploración (Liu et al., 2016), manejo de corrosión (Liu et al., 2019), recuperación mejorada de petróleo y gas (Negin et al., 2016), tecnologías de refinación y petroquímica (Etim et al., 2018) y desarrollo de materiales compuestos con nanotecnología (Deshpande & Patil, 2017).

En particular, la implementación de nanotecnología en fluidos de perforación es reciente en comparación con los demás procesos de la industria del petróleo. Aproximadamente, el primer trabajo en esta área fue desarrollado en el 2008* y publicado en la revista “Drilling Fluid and Completion Fluid” donde los autores resaltan que.

* Dato obtenido por búsqueda bibliométría en scopus. Palabras claves “drilling fluids” and Nanotechnology”.

Este artículo discute el uso de la nanotecnología para fijar los finos migratorios utilizando la interacción entre las partículas finas migrables presentes dentro de la formación y las nanopartículas asociadas. Los nanomateriales utilizados en fluidos de perforación desempeñaron un gran papel en la lubricación y la protección de la permeabilidad del yacimiento. Se puede lograr un buen rendimiento de taponamiento temporal utilizando fibras más finas. (Wang et al., 2008).

A continuación, en la **Tabla 3** se muestran los centros de investigación pioneros en nanotecnología aplicada a lodos de perforación. En esta tabla, sobresalen países pioneros en ciencia y tecnología en el mundo, además, son países de gran demanda energética proveniente del petróleo.

Tabla 3

*Centros de investigación líderes en el tema de estudio**

Centros de investigación líderes	País
China University of Petroleum East China	China
Baker Hughes, a GE company	EE. UU
Halliburton	EE. UU
Sultan Qaboos University	Omán
University of Calgary	Canadá

* Fuente: Scopus (Elsevier). Fecha de consulta 4 de julio de 2022. Ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("nanotechnology" and "Drilling fluids")

Estudios recientes de diferentes nanomateriales aplicados a los fluidos de perforación pueden ser divididos en dos apartados: materiales orgánicos e inorgánicos.

3.1 Materiales orgánicos

Al hablar de materiales orgánicos, como su nombre lo dice, son a base de elementos esenciales para la vida como carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. En la actualidad, el desarrollo a base de materiales orgánicos se centra en el progreso y aplicación del grafeno y derivados, debido a que después de su primer aislamiento, en 2004 (Novoselov, 2004), este material ha sido aplicado de manera exitosa en diferentes ramas de la ciencia, incluyendo a la industria del petróleo (Neuberger et al., 2018b), obteniendo buenos resultados con una pequeña concentración.

En lodos de perforación, la implementación de grafeno y derivados ha tenido resultados notorios al ser comparados con fluidos de perforación sin este nanomaterial. Por ejemplo, Syahrir Ridha y colaboradores evaluaron la efectividad del GNP (Graphene nanoplatelets) como material de control de filtración en fluido de perforación a base de agua y concluyeron que. “Es un material de control de filtración efectivo en fluidos de perforación a base de agua. Esto es, especialmente evidente a la temperatura más alta” (Ridha et al., 2018).

Otra investigación, liderada por Dmitry V. Kosynkin, utilizan un derivado de óxido de grafeno (LFO/PGO), como agente reductor de torta de filtrado. Los resultados de la investigación indican una reducción de espesor de aproximadamente 240 micras, al pasar de 280 a 20 micras con una concentración de 2 g/L de óxido de grafeno (Kosynkin et al., 2012). Además, los autores concluyen que el óxido de grafeno también exhibe un mayor adelgazamiento por cizallamiento y una mayor estabilidad a la temperatura en comparación con los aditivos de pérdida de fluidos a

base de arcilla, lo que demuestra el potencial para aplicaciones de pozos a alta temperatura (**Tabla 4**).

Tabla 4

Datos obtenidos en la investigación de Dmitry V. Kosynkin y su grupo de trabajo.

Solución	Volumen de filtrado (mL)	Rata final de filtración (mL/min)	Espesor de la torta (μm)
3:1 LFGO/PGO (2 g/L)	10,8 \pm 0,7	0,18	19 \pm 4
3:1 LFGO/PGO (4 g/L)	6,1 \pm 0,7	0,11	21,6 \pm 0,2
Bentonita	7,2 \pm 0,4	0,14	278 \pm 65

Los nanotubos de carbono, otro material orgánico de refuerzo en los lodos de perforación, mejora el control de la pérdida de fluido y la resistencia del gel usando varias combinaciones de nanotubos de carbono (MWCNT) y autores sugieren que “La incorporación de aditivos MWCNT & GO podría mejorar aún más la lubricidad, la viscosidad, la estabilidad térmica y otras propiedades reológicas conocidas” (Mohideen et al., 2019).

Para finalizar, se han utilizado biopolímeros como aditivos de los lodos de perforación con la justificación de ser aditivos amigables con el medio ambiente. La nanocelulosa es un ejemplo de aditivo que se ha investigado con el fin de reemplazar aditivos tóxicos por moléculas de poco

impacto para el planeta. La nanocelulosa se caracteriza por exhibir excelentes propiedades térmicas y fisicoquímicas debido a su estructura cristalina bien ordenada, posee facilidad de ser adquirida en grandes cantidades de manera rápida y tiene cadenas de producción verdes (Son & Park, 2018). A pesar de la poca exploración y explotación de este nanomaterial en los fluidos de perforación (Kusanagi et al., 2015), se ha probado diferentes tipo de nanocelulosa, es especial nanofibras (CNFs) siendo un material promisorio, no tóxico y potencialmente escalable para ser un aditivo alternativo a los polímero sintéticos utilizados normalmente en lodos de perforación a base de agua (Hall et al., 2017).

3.2 Materiales inorgánicos

Los materiales inorgánicos son más diversos que los materiales orgánicos. Este tipo de materiales se caracterizan por estar basados en compuestos inorgánicos y metales. Generalmente, son nanopartículas (NPs) de diferentes metales o de sus óxidos, por ejemplo, sílice, zinc y magnesio que oscilan en tamaño entre 30 y 100 nm.

En lodos de perforación, la adición de NPs de óxido de silicio (SiO_2) se ve reflejado en el aumento de aproximadamente el 30% en la viscosidad con respecto a los lodos de comparación. Además, la adición de NPs de óxido de zinc (ZnO) en diferentes concentraciones permite obtener una reducción por cizalladura estable a medida que aumenta la concentración (Rafati et al., 2018). Otro tipo de NPs, como las de óxido de aluminio, revelan que existe una concentración óptima para mejorar las propiedades reológicas y de filtración de los fluidos de perforación (Smith et al., 2018). Adicionalmente, los resultados mostrados anteriormente muestran que estos fluidos de

perforación tienen una estabilidad térmica mejorada a temperaturas elevadas, resultado que coincide con los obtenidos con materiales orgánicos.

Otras NPs poco comunes como el titanato de zinc (óxido de zinc y titanio) incorporadas en fluidos de perforación a base de agua con concentración de 0.05 a 0.30% p/v a temperaturas de 20 °C y 70 °C dan como resultado que el filtrado API del lodo base, después del laminado en caliente, se redujo en un 33% y 35.86%. Además, la viscosidad aparente (AV) indicó una disminución de aproximadamente 27% en comparación con el fluido de perforación de comparación (Perween et al., 2018). También, NPs de disulfuro de molibdeno y ferrita de bismuto se han probado en diferentes tipos de fluidos de perforación arrojando resultados similares a los expuesto anteriormente (Perween et al., 2019; Raj et al., 2019).

A continuación, en la **Tabla 5**, se observa una comparación de diferentes tipos de nanopartículas que se han utilizado como aditivos en los lodos de perforación. Sin embargo, todas las nanopartículas no causan el mismo efecto en los lodos de perforación. Por ejemplo, el uso de nanopartículas de óxido de aluminio (Bayat et al., 2018) y de hierro (Vryzas et al., 2015) causa un incremento en cada propiedad evaluada. La adición de nanopartículas de óxido de cobre como aditivo genera un aumento en la viscosidad plástica de 38% aproximadamente, pero, este mismo nanomaterial genera una disminución del 10% en el límite de elasticidad (Bayat et al., 2018). Resultados similares suceden con las nanopartículas de óxido de titanio, en donde para este caso, la propiedad mejorada es el punto inicial y final del esfuerzo de gel, y genera consecuentemente una disminución de la viscosidad plástica (Bayat et al., 2018). Finalmente, otro efecto de las nanopartículas expuestas en la **Tabla 5** es el de disminuir todas las propiedades evaluadas, como es el caso de las nanopartículas de sílice (Aftab et al., 2017).

Tabla 5

Resumen del efecto de la adición de diferentes nanopartículas inorgánicas en lodos de perforación a base de agua

Nanopartículas 0,5 % P	Al₂O₃	CuO	TiO₂	Sílice	Fe₂O₃
Viscosidad plástica (cP)	12.5 [+108.3%]	9 [+38.5%]	9 [-10%]	21 [-4.5%]	---
Límite de elasticidad (lb/100 ft ²)	24.5 [+36.1%]	18 [-18.2%]	24.5 [0%]	12 [-7.7%]	14.3 [+376.7%]
Fuerza de gel inicial (lb/100 ft ²)	24.5 [+34.6%]	19 [-9.5%]	24 [+4.4%]	4.5 [0%]	---
Fuerza de gel final (lb/100 ft ²)	25.5 [+37.8%]	19 [-9.52%]	25 [+4.2%]	5 [0%]	---
Pérdida de fluido (mL)	14.5 [+29.5%]	14.5 [+11.5%]	11.5 [-8%]	5.8 [-3.3%]	8.8 [+19.3%]

Otras NPs poco comunes como el titanato de zinc (óxido de zinc y titanio) incorporadas en lodos de perforación a base de agua con concentración de 0.05% a 0.30% p/v a temperaturas de 20 °C y 70 °C (Figura 8), informan que el filtrado API del lodo base, después del laminado en caliente, se redujo en un 33% y 35.86%. Además, la viscosidad aparente indica una disminución

de aproximadamente 27% en comparación con el fluido de perforación base (Perween et al., 2018).

4. Metodología

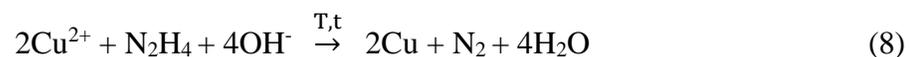
4.1 Reactivos

El nitrato de cobre trihidrato ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, EMSURE 99%), etilendiamina (EDA, EMSURE 99,7%) y el hidróxido de sodio (NaOH , EMSURE 99%) fueron comprados a Merck. El hidrato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, reagent grade 98%) fue comprado a Sigma - Aldrich, La goma Xantana, junto a la Bentonita, fueron reactivos de grado comercial.

4.2 Síntesis de nanohilos de cobre (NWs)

4.2.1 Síntesis inicial

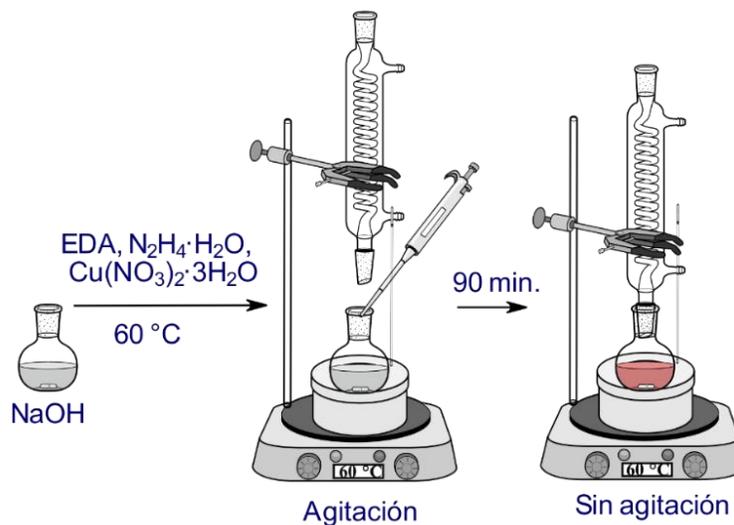
La síntesis del nanomaterial se llevó a cabo mediante la reacción de óxido-reducción del nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), utilizando una solución acuosa de hidrazina como agente reductor (**Ecuación 8**). Se promovió el crecimiento anisotrópico mediante la adición de etilendiamina, EDA (Chang et al., 2005).



Para iniciar, se agregaron 150 mL de hidróxido de sodio 15 M y se introdujeron en una manta de calentamiento hasta alcanzar 60°C. Con agitación vigorosa, se inició la reacción agregando 1,207 mL de etilendiamina (EDA) y se dejó en agitación durante 3 min. Consecutivamente, se adicionaron 240 µL de hidrazina y 7,5 mL de nitrato de cobre 0,1 M con un intervalo de 3 min entre los reactivos. Para finalizar, se detuvo la agitación y se dejó la reacción durante 90 min con reflujo para evitar la evaporación de los reactivos (**Figura 7**).

Figura 7

Montaje utilizado para la síntesis inicial de NWs de cobre



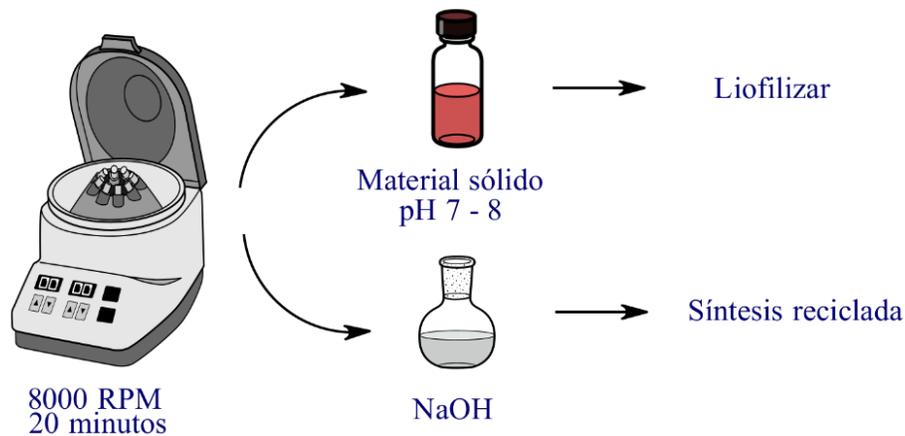
4.2.2 Obtención del material

Una vez completada la síntesis inicial, la solución resultante se centrifugó a 8.000 rpm durante 20 min para separar el material sólido de la fase acuosa. El sedimento resultante se centrifugó con agua tipo 1 hasta obtener un pH de 7-8 para limpiar el material de hidróxido de sodio remanente.

Posteriormente fueron liofilizados para obtener el material sólido. La solución de hidróxido de sodio de la primera centrifugación se guardó para posteriores síntesis (**Figura 8**).

Figura 8

Procedimiento para la obtención del material y de la solución de NaOH a reutilizar



La morfología de los NWs sintetizados se estudió mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM) y análisis de difracción de rayos X (DRX). Los NWs se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja y análisis termogravimétrico. Además, se estudió su superficie mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).

4.2.3 Síntesis reciclada

La solución de hidróxido de sodio resultante del primer lavado del material se estandarizó con biftalato ácido de potasio ($C_8H_5O_4K$). A continuación, se agregaron los gramos de NaOH faltantes para aumentar la concentración a 15 M. Posteriormente, se introdujo en una manta de

calentamiento hasta alcanzar 60 °C. Con agitación vigorosa, se inició nuevamente la reacción agregando 241,47 µL de EDA y se dejó en agitación durante 2 min. Consecutivamente, se adicionaron 40,5 µL de hidrazina y 7.5 mL de nitrato de cobre 0,1 M con un intervalo de 3 min entre los reactivos. Para finalizar, se detuvo la agitación y se dejó la reacción durante 90 min con reflujo para evitar la evaporación de los reactivos. Una vez concluida la reacción, se continuó con el procedimiento descrito en la sección **4.2.2 Obtención del material**. Este método se realizó utilizando hasta 10 veces la solución inicial de hidróxido de sodio (**Figura 9**) (Maji & Chakraborty, 2019).

4.3 Preparación del lodo de perforación

El lodo de perforación utilizado fue un fluido a base de bentonita, lodo de perforación utilizado comúnmente. La preparación inició con agregar a un vaso de precipitado 400 mL de agua destilada. Posteriormente, se empezó a agitar (Hei-TORQUE 2000) a 300 rpm. Consecutivamente, se adicionaron 20 g de bentonita (5% p/p) la cual funciona como un controlador de filtrado y 1 g de goma xantana (0,25% p/p), promotora del comportamiento no Newtoniano al lodo de perforación (**Tabla 6, Figura 10**).

Figura 9

Montaje experimental para la síntesis reciclada de nanohilos de cobre

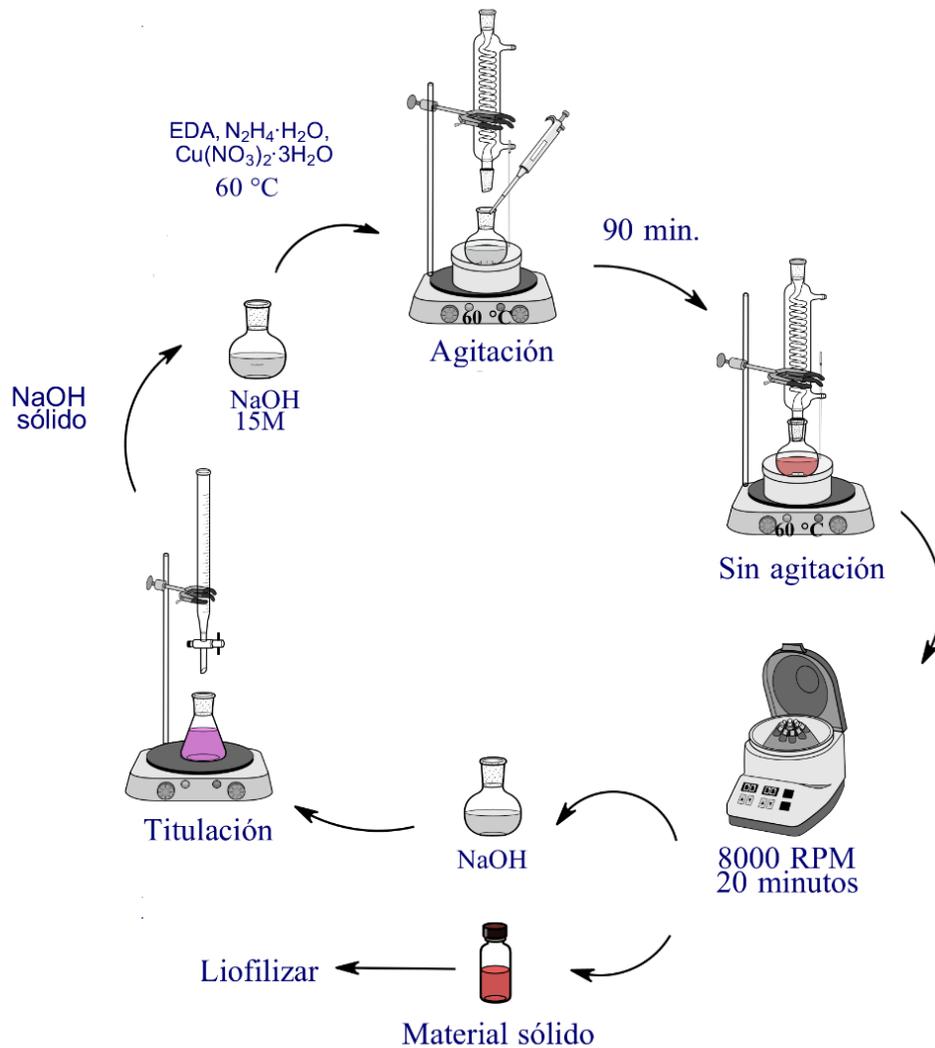


Tabla 6

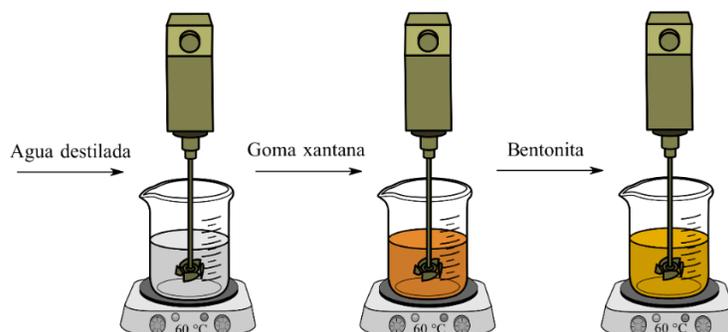
Componentes del lodo de perforación a base de bentonita para 400 mL.

Componentes	Cantidad
Agua	400 mL
Bentonita	20,0 g
Goma xantana	1,0 g

Para los lodos de perforación que tenían carga de NWs de cobre, se preparó una dispersión previa del nanomaterial en 35 mL de agua destilada. Luego, se dispuso en un baño de ultrasonido durante 1 h. Posteriormente, se adicionaron 87,5 mg de goma xantana, lo que correspondería a una dispersión de 35 mL de goma xantana al 0,25 p/p, la misma concentración presente en el lodo de perforación base. Posteriormente, con ayuda de un baño de ultrasonido, se dejó la dispersión durante 2 h para homogeneizar. Finalmente, esta dispersión se utilizó como complemento a la preparación del lodo de perforación descrita originalmente.

Figura 10

Preparación del lodo de perforación utilizado en esta investigación



4.4 Efecto en el comportamiento reológico de los lodos de perforación

Se prepararon 4 lodos de perforación para ser evaluados. Un fluido preparado sin la adición de NWs de cobre que se tomó como base de comparación. Los otros 3 fluidos preparados tenían 500, 1.000 y 2.000 ppm de NWs de cobre.

Mediante un reómetro de cilindros concéntricos (*Haake Viscotester iQ*), se evaluó el comportamiento reológico del lodo de perforación. Estos ensayos se realizaron siguiendo el protocolo API 13B1 (American petroleum institute, 1997).

El procedimiento que se llevó a cabo fue el siguiente:

- Inicialmente, se tomaron 17 mL del lodo de perforación a evaluar y se dispusieron en la celda del equipo.
- Una vez ensamblado el dispositivo, se llevó hasta la temperatura a evaluar (25, 50, 65 o 80 °C)
- Inmediatamente estabilizada la temperatura (variación menor a 0,01 °C), se inició la prueba de comportamiento reológico, descrita más adelante.
- Terminada la medición anterior, se prosiguió a iniciar la prueba de tixotropía estática y dinámica, descrita más adelante.
- Una vez completadas las mediciones, se detuvo el equipo, se desechó la muestra y se repitió el mismo ciclo para evaluar la siguiente temperatura.

4.4.1 Comportamiento reológico

Esta prueba consistió en poner el lodo de perforación bajo deformación por cizallamiento progresiva (0,05 a 1.022 s⁻¹) y medir el efecto de esta deformación en el lodo de perforación a 25,

50, 65 y 80 °C. Este comportamiento se estudió mediante el modelo matemático para fluidos no-newtonianos de Herschel Buckley. Adicionalmente, se determinaron la viscosidad plástica, viscosidad aparente y el punto de cedencia siguiendo las indicaciones de la práctica recomendada API 13B1.

4.4.2 Tixotropía

Como pruebas tixotrópicas, se realizaron las pruebas estáticas y dinámicas.

4.4.2.1 Tixotropía estática. Como prueba tixotrópica se realizó el esfuerzo en gel. Esta prueba consistió en medir el esfuerzo que fue necesario para empezar a fluir el lodo de perforación luego de un tiempo de reposo. En este trabajo, el fluido se dejó en reposo durante 10 s, 10 y 30 min a 25 y 50 °C, siguiendo las indicaciones de la práctica recomendada API 13B1. Se utilizó $5,110 \text{ s}^{-1}$ como velocidad de corte para alterar el lodo de perforación luego del tiempo de reposo.

4.4.2.2 Tixotropía dinámica. Como prueba tixotrópica se realizaron ciclos de histéresis.

El procedimiento fue el siguiente:

- Para iniciar, el lodo de perforación se llevó a temperatura de trabajo, para este caso, 25 y 50 °C.
- Posteriormente, se realizó una curva ascendente de esfuerzo por cizalladura (0,05 a 1.022 s^{-1}).
- Una vez se alcanzó el esfuerzo máximo (1.022 s^{-1}), se mantuvo el sistema sometido a esta velocidad de cizalla durante un tiempo determinado, para este caso, 10 s y 10 min.

- Transcurrido el tiempo, se realizó la curva descendente de esfuerzo por cizalladura (1.022 a $0,05 \text{ s}^{-1}$).

Para finalizar, se midieron las áreas tixotrópicas S_t , es decir, la diferencia entre el comportamiento reológico ascendente, S_a , y el comportamiento reológico descendente, S_d .

4.5 Efecto en la pérdida de fluido de los lodos de perforación

Las pruebas de filtración se realizaron siguiendo el protocolo API 13B1 (American petroleum institute, 1997). Se usó una *filtra-prensa Fann 250* utilizando como medio poroso papel filtro Whatmann grado 50 de un tamaño de poro de $3 \mu\text{m}$. Este ensayo se realizó a temperatura ambiente y a presión de 100 psi. El procedimiento fue el siguiente:

- Se midió y registró la temperatura inicial del lodo de perforación.
- Posteriormente, se vertió 350 mL de la muestra de lodo de perforación en la celda y se completó el montaje.
- Se dispuso de una probeta limpia y seca debajo del tubo de drenaje para recoger el filtrado. Luego, se inició la aplicación de la presión y se puso en marcha el temporizador de 30 min.
- Al finalizar los 30 min, se midió el volumen de filtrado en mililitros y la temperatura final del lodo de perforación.
- Finalmente, se desmontó la celda y se retiró el papel de filtro y la torta de filtración depositada. Se midió el espesor de la torta de filtración.

5. Resultados

5.1 Obtención de nanohilos de Cobre

5.1.1 Síntesis inicial.

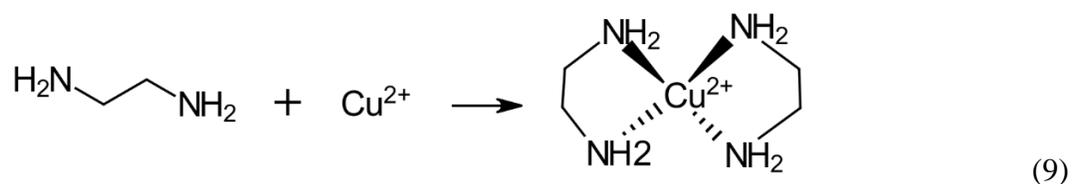
En la **Figura 11** se observa el registro fotográfico de la síntesis inicial de los NWs Cu mediante la reacción de óxido reducción de nitrato de cobre (II).

Figura 11

Síntesis inicial de los NWs de Cobre en diferentes instantes de tiempo



En la primera imagen, de izquierda a derecha, se observa una tonalidad blanca en el momento en que la solución de cobre es adicionada a la solución de NaOH que contiene los demás reactivos. El color blanco inicial se debe a la formación de un complejo con el agente anisotrópico como se observa en la siguiente reacción (**Ecuación 9**) (Choi & Park, 2004; Li et al., 2020; Wang et al., 2012; Zhang et al., 2020):



Posteriormente, en las siguientes tres imágenes, se observa un tinte rojizo debido a la reducción de cobre por hidrazina, cambiando a un tono rojo vivo a medida que avanzaba la reacción. Finalmente, la última imagen muestra el resultado de la reacción después de 90 min, donde se puede ver un sobrenadante rojo que pertenece a los NWs de cobre. También, se observó que la solución tenía un color rojizo debido a los pequeños núcleos de cobre.

Para separar el material de la solución de NaOH, se centrifugó a 8.000 rpm durante 20 min. El sólido resultante se centrifugó con agua tipo 1 hasta obtener un pH entre 7 y 8 para limpiar el material de reactivos remanentes y, posteriormente, fueron liofilizados para obtener el material sólido (**Figura 12**). El sobrenadante de hidróxido de sodio de la primer centrifugada se utilizó para la síntesis reciclada.

Figura 12

Material sólido obtenido por liofilización



En la **Figura 13** se muestran las micrográficas SEM realizadas a los NWs. En ella se observa que la morfología del material corresponde a un nanomaterial 1D. Las dimensiones de los NWs varían de 400 nm a 90 nm de diámetro, alcanzando una longitud de hasta 30 μm . Estas

dimensiones alcanzan una relación de aspecto entre la longitud y el diámetro de 300. Sin embargo, las dimensiones reales de los NWs varían en la misma muestra, lo que sugiere que no hay uniformidad.

Mediante EDS, se realizó un análisis elemental para confirmar la presencia de cobre en el material que se observa en las micrografías SEM. A continuación, en la **Tabla 7** se muestra el análisis elemental.

Tabla 7

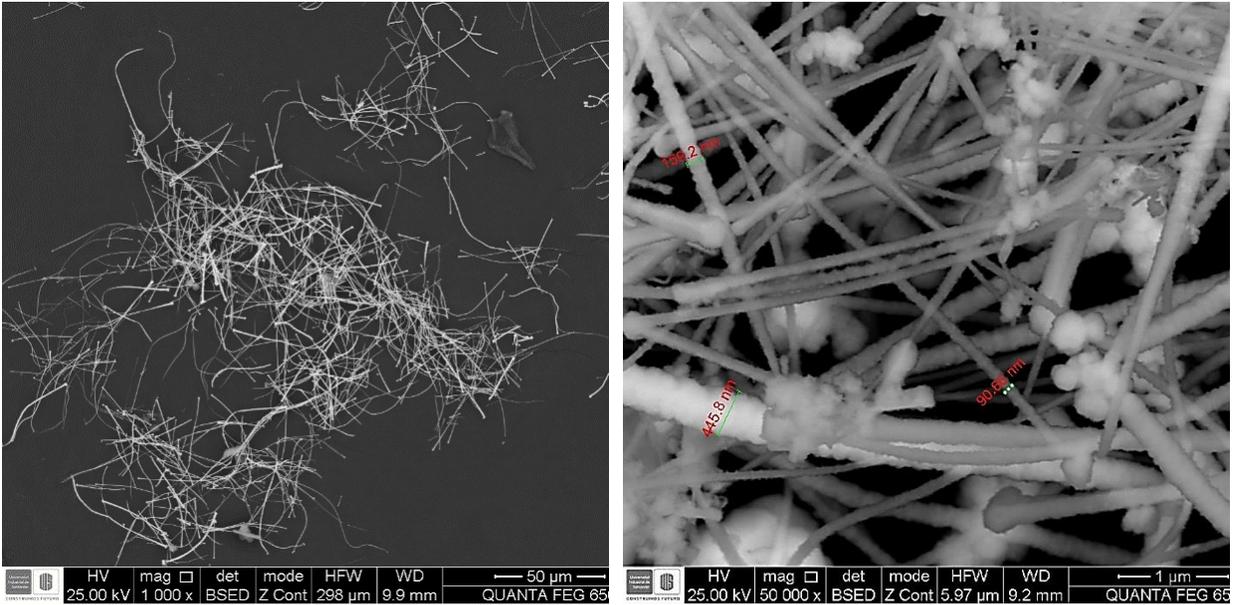
Análisis elemental del nanomaterial mediante EDS

Elemento	%WT	% At
C	3	15,12
O	1	3,80
Al	0,9	1,63
Cu	94	79,45

El análisis elemental confirma la presencia de aproximadamente un 95% de cobre en la muestra, lo que sugiere que la síntesis fue exitosa. Adicionalmente, se observa un 3,41% de carbono que corresponde al EDA y a la cinta de carbono que se utiliza para adherir la muestra al porta muestra del equipo. También, sobresale la presencia de oxígeno. Este se debe a la formación de óxidos de cobre al entrar en contacto con el medio ambiente. La señal de aluminio corresponde a contaminación de los reactivos utilizados para la síntesis.

Figura 13

Micrografías SEM de los NWs de cobre



5.1.2 Síntesis reciclada

En la **Figura 14** se observa el registro fotográfico de la síntesis reciclada de los NWs de Cu mediante la reacción de óxido reducción de nitrato de cobre (II).

Figura 14

Registro fotográfico de la síntesis reciclada de NWs de cobre

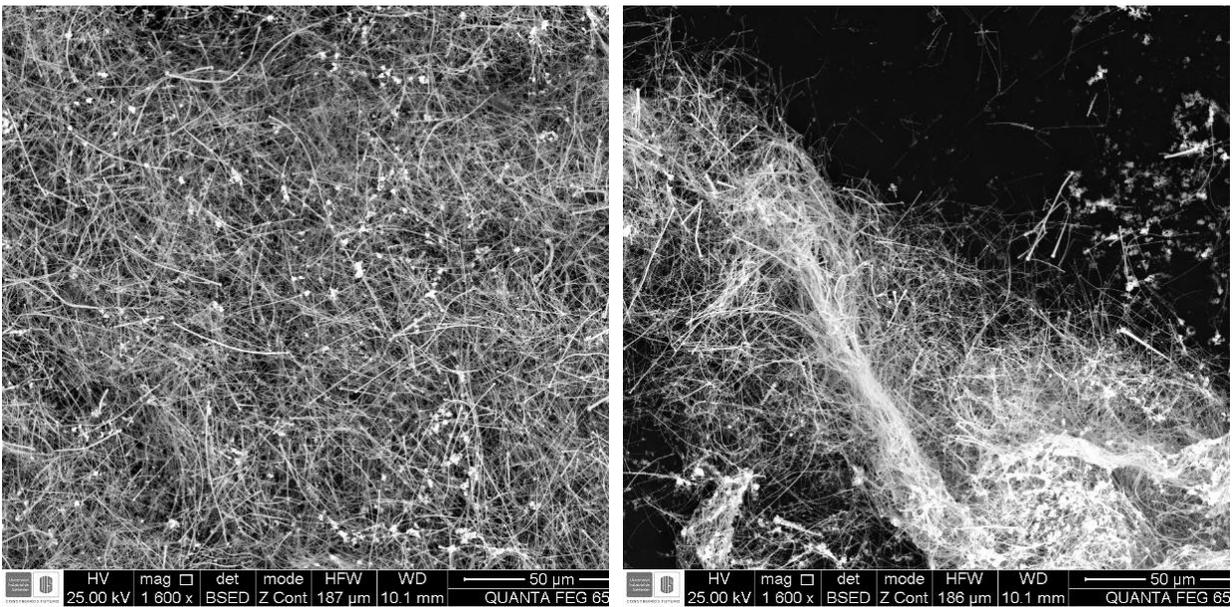


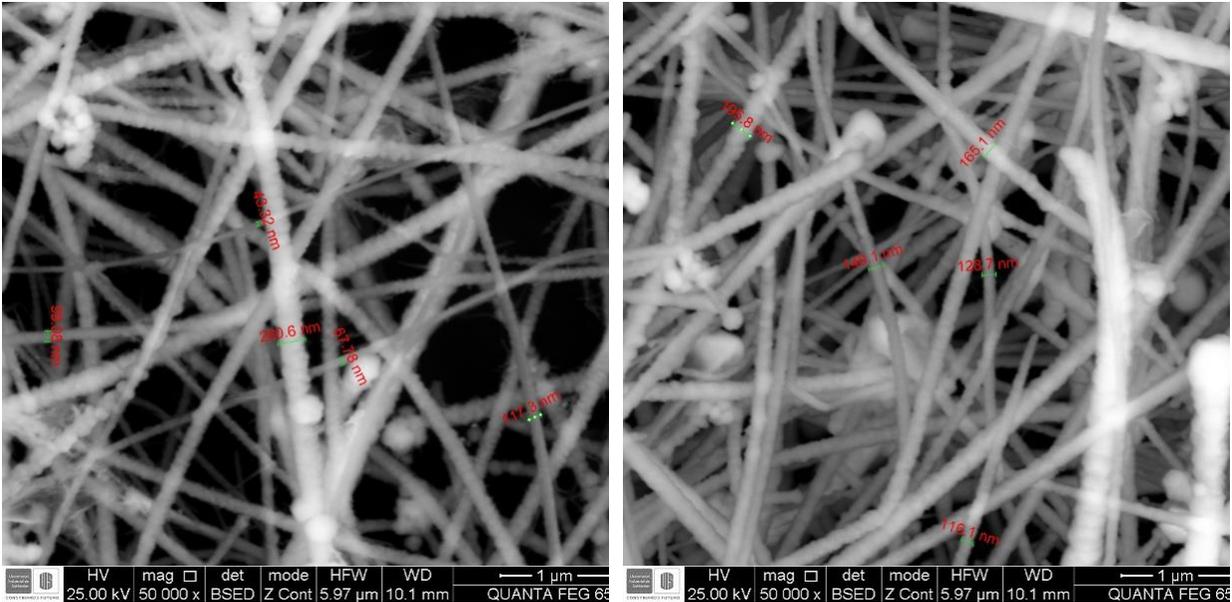
En la primera imagen, de izquierda a derecha, se muestra la titulación realizada del sobrenadante de NaOH. Para este caso, se utilizaron 158,9 mg de biftalato ácido de potasio ($C_8H_5O_4K$), dando como resultado una concentración inicial de NaOH de 14,2 M. En la segunda imagen, se muestra la solución de NaOH valorada y ajustada a 15 M, para este caso, se agregaron 8,57 g de NaOH sólido para realizar el ajuste. En la tercera imagen, se muestra el material obtenido luego de la síntesis. Se observan las mismas características de la solución final de la síntesis inicial (**Figura 11**). Una vez concluida la reacción, se continuó con el procedimiento descrito para la obtención del material. Este método se realizó utilizando hasta 10 veces la solución inicial de hidróxido de sodio.

En la **Figura 15** se muestran las micrografías SEM realizadas al material obtenido en la tercera y quinta síntesis reciclada. En ella se observa que la morfología del material corresponde a un nanomaterial 1D. Nuevamente, al igual que la síntesis inicial, las dimensiones reales de los NWs varían en la misma muestra, lo que sugiere que no hay uniformidad.

Figura 15

Micrografías SEM de la tercer y quinta síntesis reciclada de NWs de Cobre





5.2 Caracterización de los NWs de Cobre

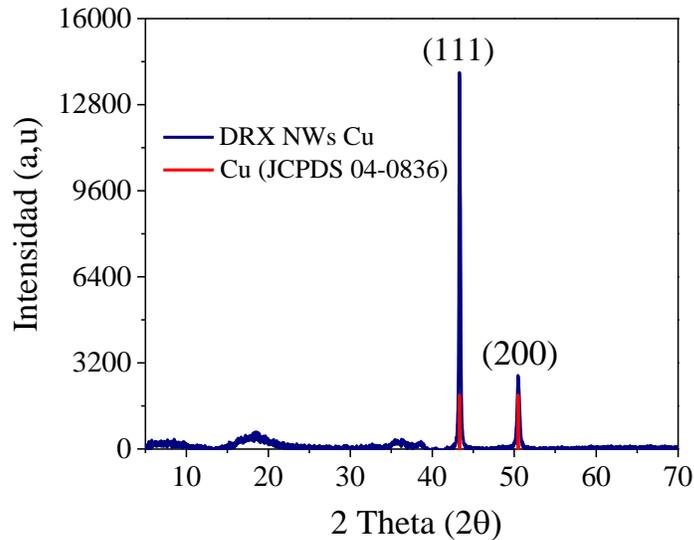
5.2.1 Difracción de rayos X

El patrón de difracción se obtuvo en un difractómetro D8 Advance, Bruker. Se realizó el registro de datos en el rango de 4° a 70° (2θ), tiempo por paso de 0,6 s, paso: $0,02035^\circ$ (2θ) con un tiempo de duración por medida de 35 min.

La **Figura 16** muestra el patrón de difracción de rayos X de los NWs de Cu sintetizados. En ella se observan dos picos característicos de cobre metálico que corresponden a los planos (111) y (200) de una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (Kim et al., 2021; Mardiansyah et al., 2018). Las señales de difracción intensas y agudas sugieren que los CuNWs son altamente cristalinos. Además, no hay señales de impurezas como Cu_2O o CuO que se forman debido a la exposición del cobre metálico con oxígeno.

Figura 16

Patrón de difracción de rayos X de los NWs de cobre sintetizados

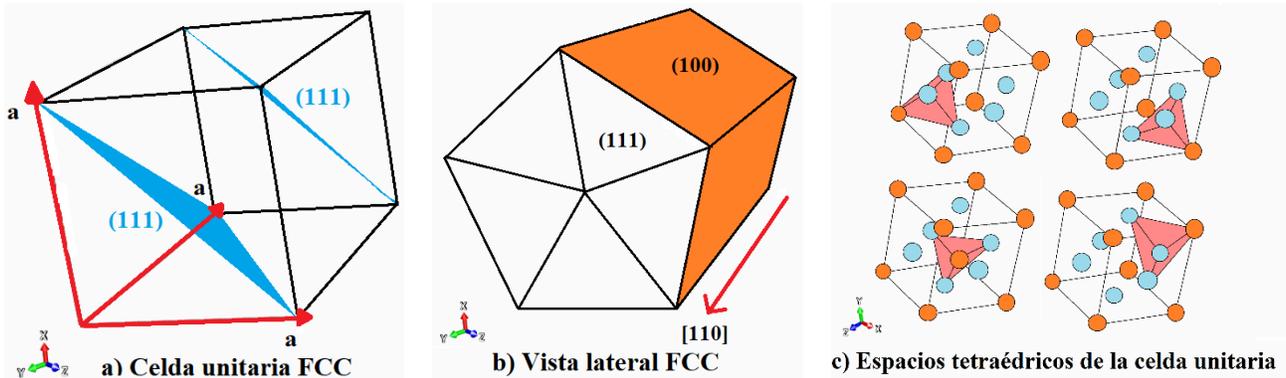


La relación respecto a la intensidad de los índices de Miller (111) y (200) sugiere la orientación preferente al plano (111) en comparación con el plano (200). Esto se debe a la forma en la que el cobre metálico está creciendo en una dirección para obtener la morfología 1D deseada.

5.2.1.1 Crecimiento de los NWs. El cobre metálico cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras (FCC) cuya dimensión de celda unitaria es de tres lados iguales ($a=b=c$) de 0,362 nm que forman un ángulo de 90° (**Figura 17a**). Su celda unitaria está compuesta por 4 átomos de cobre con un número de coordinación de 12. Generalmente, este tipo de sistema cristalino alcanza una estructura compacta de empaquetamiento mediante planos preferenciales (111) en la dirección [110] (**Figura 17b**).

Figura 17

Sistema cristalino de los NWs de Cobre. a) Celda unitaria. b) Vista lateral FCC. c) Espacios tetraédricos de la celda unitaria



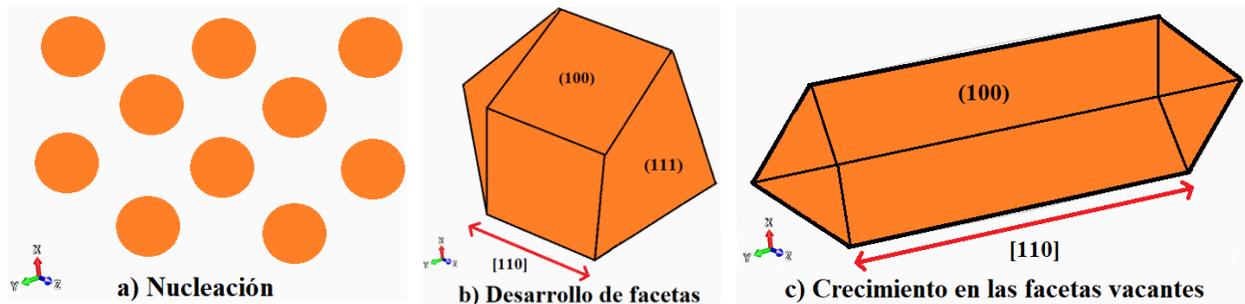
Esta preferencia estructural simplifica la selectividad de los núcleos de cobre debido a que solo deja expuesto dos caras para continuar el crecimiento. Estas caras expuestas corresponden a los planos (111) y (100). El plano (100) pertenece al plano exterior de la estructura y está compuesto por los átomos externos de la celda unitaria. Por el contrario, el plano (111) corresponde a un plano interior de la estructura y está compuesto por los átomos internos de la celda unitaria. Este plano genera una vista lateral de un pentagrama conformado por cinco unidades tetraédricas que se forman por los espacios tetraédricos libres de la celda unitaria (**Figura 17c**).

El papel del agente anisotrópico, para este caso el EDA, es de obstruir el crecimiento sobre el plano (100). Para lograrlo, el EDA se une preferencialmente a este plano inhibiendo un posible crecimiento a lo largo de este. Por el contrario, el plano (111) queda libre de obstrucción por el EDA, razón por la cual este plano sirve de centro de nucleación para los iones de Cu en solución

(Figura 18a). Una vez iniciada la nucleación, empiezan a perdurar los cristales que poseen una faceta de crecimiento a lo largo de la dirección $[110]$, para finalmente dar preferencia a la formación de una geometría en forma de hilo (Figura 18b – c).

Figura 18

Mecanismo de crecimiento de los NWs de Cu. a) Nucleación de los clústeres de cobre. b) Desarrollo de las facetas (111) y (100). c) Crecimiento 1D de NWs de Cu



5.2.2 Espectroscopia infrarroja

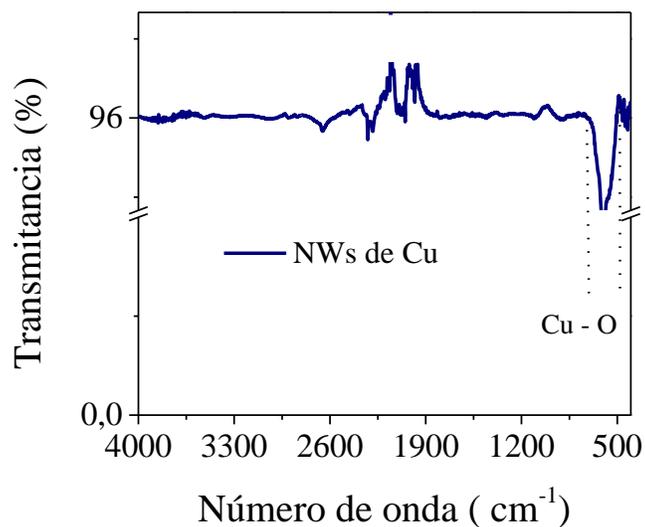
El espectro infrarrojo de los NWs de Cu se obtuvo mediante espectroscopia infrarroja transformada de Fourier, FTIR. Utilizando un espectrofotómetro Nicolet iS50 FT-IR thermo Scientific, con una celda de reflectancia total atenuada (ATR) en un rango de adquisición de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

En la **Figura 19** se observa el espectro infrarrojo de los NWs. En ella se observa una señal a 603 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento del Cu-O. Adicionalmente, no se observan más bandas significativas a lo largo del rango analizado. La ausencia de bandas anchas centradas en 3.426 y 1.632 cm^{-1} que se atribuyen al estiramiento y flexión O-H sugiere que el proceso de limpieza del

material logró eliminar por totalidad el NaOH remanente de la síntesis. También, la ausencia de una banda débil en torno a 1.384 cm^{-1} que corresponde a la vibración C-H, y de una banda de absorción en 1.116 cm^{-1} que se asigna a la vibración C-O que coordina a los cationes metálicos, confirman que el método de limpieza realizado logra eliminar en su totalidad la presencia del agente anisotrópico remanente en la estructura de los NWs (Kim et al., 2021; Mardiansyah et al., 2018).

Figura 19

Espectro infrarrojo de los NWs de cobre sintetizados



5.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Se realizó espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar el estado químico de los elementos presentes en la superficie de los NWs. Los análisis XPS se realizaron usando una

plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS. La plataforma estaba provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K α monocromática (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 20 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando diversos procedimientos. Para algunas muestras se usó un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado 58 μ A - 3.0eV.

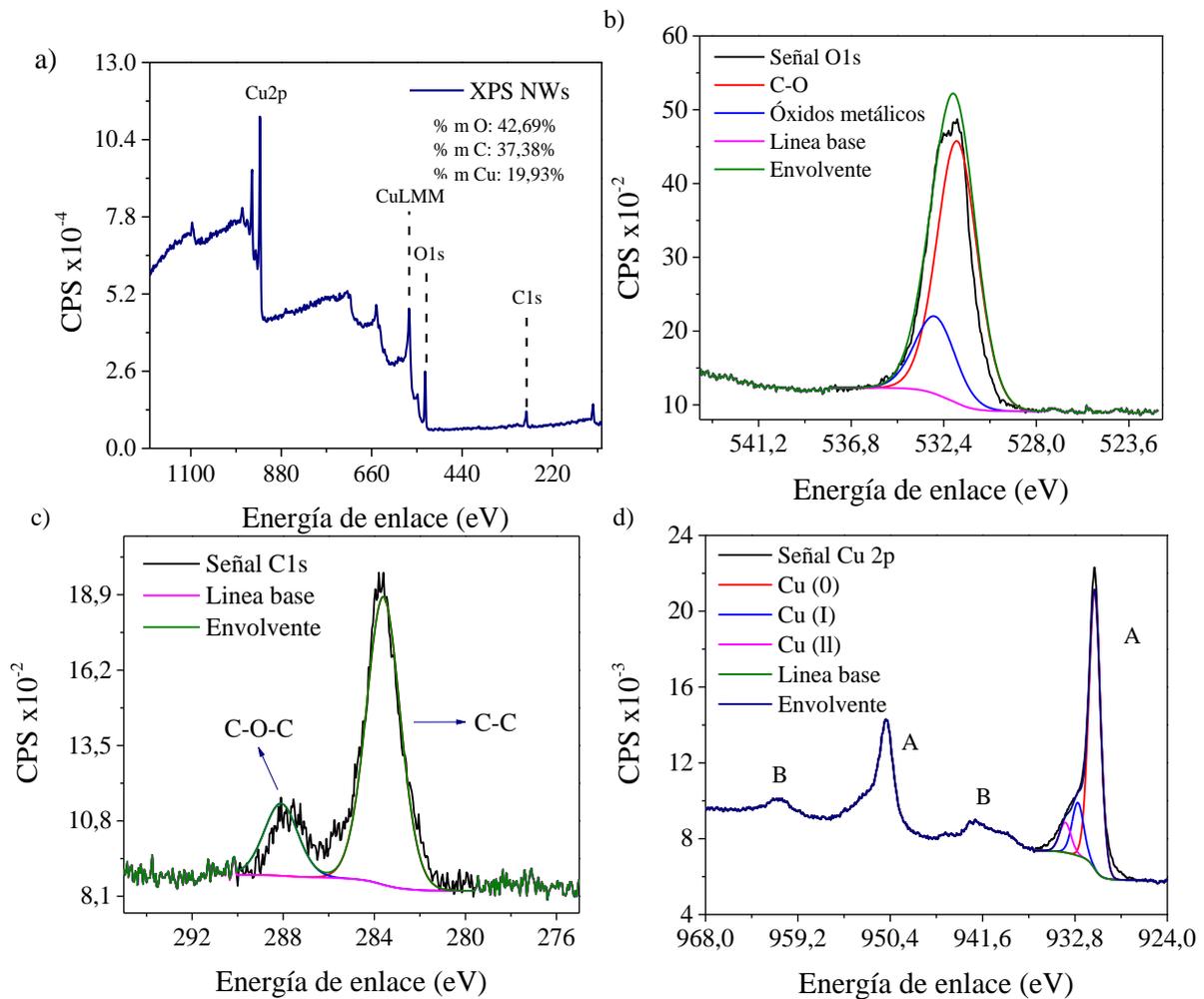
Los espectros XPS se calibraron tomando el pico C1s de 284,0 eV utilizando el software CasaXPS para procesar los datos. La **Figura 20a** muestra el espectro completo que va de 100 a 1.200 eV. En ella se observan las señales características de emisión de los átomo de carbono (C1s, 284 eV), oxígeno (O1s, 532 eV) y cobre (Cu2p, 931 eV) (Elzey et al., 2011; Ma et al., 2015; Singh et al., 2020).

El análisis elemental realizado sugiere que, en la superficie de los NWs, existe una proporción de oxígeno, carbono y cobre de aproximadamente 42,69 %, 37,38 % y 19,93 % respectivamente. Además, sobresale la ausencia de la señal de nitrógeno (N1s, 399 eV) que representaría la presencia del agente anisotrópico en la superficie de los NWs. Esto sugiere que, como se concluyó con espectroscopia infrarroja, el procedimiento de limpieza no solo logró eliminar del material la totalidad el NaOH remanente de la síntesis, sino que también, eliminó la capa de obstrucción del crecimiento sobre el plano cristalográfico (100). Asimismo, la presencia de carbono sugiere una posible contaminación externa a la hora de tomar los espectros XPS, ya

que se esperarían señales proporcionales de carbono y nitrógeno según la estructura del EDA (Ecuación 9).

Figura 20

Análisis XPS de los NWS sintetizados. a) Full espectro. b) Deconvolución de la señal de oxígeno. c) Deconvolución de la señal de carbono. d) Deconvolución de la señal de cobre.



La **Figura 20b** muestra la deconvolución de la señal de oxígeno presente en el espectro completo. En ella se observa una única señal de forma gaussiana que se ajusta a dos componentes principales presentes dentro de la muestra. La señal con energía de enlace de 531,81 eV (curva roja) corresponde a oxígeno unido a un enlace de carbono de naturaleza alifática y corresponde al 76,92% del área total. Por otro lado, la señal con energía de enlace de 532,96 eV (curva azul) corresponde a oxígeno presente como óxidos metálicos y corresponde al 23,08% del área total. Esto sugiere que, en la superficie de los NWs, existe la presencia de derivados oxidados de cobre (Sachse et al., 2014; Wieder & Czanderna, 1962).

La **Figura 20c** muestra la deconvolución de la señal de carbono presente en el espectro completo. En ella se observan dos señales de forma gaussiana que se ajustan a dos componentes principales presentes en la muestra. La señal con energía de enlace de 283 eV corresponde a carbono presente en la muestra atribuido al carbono de tipo alquilo (C—C, C—H) con un 70,58% del área total. Por otro lado, la señal con energía de enlace de 287,85 eV (aproximadamente 4 eV por encima del pico principal) corresponde a carbono enlazado con oxígeno, C—O—C con un 29,42% del área total.

Para finalizar, la **Figura 20d** muestra la deconvolución de la señal de cobre presente en el espectro completo. En la señal de emisión principal (A) de energía de enlace 931 y 950 eV, corresponden a $\text{Cu}2p_{3/2}$ y $\text{Cu}2p_{1/2}$ respectivamente. Así mismo, se observan dos satélites (B) que resultan de la diferente configuración electrónica de Cu(I) y Cu(II) ($3d^{10}$ y $3d^9$ respectivamente). Estos satélites corresponden a la energía de enlace 942 y 960 eV y pertenecen en su totalidad a Cu(II) (Biesinger, 2017).

La señal de 931 eV está compuesta por la sumatoria de las contribuciones de Cu(O), Cu(I) y Cu(II), especies presentes debido a la oxidación superficial de los NWs. La contribución de Cu(O) está representada por la curva roja, una señal intensa y estrecha característica de cobre metálico. Esta señal corresponde al 80,08 % del área total. Por otro lado, la contribución de Cu(I) (curva azul) y la contribución de Cu(II) (curva rosada) se caracterizan por ser hombros de la señal principal de cobre metálico. Estas contribuciones corresponden al 11,82 % y 8,10 % del área total de la señal.

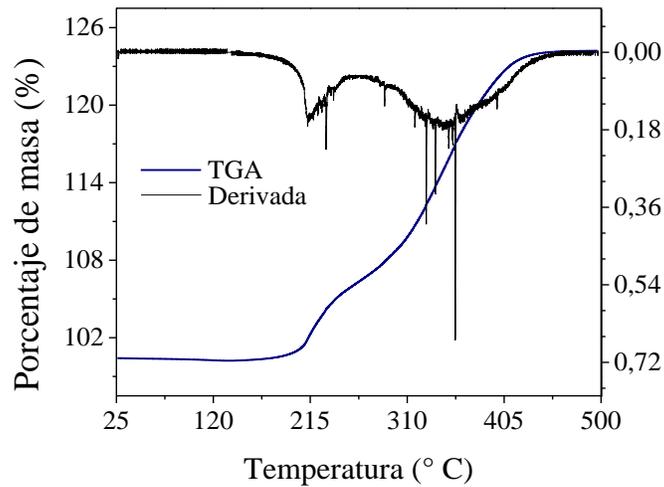
5.2.4 Análisis termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de los NWs sintetizados, utilizando un analizador termogravimétrico marca Instrument Discovery con aproximadamente 9 mg de muestra pulverizada. Las condiciones de la medición consistieron en una rampa de calentamiento de 15 °C/min, iniciando a 25 °C hasta 500 °C con un flujo de nitrógeno de 20 mL por minuto.

La **Figura 21** muestra el TGA realizado a los NWs. En ella se observa que en el rango de temperatura que va de 25 a 190 °C, la masa de la muestra permanece constante, lo que indica que no hay presencia de agua ni de otro agente orgánico en la muestra, lo que corrobora la ausencia total del agente anisotrópico en la superficie de los NWs de cobre. Así mismo, en el rango que va de 200 a 420 °C, se observa un aumento exponencial de la masa de la muestra analizada. Generalmente, esto sucede en muestras metálicas debido a la exposición al oxígeno, formando así el óxido correspondiente más estable, para este caso, la formación de CuO es la procedente (Yong et al., 2017).

Figura 21

Análisis termogravimétrico de los NWs de Cu sintetizados

**5.3 Efecto de los NWs de cobre en la viscosidad de un lodo de perforación a base de agua**

En este trabajo, se usó un lodo de perforación utilizando agua como fase continua. Adicionalmente, se agregó goma xantana y bentonita como aditivo viscosificante y de pérdida de filtrado, consecuentemente.

5.3.1 Modelo reológico.

La relación entre el esfuerzo cortante (shear rate) y la tensión cortante (shear stress) de un fluido, permite estudiar el comportamiento reológico de este. En la **Figura 22** se muestra el equipo utilizado para esta prueba.

Figura 22

Haake Viscotester iQ, reómetro utilizado



En la **Figura 23** se muestra el comportamiento reológico del lodo de perforación utilizado a diferentes temperaturas y con concentraciones variables de NWs de cobre. Se observa que el fluido posee un comportamiento no Newtoniano en las condiciones de temperatura en las que se desarrollaron los ensayos. Adicionalmente, se observa que la adición de NWs de cobre no afecta el comportamiento reológico del lodo de perforación, es decir, los lodos de perforación que poseían carga del nanomaterial se siguen comportando como fluidos no Newtonianos, característica principal de un lodo de perforación.

La relación entre tasa de cizallamiento y el esfuerzo de cizallamiento de los fluidos de perforación evaluados corresponden a un fluido pseudoplástico de Bingham que sufren de adelgazamiento por cizalladura, es decir, poseen un comportamiento de viscosidad baja a

velocidades de cizallamiento altas. El responsable de este comportamiento en el lodo de perforación es la estructura de la goma xantana. Generalmente, la cadena principal de glucosa y las cadenas laterales de trisacáridos se mueven al azar dentro del fluido en el que está inmerso y esto afecta a grandes volúmenes de fluido en tasa de cizallamiento baja. Sin embargo, a tasa de cizallamiento altas, la estructura de la goma xantana, principalmente de sus cadenas laterales, se alinean gradualmente en la dirección de cizallamiento y esto produce menos resistencia del fluido a fluir, lo que se ve reflejado en una viscosidad menor.

Las curvas obtenidas anteriormente fueron interpretadas utilizando diferentes modelos matemáticos que ayudan a comprender el comportamiento del fluido. A continuación, en la **Tabla 8**, se observan los resultados de la regresión no lineal realizada a los datos siguiendo el modelo reológico de Herschel-Bulkley, modelo descrito en la **Ecuación 10**:

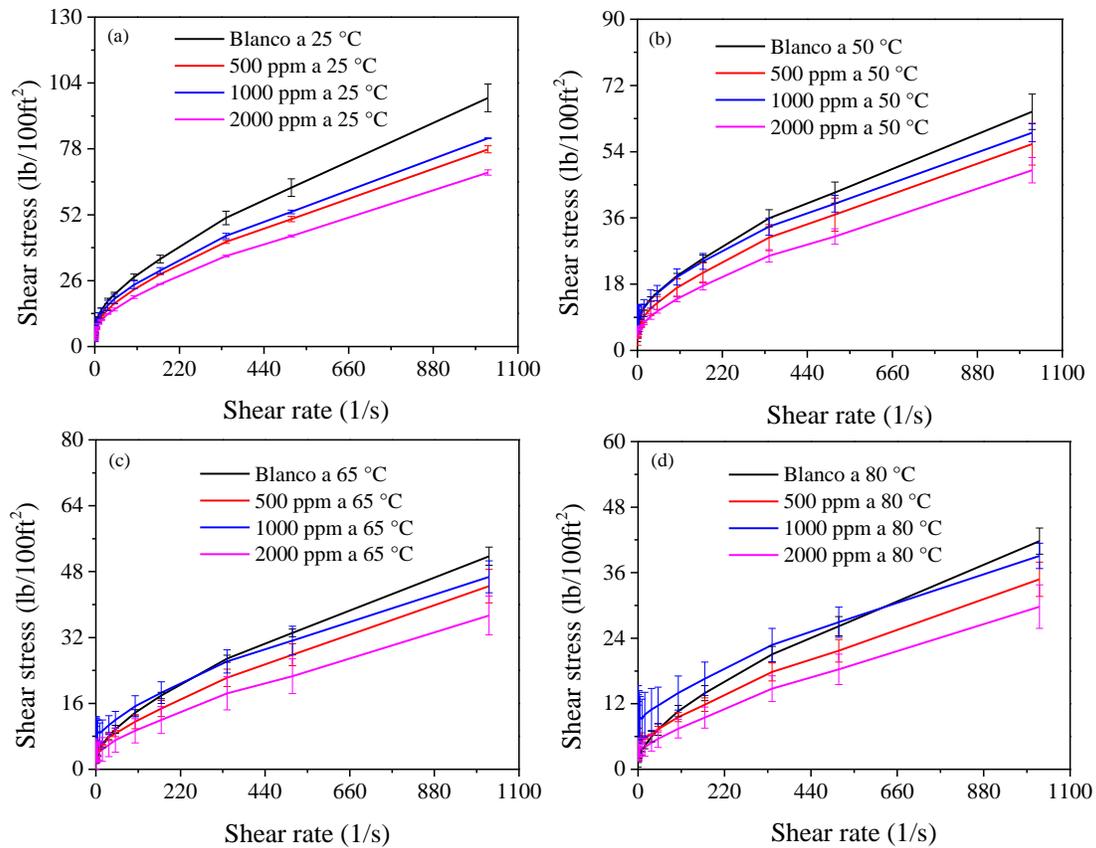
$$\tau = \tau_0 + k\gamma^n \quad (10)$$

Donde τ es el estrés cortante (Pa), τ_0 es la tensión de rendimiento (Pa), k es el índice de consistencia ($\text{Pa}\cdot\text{s}^1$), γ es la tasa de cizallamiento (s^{-1}) y n es el índice de flujo (adimensional).

Para los valores de $n < 1$, el fluido exhibe un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento, es decir, la viscosidad del fluido disminuye con el aumento de la tasa de cizallamiento. A medida que n se hace igual a 1, el comportamiento del fluido se torna siguiendo el modelo plástico de Bingham, lo que indicaría que, la presencia del nanomaterial estaría modificando el comportamiento reológico.

Figura 23

Comportamiento reológico del lodo de perforación con NWs de cobre. a) 25 °C. b) 50 °C. c) 65 °C. d) 80 °C.



Por otro lado, siguiendo las sugerencias de la práctica recomendada API 13B1(American petroleum institute, 1997), práctica recomendada para las pruebas de campo de fluidos de perforación a base de agua, se calculó la viscosidad plástica, viscosidad aparente y el punto de cedenencia. A continuación, en la **Figura 24** se observan los resultados obtenidos.

Tabla 8

Regresión no lineal del comportamiento reológico de los lodos de perforación utilizando el modelo matemático Herschel-Bulkley como modelo reológico.

		Temperatura							
		(°C)							
[C] NWs (ppm)	25				50				
	τ_0	k	n	χ^2	τ_0	k	n	χ^2	
0	6,740	1,050	0,642	1,432	4,750	1,110	0,573	1,053	
500	4,397	1,144	0,598	1,311	3,929	0,838	0,594	0,386	
1.000	5,568	1,134	0,605	1,560	7,745	0,640	0,632	0,156	
2.000	4,273	0,861	0,620	1,135	4,997	0,349	0,696	0,166	

		Temperatura							
		(°C)							
[C] NWs (ppm)	65				80				
	τ_0	k	n	χ^2	τ_0	k	n	χ^2	
0	2,335	0,584	0,639	0,796	1,984	0,369	0,674	0,061	
500	4,077	0,252	0,732	0,100	5,468	0,078	0,856	0,268	
1.000	8,466	0,203	0,757	0,368	8,948	0,152	0,764	0,316	
2.000	3,713	0,150	0,781	0,110	3,143	0,109	0,792	0,113	

5.3.1.1 Viscosidad plástica. En la **Figura 24a** se muestran los valores de la viscosidad plástica de los lodos de perforación evaluados. En ella se observa que, a medida que aumenta la temperatura, el valor de la viscosidad plástica disminuye de manera notoria. En cambio, al aumentar la concentración de NWs de cobre, la disminución no es tan notoria.

Una disminución de la viscosidad plástica indica que el lodo de perforación es capaz de realizar la perforación de manera rápida, en este caso, sin reducir la carga sólida del lodo de perforación, carga importante debido a que es un múltiplo de la densidad y permeabilidad del lodo de perforación, propiedades importantes en la operación. Cabe destacar que la disminución debida

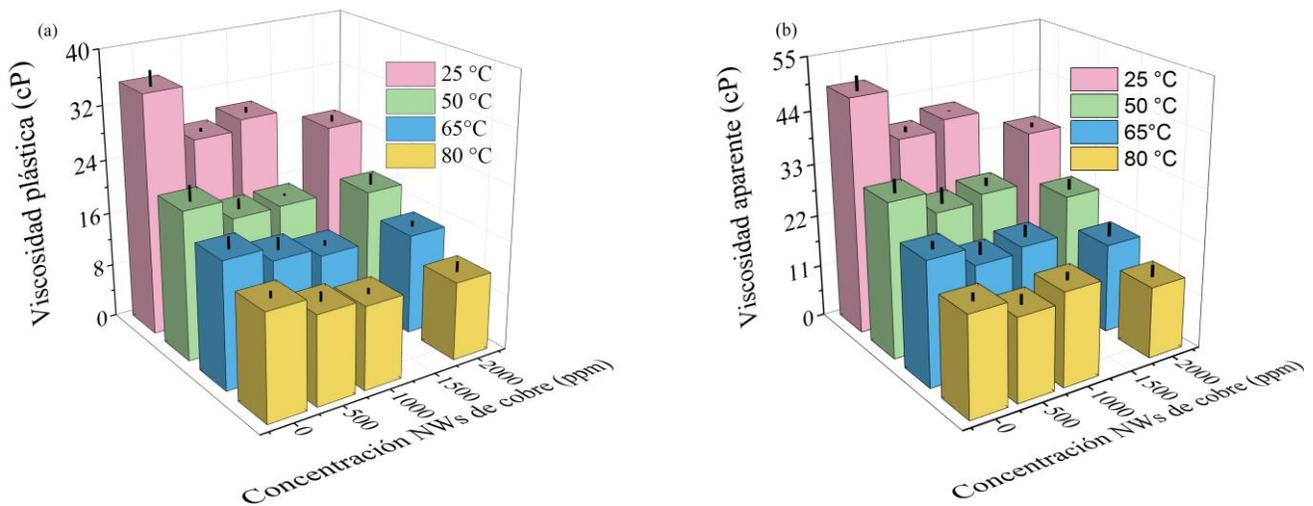
a la temperatura es menor en el caso del fluido con NWs de cobre que en el lodo de perforación sin nanomaterial.

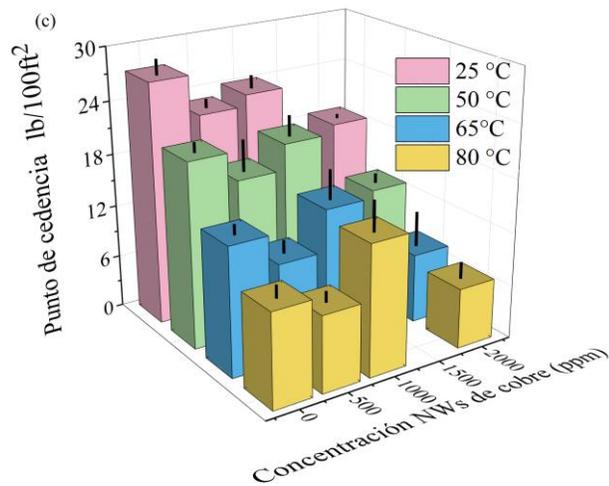
Para determinar si las diferencias observadas de los resultados en la viscosidad plástica son significativas y demostrar que no se deben a errores sistemáticos y humanos, se realizó un análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo. Este análisis se realizó en el software Microsoft Excel 2016 con una significancia de 0,05. Los resultados del ANOVA se resumen en la

Tabla S5.

Figura 24

Valores obtenidos según la práctica recomendada. a) Viscosidad plástica. b) Viscosidad aparente y c) Punto de cedencia.





El análisis de varianza ANOVA para la viscosidad plástica sugiere que:

- La adición de NWS de Cu en el lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual de la viscosidad plástica, arrojando un F_{obtenido} de 19,73, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 3,24. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $1,26 \times 10^{-5}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre agregar o no NWS de Cu al lodo de perforación es correcta.
- La variación en la temperatura del lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual de la viscosidad plástica, arrojando un F_{obtenido} de 191,87, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 3,24. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $9,44 \times 10^{-13}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre temperaturas en las propiedades del lodo de perforación es correcta.

- Finalmente, el análisis de varianza permite analizar la interacción entre las variables. Para este caso, la interacción de las dos variables no se ve reflejada significativamente, arrojando un F_{obtenido} de 2,48, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 2,54. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,054, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una interacción entre las variables es incorrecta.

5.3.1.2 Viscosidad aparente. En la **Figura 24b** se observa los valores de la viscosidad aparente de los lodos de perforación evaluados. En ella se observa que, a medida que aumenta la temperatura, el valor de la viscosidad plástica disminuye de manera notoria. En cambio, al aumentar la concentración de NWs de cobre, la disminución no es tan notoria. Nuevamente, hay que destacar que la disminución debida a la temperatura es menor en el caso del fluido con NWs de cobre que en el lodo de perforación sin nanomaterial.

Nuevamente, para determinar si las diferencias observadas de los resultados en la viscosidad aparente son significativas y demostrar que no se deben a errores sistemáticos y humanos, se realizó un análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo. Este análisis se realizó en el software Microsoft Excel 2016 con una significancia de 0,05. Los resultados del ANOVA se resumen en la **Tabla S6**.

El análisis de varianza ANOVA para la viscosidad aparente sugiere que:

- La adición de NWs de Cu en el lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual de la viscosidad aparente, arrojando un F_{obtenido} de 25,95, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 3,24. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de

$2,19 \times 10^{-6}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre agregar o no NWs de Cu al lodo de perforación es correcta.

- La variación en la temperatura del lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual de la viscosidad aparente, arrojando un F_{obtenido} de 174,25, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 3,24. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $1,99 \times 10^{-12}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre temperaturas en las propiedades del lodo de perforación es correcta.
- Finalmente, la interacción de las dos variables se ve reflejada significativamente, arrojando un F_{obtenido} de 2,65, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 2,54. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,043, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una interacción entre las variables observadas es correcta.

5.3.1.3 Punto de cedencia. En la **Figura 24c** se observa los valores del punto de cedencia de los lodos de perforación evaluados. En ella se observa que, a medida que aumenta la temperatura, el valor del punto de cedencia disminuye de manera notoria. En cambio, al aumentar la concentración de NWs de cobre, la disminución no es tan notoria.

El punto de cedencia es una medida de la resistencia al flujo del fluido creada por las fuerzas electroquímicas dentro de este. Estas fuerzas electroquímicas se deben a las cargas eléctricas en la superficie de las partículas reactivas. Por lo general, el aumento del valor del punto

de cedencia hace que los recortes de perforación se transporten y lleven rápidamente hacia la superficie. El punto de cedencia debe ser lo suficientemente alto como para transportar los recortes fuera del pozo, pero no tan grande como para crear una presión excesiva en la bomba al iniciar el flujo de lodo.

Una vez más, para determinar si las diferencias observadas de los resultados del punto de cedencia son significativas y demostrar que no se deben a errores sistemáticos y humanos, se realizó un análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo. Este análisis se realizó en el software Microsoft Excel 2016 con una significancia de 0,05. Los resultados del ANOVA se resumen en la **Tabla S7**.

El análisis de varianza ANOVA para el punto de cedencia sugiere que:

- La adición de NWs de Cu en el lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del punto de cedencia, arrojando un F_{obtenido} de 17,74, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 3,24. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $2,43 \times 10^{-5}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre agregar o no NWs de Cu al lodo de perforación es correcta.
- La variación en la temperatura del lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del punto de cedencia, arrojando un F_{obtenido} de 52,11, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 3,24. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $1,77 \times 10^{-8}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre temperaturas en las propiedades del lodo de perforación es correcta.

- Finalmente, la interacción de las dos variables no se ve reflejada significativamente, arrojando un F_{obtenido} de 1,23, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 2,54. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,343, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una interacción entre las variables observadas es incorrecta.

5.3.2 Tixotropía

5.3.2.1 Tixotropía estática. Los lodos de perforación son fluidos tixotrópicos, es decir, forman estructuras gelificadas cuando están en reposo que, luego de ser sometidos a cizalladura, comienzan a perder su estructura en gel, lo que genera que el fluido empiece nuevamente a fluir. Como prueba tixotrópica estática se realizó el esfuerzo en gel. Esta prueba consiste en medir el esfuerzo que se necesita para empezar a fluir un líquido luego de un tiempo de reposo. En este trabajo, el lodo de perforación se dejó en reposo durante 10 s, 10 y 30 min. A continuación, en la **Figura 25** se muestran los resultados obtenidos para los esfuerzos en gel.

5.3.2.1.1 Esfuerzo en gel a 10 s. En la **Figura 25a** se observa los valores del esfuerzo en gel de los lodos de perforación evaluados. En ella se observa que, a medida que aumenta la temperatura, el valor del esfuerzo en gel disminuye de manera notoria. Sin embargo, al aumentar la concentración de NWs de cobre, los resultados son imprecisos.

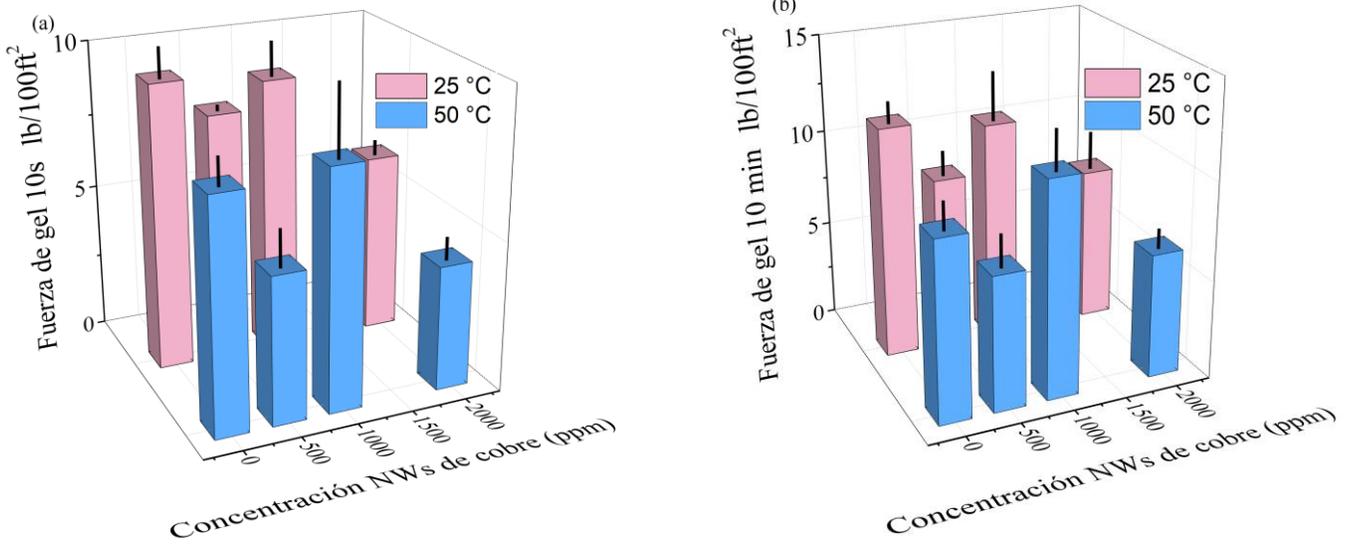
La gelificación le proporciona a un fluido un efecto “memoria” de su pasado y debe ser tomado en cuenta si se deja reposar un fluido por un tiempo determinado. Antes de que se pueda

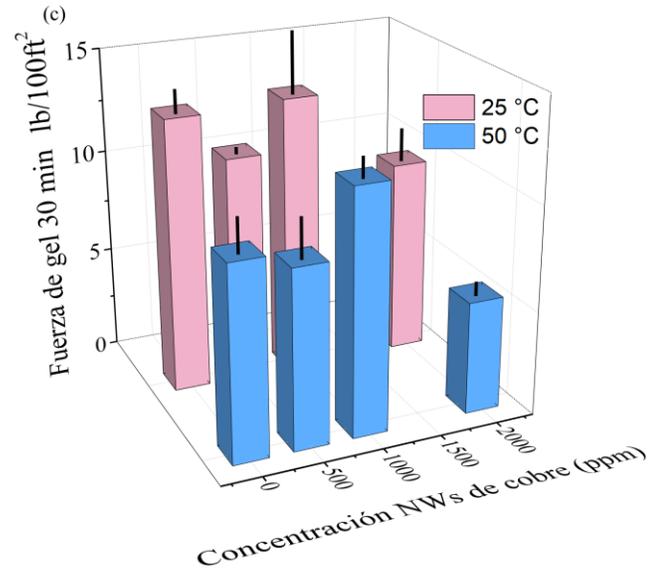
medir un esfuerzo de corte en el equilibrio, debe transcurrir un tiempo, tiempo que dependerá de las fuerzas intermoleculares presentes.

Para determinar si las diferencias observadas de los resultados del esfuerzo en gel son significativas y demostrar que no se deben a errores sistemáticos y humanos, se realizó un análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo. Este análisis se realizó en el software Microsoft Excel 2016 con una significancia de 0,05. Los resultados del ANOVA se resumen en la **Tabla S8**. El análisis de varianza ANOVA para el esfuerzo en gel 10 s sugiere que:

Figura 25

Esfuerzos en gel de lodo de perforación utilizado. a) 10 s. b) 10 min y c) 30 min.





- La adición de NWs de Cu en el lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del esfuerzo en gel, arrojando un F_{obtenido} de 11,61, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 4,07. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $2,7 \times 10^{-3}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre agregar o no NWs de Cu al lodo de perforación es correcta.
- La variación en la temperatura del lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del esfuerzo en gel, arrojando un F_{obtenido} de 14,95, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 5,32. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $4,8 \times 10^{-3}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre temperaturas en las propiedades del lodo de perforación es correcta.
- Finalmente, la interacción de las dos variables no se ve reflejada significativamente, arrojando un F_{obtenido} de 0,724, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 4,07. Para este caso, la prueba

exacta produce un valor de probabilidad de 0,565, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una interacción entre las variables observadas es incorrecta.

5.3.2.1.2 Esfuerzo en gel 10 min. En la **Figura 25b** se observa los valores del esfuerzo en gel de los lodos de perforación evaluados. En ella se observa que, a medida que aumenta la temperatura, el valor del esfuerzo en gel disminuye de manera notoria. Sin embargo, al aumentar la concentración de NWs de cobre, los resultados son imprecisos.

Nuevamente, se realizó un análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo. Este análisis se realizó en el software Microsoft Excel 2016 con una significancia de 0,05. Los resultados del ANOVA se resumen en la **Tabla S9**. El análisis de varianza ANOVA para el esfuerzo en gel 10 min sugiere que:

- La adición de NWs de Cu en el lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del esfuerzo en gel, arrojando un F_{obtenido} de 9,43, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 4,07. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $5,3 \times 10^{-3}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre agregar o no NWs de Cu al lodo de perforación es correcta.
- La variación en la temperatura del lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del esfuerzo en gel, arrojando un F_{obtenido} de 7,61, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 5,32. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $2,47 \times 10^{-2}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis

de que existe una diferencia entre temperaturas en las propiedades del lodo de perforación es correcta.

- Finalmente, la interacción de las dos variables no se ve reflejada significativamente, arrojando un F_{obtenido} de 1,13, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 4,07. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,394, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una interacción entre las variables observadas es incorrecta.

5.3.2.1.3 Esfuerzo en gel 30 min. En la **Figura 25c** se observa los valores del esfuerzo en gel de los lodos de perforación evaluados. En ella se observa que, a medida que aumenta la temperatura, el valor del esfuerzo en gel disminuye de manera notoria. Sin embargo, al aumentar la concentración de NWs de cobre, los resultados son imprecisos.

De nuevo, se realizó un análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo. Este análisis se realizó en el software Microsoft Excel 2016 con una significancia de 0,05. Los resultados del ANOVA se resumen en la **Tabla S10**. El análisis de varianza ANOVA para el esfuerzo en gel 30 min sugiere que:

- La adición de NWs de Cu en el lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del esfuerzo en gel, arrojando un F_{obtenido} de 10,29, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 4,07. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $4,03 \times 10^{-3}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre agregar o no NWs de Cu al lodo de perforación es correcta.

- La variación en la temperatura del lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del esfuerzo en gel, arrojando un F_{obtenido} de 16,63, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 5,32. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $3,5 \times 10^{-3}$, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre temperaturas en las propiedades del lodo de perforación es correcta.
- Finalmente, la interacción de las dos variables no se ve reflejada significativamente, arrojando un F_{obtenido} de 0,602, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 4,07. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,632, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una interacción entre las variables observadas es incorrecta.

En la industria del oil & gas, la resistencia de gel específica de un fluido de perforación se describe como:

- **Geles planos.** Este es el caso en que el esfuerzo en gel a los 10 s y a los 10 min para el lodo de perforación poseen los mismos valores. Los geles planos indican que el fluido podrá seguir siendo bombeado si se deja estacionario en el pozo. Sin embargo, si el valor del esfuerzo en gel es demasiado bajo, puede ocurrir un asentamiento de barita o una deposición sólida.
- **Geles Progresivos.** Este es el caso en que el esfuerzo de gel a 10 s y a 10 min de un lodo de perforación tienen valores diferentes. Generalmente, el valor correspondiente al esfuerzo de gel de 10 min es mayor que el valor de esfuerzo de gel a 10 s. Esto indica que la gelificación del lodo

está ganando resistencia rápidamente con el tiempo, lo que en general es una característica indeseable de un lodo, ya que el lodo de perforación puede requerir presiones de bombeo excesivas para volver a la circulación.

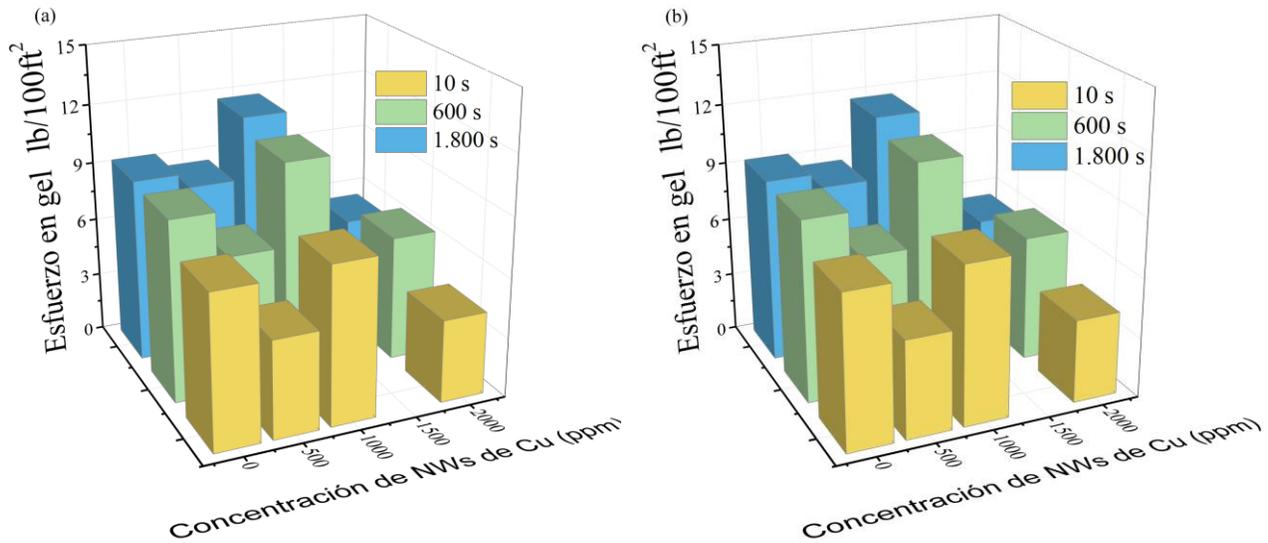
Debido a lo expuesto anteriormente, se hace necesario estudiar cómo evoluciona el esfuerzo en gel a medida que el tiempo de reposo aumenta, para este caso, a los 10 s, 10 y 30 min.

A continuación, en la **Figura 26** se muestran los resultados obtenidos.

En la **Figura 26a - b** se muestran los resultados de la evolución del esfuerzo en gel en función del tiempo de reposo. En ella se observa que los esfuerzos no varían de manera significativa al realizar un aumento de temperatura, pero si aumentan significativamente en función del tiempo de reposo. Para confirmar los resultados, se realizó un análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo. Este análisis se realizó en el software Microsoft Excel 2016 con una significancia de 0,05. Los resultados del ANOVA se resumen en la **Tabla S11** y **Tabla S12**.

Figura 26

Evolución de los esfuerzos en gel según el tiempo de reposo. a) 25 °C y b) 50 °C.



El análisis de varianza ANOVA para el esfuerzo en gel en función del tiempo sugiere que:

- La adición de NWs de Cu en el lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del esfuerzo en gel en función del tiempo de reposo, arrojando un F_{obtenido} de 11,08 para 25 °C y 16,31 a 50 °C, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 3,49. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $8,9 \times 10^{-4}$ para 25°C y de $1,5 \times 10^{-4}$ a 50 °C, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre agregar o no NWs de Cu al lodo de perforación es correcta.
- La variación en el tiempo de reposo del lodo de perforación se ve reflejado significativamente en un aumento gradual del esfuerzo en gel, arrojando un F_{obtenido} de 12,18 para 25 °C y 7,30 a 50 °C, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 3,89. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de $1,2 \times 10^{-3}$ para 25°C y de $8,4 \times 10^{-3}$ a 50 °C, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre el tiempo de reposo en el esfuerzo en gel del lodo de perforación es correcta.

- Finalmente, la interacción de las dos variables no se ve reflejada significativamente, arrojando un F_{obtenido} de 0,215 para 25 °C y 1,28 a 50 °C, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 2,99. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,965 para 25°C y de 0,334 a 50 °C, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una interacción entre las variables observadas es incorrecta.

Los resultados del análisis de varianza sugieren que el esfuerzo en gel del lodo de perforación sufre un incremento gradual. Eso se debe a un mayor tiempo de reposo del fluido, lo que indica que el esfuerzo en gel del lodo de perforación se comporta de manera progresiva. Sin embargo, la adición de NWs de Cu no modifica este comportamiento del gel, a pesar de generar una disminución de un 40% aproximadamente.

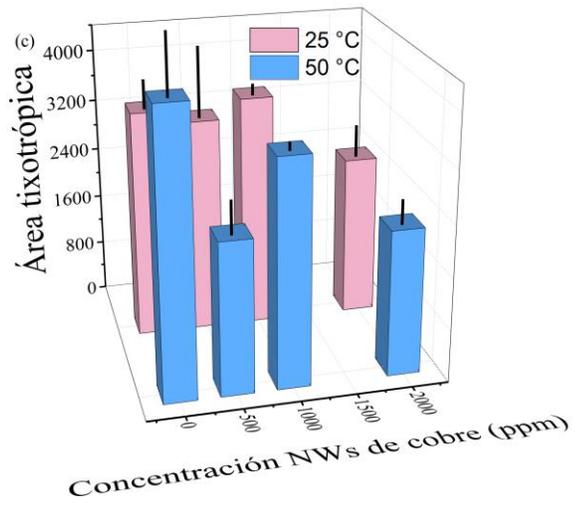
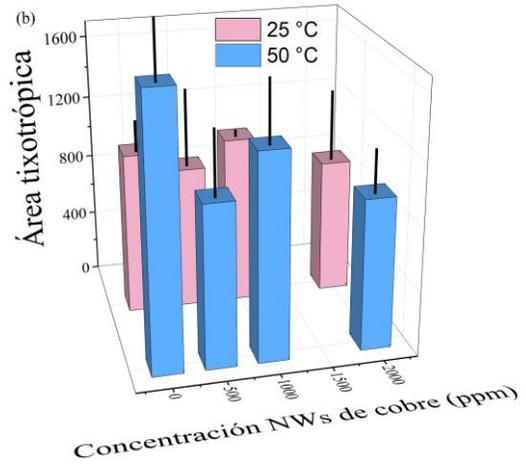
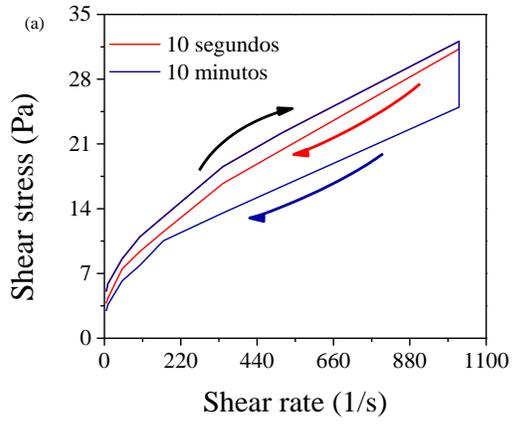
De manera general, el esfuerzo en gel disminuye en gran manera al aumentar la temperatura debido al efecto energético que este aporta al sistema del lodo de perforación, causando que el desplazamiento relativo de las capas del fluido se mueva minimizando el rozamiento existente entre ellas, lo que se ve reflejado en una disminución en su viscosidad y, por ende, en su esfuerzo para desestabilizar el gel formado. Por otro lado, el efecto de los NWs de cobre es similar al efecto causado por la temperatura. Sin embargo, este no se debe por la adición de energía al sistema, sino porque gracias a la morfología del nanomaterial, permite una interconexión entre las placas paralelas adyacentes en el fluido, lo que, en cierta forma, genera que todo el fluido tienda a moverse de manera uniforme.

5.3.2.2 Tixotropía dinámica. Los ciclos de histéresis también pueden utilizarse para estudiar las propiedades reológicas de los fluidos tixotrópicos. El estudio consiste en realizar mediciones del área tixotrópica S_t , es decir, la diferencia entre el comportamiento reológico ascendente, S_a , y el comportamiento reológico descendente, S_d , luego de someter al lodo de perforación a un esfuerzo cortante durante un tiempo determinado. A continuación, en la **Figura 27** se muestran los resultados para los ciclos de histéresis de 10 s y 10 min.

En la **Figura 27a** se observa el ciclo completo de un lodo de perforación utilizado. En ella se observa el ciclo ascendente del esfuerzo que se aplica al fluido (Curva negra). Este ciclo corresponde a una media inicial del comportamiento reológico del fluido y compete al valor estándar (S_a) que se tomará como referencia para el cálculo de las áreas tixotrópicas (S_t). Posteriormente, se muestran las curvas descendentes (Curva roja y azul) luego de 10 s y 10 min de una cizalladura constante a 1.022 s^{-1} . Este segundo ciclo corresponde a la medida final del comportamiento reológico del fluido (S_d).

Figura 27

Ciclos de histéresis de los lodos de perforación a 25°C y 50 °C. a) Diagrama del ciclo de histéresis. b) Resultados para el ciclo de histéresis de 10 s y c) Resultados para el ciclo de histéresis de 10 min.



5.3.2.2.1 Histéresis a los 10 s. En la **Figura 27b** se muestra el valor de las áreas tixotrópicas calculadas luego de mantener un esfuerzo constante al fluido durante 10 s. En ella se observa una tendencia similar a los resultados expuestos en los incisos anteriores en función de la concentración de NWs de Cu. También, se observa que las áreas no varían de manera notoria al aumentar la temperatura ni la concentración de NWs. Para confirmar los resultados, se realizó un análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo. Este análisis se realizó en el software Microsoft Excel 2016 con una significancia de 0,05. Los resultados del ANOVA se resumen en la **Tabla S13**.

El análisis de varianza ANOVA para el ciclo de histéresis de 10 s sugiere que:

- La adición de NWs de Cu en el lodo de perforación no se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del S_t , arrojando un F_{obtenido} de 1,35, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 4,07. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,327, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre agregar o no NWs de Cu al lodo de perforación es incorrecta.
- La variación en la temperatura del lodo de perforación no se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del S_T , arrojando un F_{obtenido} de 1,72, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 5,32. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,227 para, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre la variación de la temperatura en el lodo de perforación es incorrecta.
- Finalmente, la interacción de las dos variables no se ve reflejada significativamente en un cambio en la S_t , arrojando un F_{obtenido} de 0,190, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 4,07. Para

este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,903, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una interacción entre las variables observadas es incorrecta.

5.3.2.2.2 Histéresis a los 10 min. En la **Figura 27c** se muestra el valor de las áreas tixotrópicas calculadas luego de mantener un esfuerzo constante al fluido durante 10 min. Se observa que las áreas no varían notoriamente al aumentar la temperatura ni la concentración de NWs. Para confirmar los resultados, se realizó un análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo. Este análisis se realizó en el software Microsoft Excel 2016 con una significancia de 0,05. Los resultados del ANOVA se resumen en la **Tabla S14**.

El análisis de varianza ANOVA para el ciclo de histéresis de 10 s sugiere que:

- La adición de NWs de Cu en el lodo de perforación se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del S_t , arrojando un F_{obtenido} de 5,83, siendo este valor mayor al $F_{\text{crítico}}$ de 4,07. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,002, siendo este valor menor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre agregar o no NWs de Cu al lodo de perforación es correcta.
- La variación en la temperatura del lodo de perforación no se ve reflejado significativamente en una disminución gradual del S_T , arrojando un F_{obtenido} de 0,21, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 5,32. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,660 para, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una diferencia entre la variación de la temperatura en el lodo de perforación es incorrecta.

- Finalmente, la interacción de las dos variables no se ve reflejada significativamente en un cambio en la S_t , arrojando un F_{obtenido} de 1,27, siendo este valor menor al $F_{\text{crítico}}$ de 4,07. Para este caso, la prueba exacta produce un valor de probabilidad de 0,350, siendo este valor mayor que el nivel de significancia (0,05). Por lo tanto, la hipótesis de que existe una interacción entre las variables observadas es incorrecta.

La adición de los NWs de cobre genera que el lodo de perforación resista al adelgazamiento por cizalladura constante. Esta resistencia se ve reflejada en que, en un bombeo constante del lodo de perforación, el fluido que posee NWs de cobre mantendrá por un mayor tiempo sus propiedades iniciales al compararse con un lodo de perforación sin carga de NWs de cobre.

5.4 Efecto de los NWs de Cu en la pérdida de fluido de los lodos de perforación

La pérdida de filtrado es una prueba fundamental a la hora de escoger o formular un lodo de perforación. La pérdida de fluido al interior de la formación genera efectos perjudiciales a la zona perforada, incluso, llegando a generar daños irreparables a la formación. A continuación, en la **Figura 28** se muestra el equipo utilizado para el desarrollo de la prueba.

Figura 28

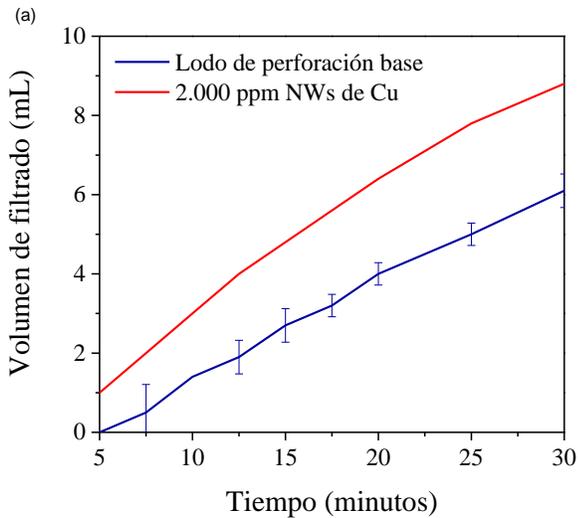
Filtro prensa utilizada para la prueba de filtrado API Baja presión y baja temperatura



A continuación, en la **Figura 29**, se muestran los resultados obtenidos para la prueba de filtración API. En la **Figura 29a** se observa que el lodo de perforación base utilizado está entre ciertos estándares que se deben cumplir por reglamentación del American Petroleum Institute. En la práctica recomendada 13B se especifica que un lodo de perforación debe tener una pérdida de filtrado API no mayor a 13,5 mL /30 min. Para el lodo de perforación base, se obtuvo una pérdida de filtrado de 6,1 mL con una variación de 0,424 mL entre muestras. Para el lodo de perforación que tenía 2.000 ppm del nanomaterial, se obtuvo una pérdida de filtrado de 8,8 mL, lo que indicaría un aumento de un 44% en el volumen de filtrado.

Figura 29

Resultados prueba de filtración API. a) Volumen de filtrado recolectado en la prueba de filtrado y b) Torta formada en la prueba de filtración API



Según la ley de Darcy, ley que explica las características del movimiento del agua a través de un medio poroso, el aumento en el volumen de filtrado se debe a una modificación de la permeabilidad de la torta formada por el lodo de perforación. Ya sea por un aumento de la porosidad de esta, o por la disminución de la viscosidad del fluido que pasa por el medio poroso.

6. Análisis de resultados

6.1 Síntesis del nanomaterial

6.1.1 Comparación de costos de los reactivos.

El costo de los reactivos utilizados en la síntesis del nanomaterial fueron los siguientes:

En la **Tabla 9** se observa que el precursor que aporta el costo de los reactivos es el NaOH. A pesar de reutilizar la solución de hidróxido de sodio, el consumo de este reactivo sigue siendo elevado.

Tabla 9

Costos de producción de 1,0 g de NWs de cobre

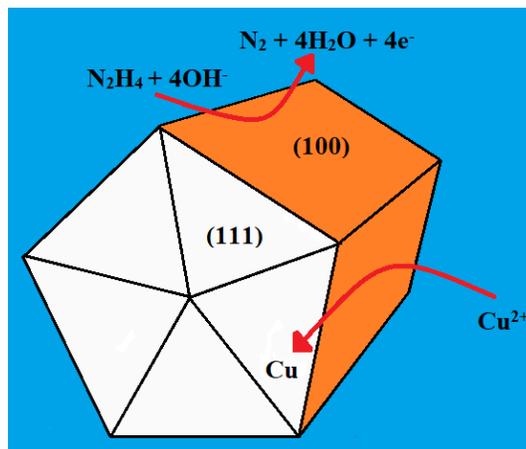
Reactivo	Síntesis sin reciclar	Precio (COP)	Síntesis reciclada	Precio (COP)
NaOH	900 g	80.100(86,67%)	480 g	42.720 (86,67%)
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	3,8 g	3.000 (6,09 %)	3,8 g	3.000 (6,09 %)
EDA	6,8 mL	2.600 (5,27 %)	6,8 mL	2.600 (5,27 %)
N ₂ H ₄ ·H ₂ O 60 %	1,209 mL	970 (1,97 %)	1,209 mL	970 (1,97 %)
Costo total		86.670 (100 %)		49.290 (100 %)

6.1.2 Mecanismos de reacción.

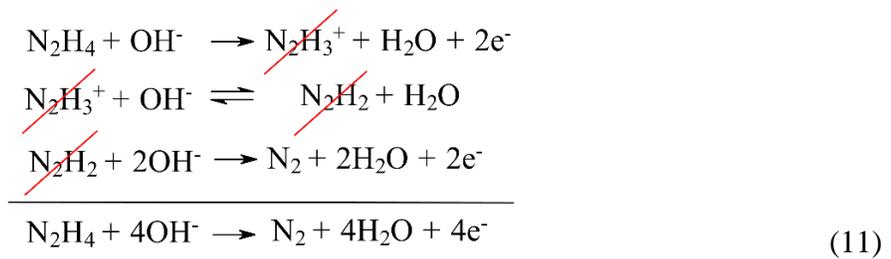
La síntesis de los NWs de Cu se basa en una oxido reducción de sales de cobre, utilizando hidrazina como agente reductor. A continuación, en la **Figura 30** se detalla las dos sub - reacciones principales que suceden en el medio acuoso.

Figura 30

Reacción de óxido reducción en fase acuosa para la síntesis del nanomaterial



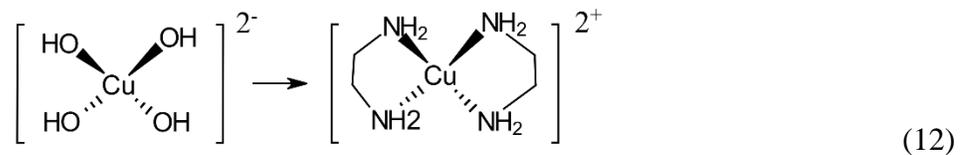
La hidrazina es un agente oxidante efectivo para la reducción de metales como la plata y el cobre. Una reducción óptima de estos metales se lleva a cabo en soluciones acuosas con un pH mayor a 11. La oxidación de la molécula de hidrazina empieza con la eliminación de un protón por medio de ion hidroxilo para la formación de una molécula de agua y la liberación de dos electrones al medio. La especie intermediaria $N_2H_3^+$ reacciona rápidamente con los iones hidroxilos del medio para formar un intermediario inestable conocido como diimida. Esta, a su vez, genera una mezcla de sus isómeros *cis* y *trans*. La diimida se descompone fácilmente, incluso a bajas temperaturas, dando como producto de su descomposición nitrógeno, agua y libera dos electrones al medio (**Ecuación 11**, Karp & Meites, 1962).



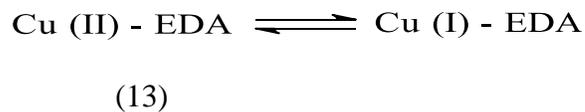
La etapa lenta para la oxidación de la hidrazina es la formación de la especie intermediaria $N_2H_3^+$, que, luego de su formación, reacciona rápidamente formando la diimida en solución acuosa. Los electrones liberados al medio sirven para reducir los iones de cobre, o de cualquier metal en general, que están presentes en solución.

Para la reducción de cobre, es necesario un pH superior a 11. Esto se debe a que la formación de los complejos cuprato con los hidroxilos son esenciales. Un pH inferior a 11 favorece la formación de hidróxido de cobre (pH 8,67) y de óxido de cobre (pH 7.64) que, en solución acuosa, precipitan.

Una vez formado el complejo cuprato, en presencia de alquilaminas, ocurre un reemplazo de los agentes quelantes OH^- por los grupos nitrogenados de las alquilaminas (complejo $\text{Cu}(\text{EDA})_2^{2+}$). Este nuevo complejo torna blanco el color de la solución acuosa. Una vez formado el complejo $\text{Cu}(\text{EDA})_2^{2+}$, inicia la preparación para la reducción de los iones de cobre (**Ecuación 12**).



En el proceso de reducción, se ha detectado la presencia de un intermedio de Cu(I) en un sistema acuoso, lo que evidencia que la reducción de Cu(II)-Cu(0) no es un proceso de un solo paso como se había pensado antiguamente (Zhang et al., 2020). La transición Cu(II)-Cu(I) en la solución acuosa es reversible como se ve a continuación (**Ecuación 13**):



La presencia del complejo Cu(I)-EDA inicia el proceso de reducción a cobre metálico, esta vez, mediada por el agente reductor utilizado.

6.2 Reología de la dispersión

El lodo de perforación que poseía carga del nanomaterial presentó una disminución en su viscosidad plástica de aproximadamente un 29% para el lodo de 2.000 ppm en comparación con

el lodo blanco. Para la viscosidad aparente, hubo una reducción de 14% para el lodo de 2.000 ppm. Esta reducción indica que el fluido modificado tiende a fluir de mejor manera, generando un menor rozamiento entre las capas adyacentes de su estructura al ser sometido a tensiones cortantes. Así mismo, indica que la interacción entre los NWs de Cobre y los componentes del lodo genera un efecto negativo en las propiedades reológicas de este.

La bentonita se usa comúnmente en lodos de perforación porque actúa como un aditivo viscosificante y controlador de filtrado. Este aditivo se comporta como un sistema coloidal en medio acuoso. Una característica de los sistemas coloidales acuosos es que las partículas se mantienen en suspensión indefinidamente por el bombardeo de las moléculas de agua, fenómeno conocido como movimiento browniano. Otra propiedad de los sistemas coloidales de arcilla es que sus propiedades, como la viscosidad y la velocidad de sedimentación, están controladas por los fenómenos superficiales y el hinchamiento.

El hinchamiento de las arcillas es un proceso causado por el intercambio iónico, en el cual el agua es atraída a los planos estructurales de la arcilla, aumentando así su volumen. Este hinchamiento es el mecanismo utilizado por la bentonita para actuar como un aditivo efectivo en el lodo de perforación. Por ello, es la propiedad principal que está alterando el nanomaterial, por lo que es de suponer que los NWs de cobre actúan como un inhibidor de hinchamiento, regulando así las interacciones intermoleculares del fluido. Esta acción se conoce como desfloculación, y los aditivos que provocan este fenómeno se denominan defloculantes o diluyentes en la industria de los lodos de perforación.

El mecanismo de los diluyentes se debe a fenómenos de adsorción con los metales como el aluminio, el magnesio y el hierro, cuyos átomos están expuestos en los bordes de las arcillas.

Esta adsorción altera la capacidad de intercambio iónico, y no hay un aumento de las dimensiones interlaminares. Esta reforma estructural conduce a modificaciones en la estructura en gel del sistema coloidal, porque las diferentes interacciones, vínculos y orientaciones del sistema se modifican y conducen a una orientación diferente de las partículas. Por ejemplo, existe una modificación en la orientación en el enlace cruzado entre placas paralelas (a menudo llamado casa de naipes), a través de interacciones electrostáticas. También, la alineación entre los bordes, debido a la modificación en el potencial de repulsión entre las superficies basales.

7. Conclusiones

Se sintetizaron nanohilos de cobre mediante reducción de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ utilizando hidrazina como agente reductor. Adicionalmente, se desarrolló una metodología que permite la reutilización de la solución de hidróxido de sodio. Así mismo, el método de limpieza ejecutado permitió obtener el nanomaterial con un alto nivel de limpieza.

Se redujo las propiedades reológicas (YP, VA y VP) del lodo de perforación bentónico al adicionar nanohilos de cobre. Esta reducción es estadísticamente significativa y se debe al efecto diluyente que le otorga el nanomaterial al fluido.

El lodo de perforación que poseía carga de nanomaterial expuso una disminución del esfuerzo en gel luego de 10 s, 10 min y 30 min de reposo. Esta disminución indica que la estructura en gel formada por el fluido es menos estable que la que se genera sin el nanomaterial, generando que sea más fácil el retornar el proceso de perforación luego de ser detenido. Adicionalmente,

también se determinó que el fluido tiende a formar geles progresivos, siendo una desventaja en la hora de operación, ya que a medida que el fluido esté más tiempo en reposo, será más difícil reanudar su circulación.

Se evidenció que el lodo de perforación que poseía nanomaterial tiende significativamente a mantener sus propiedades reológicas mientras está en un esfuerzo cortante continuo. Esta resistencia a perder sus propiedades reológicas indica que el sistema coloidal que se forma es más estable en sus propiedades fisicoquímicas en comparación con el sistema que no posee nanomaterial.

Se evidenció un aumento del 44% en el volumen de filtrado en el lodo de perforación que poseía nanohilos de cobre como aditivo. Este resultado se debe principalmente al efecto de inhibidor de hinchamiento de arcillas que otorga los nanohilos de cobre al fluido.

8. Recomendaciones

Se sugiere realizar una cuantificación de los precursores de la síntesis del nanomaterial luego de cada síntesis reciclada, esto para procurar mantener siempre las mismas concentraciones de reactivos en la solución.

Así mismo, se sugiere utilizar otro tipo de lodo de perforación que no esté constituido por arcillas. Por ejemplo, lodos a base de carbonatos para zonas depletadas o lodos a base de aceite.

Referencias bibliográficas

Abdo Saleh, T. (2018). *Nanotechnology in Oil and Gas Industries. Principles and Applications*.

Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60630-9>

Aftab, A., Ismail, A. R., & Ibupoto, Z. H. (2017). Enhancing the rheological properties and shale inhibition behavior of water-based mud using nanosilica, multi-walled carbon nanotube, and graphene nanoplatelet. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(2), 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.05.004>

Altmann, J. (2006). *Military Nanotechnology: Potential applications and preventive arms control*. Taylor & Francis Group.

American petroleum institute. (1997). *Práctica Recomendada Procedimiento Estándar para las Pruebas de Campo con Fluidos de Perforación de Base Agua (Segunda)*.

Ashby, M. F., Ferreira, P. J., & Schodek, D. L. (2009). *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects* (Butterworth-Heinemann, 2009).

Bayat, A. E., Jalalat Moghanloo, P., Piroozian, A., & Rafati, R. (2018). Experimental investigation of rheological and filtration properties of water-based drilling fluids in presence of various nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 256-263. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.001>

Biesinger, M. C. (2017). Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra: Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis*, 49(13), 1325-1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>

- Booker, R. D., & Boysen, E. (2011). *Nanotechnology For Dummies*. John Wiley & Sons.
- Caenn, R., Darley, H. C. H., & Gray, G. R. (2017). *Composition and properties of drilling and completion fluids* (Seventh edition). Gulf Professional Publishing, an imprint of Elsevier.
- Chang, Y., Lye, M. L., & Zeng, H. C. (2005). Large-Scale Synthesis of High-Quality Ultralong Copper Nanowires. *Langmuir*, 21(9), 3746-3748. <https://doi.org/10.1021/la050220w>
- Choi, H., & Park, S.-H. (2004). Seedless Growth of Free-Standing Copper Nanowires by Chemical Vapor Deposition. *Journal of the American Chemical Society*, 126(20), 6248-6249. <https://doi.org/10.1021/ja049217+>
- Darley, H. C. H., Gray, G. R., & Gray, G. R. (1988a). *Composition and properties of drilling and completion fluids* (5th ed). Gulf Pub. Co., Book Division.
- Darley, H. C. H., Gray, G. R., & Gray, G. R. (1988b). *Composition and properties of drilling and completion fluids* (5th ed). Gulf Pub. Co., Book Division.
- Deshpande, A., & Patil, R. (2017). Applications of Nanotechnology in Oilwell Cementing. *SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference*. SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference, Manama, Kingdom of Bahrain. <https://doi.org/10.2118/183727-MS>
- Elzey, S., Baltrusaitis, J., Bian, S., & Grassian, V. H. (2011). Formation of paratacamite nanomaterials via the conversion of aged and oxidized copper nanoparticles in hydrochloric acidic media. *Journal of Materials Chemistry*, 21(9), 3162. <https://doi.org/10.1039/c0jm03705b>

- Etim, U. J., Bai, P., & Yan, Z. (2018). Nanotechnology Applications in Petroleum Refining. En T. A. Saleh (Ed.), *Nanotechnology in Oil and Gas Industries* (pp. 37-65). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-60630-9_2
- Haghshenas, S. S. P., Nemati, A., Simchi, R., & Kim, C.-U. (2019). Photocatalytic and photoluminescence properties of ZnO/graphene quasi core-shell nanoparticles. *Ceramics International*, 45(7), 8945-8961. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.226>
- Hall, L. J., Deville, J. P., Araujo, C. S., Li, S., & Rojas, O. J. (2017). Nanocellulose and Its Derivatives for High-Performance Water-Based Fluids. *SPE International Conference on Oilfield Chemistry*. SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Montgomery, Texas, USA. <https://doi.org/10.2118/184576-MS>
- Karp, Stewart., & Meites, Louis. (1962). The Voltammetric Characteristics and Mechanism of Electrooxidation of Hydrazine. *Journal of the American Chemical Society*, 84(6), 906-912. <https://doi.org/10.1021/ja00865a006>
- Kim, J., Cui, J., & Fichthorn, K. A. (2021). Solution-Phase Growth of Cu Nanowires with Aspect Ratios Greater Than 1000: Multiscale Theory. *ACS Nano*, 15(11), 18279-18288. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c07425>
- Kosynkin, D. V., Ceriotti, G., Wilson, K. C., Lomeda, J. R., Scorsone, J. T., Patel, A. D., Friedheim, J. E., & Tour, J. M. (2012). Graphene Oxide as a High-Performance Fluid-Loss-Control Additive in Water-Based Drilling Fluids. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(1), 222-227. <https://doi.org/10.1021/am2012799>

Kusanagi, K., Murata, S., Goi, Y., Sabi, M., Zinno, K., Kato, Y., Togashi, N., Matsuoka, T., &

Liang, Y. (2015). Application of Cellulose Nanofiber as Environment-Friendly Polymer for Oil Development. *SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Nusa Dua, Bali, Indonesia. <https://doi.org/10.2118/176456-MS>

Li, Y., Fan, Z., Yuan, X., Yang, H., Li, Y., & Wang, C. (2020). Dodecylamine-mediated synthesis and growth mechanism of copper nanowires with an aspect ratio of over 10000. *Materials Letters*, 274, 128029. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128029>

Liming, D. (2006). *Carbon Nanotechnology* (1st ed.). Elsevier Science.

Liu, H., Jin, X., & Ding, B. (2016). Application of nanotechnology in petroleum exploration and development. *Petroleum Exploration and Development*, 43(6), 1107-1115. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(16\)30129-X](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(16)30129-X)

Liu, H., Zhang, H., Pang, J., Ning, Y.-J., Jia, F., Yuan, W.-F., Gu, B., & Zhang, Q.-P. (2019). Superhydrophobic property of epoxy resin coating modified with octadecylamine and SiO₂ nanoparticles. *Materials Letters*, 247, 204-207. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.128>

Ma, M., Djanashvili, K., & Smith, W. A. (2015). Selective electrochemical reduction of CO₂ to CO on CuO-derived Cu nanowires. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(32), 20861-20867. <https://doi.org/10.1039/C5CP03559G>

- Maji, N. C., & Chakraborty, J. (2019). Gram-Scale Green Synthesis of Copper Nanowire Powder for Nanofluid Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, acssuschemeng.9b01814. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01814>
- Mardiansyah, D., Badloe, T., Triyana, K., Mehmood, M. Q., Raeis-Hosseini, N., Lee, Y., Sabarman, H., Kim, K., & Rho, J. (2018). Effect of temperature on the oxidation of Cu nanowires and development of an easy to produce, oxidation-resistant transparent conducting electrode using a PEDOT:PSS coating. *Scientific Reports*, 8(1), 10639. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28744-9>
- Mohideen, A. A. M., Saheed, M. S. M., & Mohamed, N. M. (2019). *Multiwalled carbon nanotubes and graphene oxide as nano-additives in water-based drilling fluid for enhanced fluid-loss-control & gel strength*. 020001. <https://doi.org/10.1063/1.5124631>
- Nam, V., & Lee, D. (2016). Copper Nanowires and Their Applications for Flexible, Transparent Conducting Films: A Review. *Nanomaterials*, 6(3), 47. <https://doi.org/10.3390/nano6030047>
- Negin, C., Ali, S., & Xie, Q. (2016). Application of nanotechnology for enhancing oil recovery – A review. *Petroleum*, 2(4), 324-333. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.10.002>
- Neuberger, N., Adidharma, H., & Fan, M. (2018a). Graphene: A review of applications in the petroleum industry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 167, 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.016>

- Neuberger, N., Adidharma, H., & Fan, M. (2018b). Graphene: A review of applications in the petroleum industry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *167*, 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.016>
- Novoselov, K. S. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, *306*(5696), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Perween, S., Beg, M., Shankar, R., Sharma, S., & Ranjan, A. (2018). Effect of zinc titanate nanoparticles on rheological and filtration properties of water based drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *170*, 844-857. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.006>
- Perween, S., Thakur, N. K., Beg, M., Sharma, S., & Ranjan, A. (2019). Enhancing the properties of water based drilling fluid using bismuth ferrite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *561*, 165-177. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.060>
- Rafati, R., Smith, S. R., Sharifi Haddad, A., Novara, R., & Hamidi, H. (2018). Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: A review of recent advances. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *161*, 61-76. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.11.067>
- Raj, I., Qu, M., Xiao, L., Hou, J., Li, Y., Liang, T., Yang, T., & Zhao, M. (2019). Ultralow concentration of molybdenum disulfide nanosheets for enhanced oil recovery. *Fuel*, *251*, 514-522. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.078>

- Rehm, B. (2012). Flow Drilling: Underbalance Drilling with Liquid Single-Phase Systems. En *Underbalanced Drilling: Limits and Extremes* (pp. 39-108). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-933762-05-0.50009-7>
- Ridha, S., Ibrahim, A., Shahari, R., & Fonna, S. (2018). Graphene nanoplatelets as high-performance filtration control material in water-based drilling fluids. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 352, 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/352/1/012025>
- Rusanov, A. I. (1996). Thermodynamics of solid surfaces. *Surface Science Reports*, 23(6-8), 173-247. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(95\)00007-0](https://doi.org/10.1016/0167-5729(95)00007-0)
- Sachse, C., Weiß, N., Gaponik, N., Müller-Meskamp, L., Eychmüller, A., & Leo, K. (2014). ITO-Free, Small-Molecule Organic Solar Cells on Spray-Coated Copper-Nanowire-Based Transparent Electrodes. *Advanced Energy Materials*, 4(2), 1300737. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300737>
- Singh, B. K., Shaikh, A., Dusane, R. O., & Parida, S. (2020). Copper oxide nanosheets and nanowires grown by one-step linear sweep voltammetry for supercapacitor application. *Journal of Energy Storage*, 31, 101631. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101631>
- Smith, S. R., Rafati, R., Sharifi Haddad, A., Cooper, A., & Hamidi, H. (2018). Application of aluminium oxide nanoparticles to enhance rheological and filtration properties of water based muds at HPHT conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 537, 361-371. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.050>

- Son, Y.-R., & Park, S.-J. (2018). Green preparation and characterization of graphene oxide/carbon nanotubes-loaded carboxymethyl cellulose nanocomposites. *Scientific Reports*, 8(1), 17601. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35984-2>
- Tadros, T. F. (2010). *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527631568>
- Vryzas, Z., Mahmoud, O., Nasr-El-Din, H. A., & Kelessidis, V. C. (2015). Development and Testing of Novel Drilling Fluids Using Fe₂O₃ and SiO₂ Nanoparticles for Enhanced Drilling Operations. *International Petroleum Technology Conference*. International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar. <https://doi.org/10.2523/IPTC-18381-MS>
- Wang, Y., Shi, Y.-F., Chen, Y.-B., & Wu, L.-M. (2012). Hydrazine reduction of metal ions to porous submicro-structures of Ag, Pd, Cu, Ni, and Bi. *Journal of Solid State Chemistry*, 191, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.02.059>
- Wang, Y., Tang, C., & Lan, Q. (2008). The application of nanotechnology in drilling and completion fluids. *Drilling Fluid and Completion Fluid*, 25, 69-72.
- Wieder, H., & Czanderna, A. W. (1962). THE OXIDATION OF COPPER FILMS TO CuO_{0.67}. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(5), 816-821. <https://doi.org/10.1021/j100811a010>
- Yong, Y., Nguyen, M. T., Tsukamoto, H., Matsubara, M., Liao, Y.-C., & Yonezawa, T. (2017). Effect of decomposition and organic residues on resistivity of copper films fabricated via low-temperature sintering of complex particle mixed dispersions. *Scientific Reports*, 7(1), 45150. <https://doi.org/10.1038/srep45150>

Zhang, T., Hsieh, W.-Y., Daneshvar, F., Liu, C., Rwei, S.-P., & Sue, H.-J. (2020). Copper (I)-alkylamine mediated synthesis of copper nanowires. *Nanoscale*, *12*(33), 17437-17449.

<https://doi.org/10.1039/D0NR04778C>

Anexos

Tabla S1

Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas de reología para el lodo de perforación sin NWs de cobre.

	25 °C			50 °C			65°C			80 °C		
	Promedio	Desviación	RSD*	Promedio	Desviación	RSD*	Promedio	Desviación	RSD*	Promedio	Desviación	RSD*
PV (cP)	35	2	5,65	21	1	9,06	18	1	7,60	15,5	0,6	4,26
VA (cP)	49	2	5,76	32	2	3,71	25,87	1	2,14	20	1	2,87
YP (lb/100 ft ²)	27	1	5,70	20,9	0,9	4,34	14,5	0,9	6,31	10	1	11,45
Gel 10 s (lb/100 ft ²)	9,5	0,9	10,19	7,7	0,8	11,25						
Gel 10 min (lb/100 ft ²)	11	1	8,52	9	1	14,40						
Gel 30 min (lb/100 ft ²)	13	1	7,90	9	1	16,74						
Histéresis 10 s	1.029	188	18,34	1.710	346	20,28						
Histéresis 10 min	3.513	419	11,95	4.330	864	19,96						

Tabla S2

Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas de reología para el lodo de perforación 500 ppm de NWs de cobre.

	25 °C			50 °C			65 °C			80 °C		
	Promedio	Desviación	RSD*									
PV (cP)	27,5	0,2	1,02	19	1	6,24	16	1	8,51	13	1	8,17
VA (cP)	38,9	0,6	0,87	28	2	5,08	22	2	4,57	14	1	4,50
YP (lb/100 ft ²)	22,7	0,8	3,50	17	3	18,66	11	1	11,00	8,6	0,9	11,52
Gel 10 s (lb/100 ft ²)	8,2	0,1	1,69	4	1	23,76						
Gel 10 min (lb/100 ft ²)	8	1	13,43	6	1	22,95						
Gel 30 min (lb/100 ft ²)	10,9	0,2	1,96	8	1	21,25						
Histéresis 10 s	908	483	53,21	1.027	397	38,66						
Histéresis 10 min	3.313	1.058	31,95	2.345	481	20,52						

* Desviación estándar relativa

Tabla S3

Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas de reología para el lodo de perforación 1.000 ppm de NWs de cobre.

	25 °C			50 °C			65 °C			80 °C		
	Promedio	Desviación	RSD*									
PV (cP)	29,0	0,5	1,88	19,2	0,1	0,92	15,4	0,4	2,57	12,1	0,4	3,76
VA (cP)	41,10	0,08	0,10	29	1	2,07	23	1	4,17	19	1	2,97
YP (lb/100 ft ²)	24	1	5,22	20	2	10,18	15	3	19,67	14	3	21,92
Gel 10 s (lb/100 ft ²)	9	1	12,05	7	2	28,85						
Gel 10 min (lb/100 ft ²)	11	2	21,62	11	1	17,74						
Gel 30 min (lb/100 ft ²)	13	2	21,48	11,7	0,9	7,68						
Histéresis 10 s	1.071	32	3,00	1.305	381	29,24						
Histéresis 10 min	3.602	140	3,91	3.474	102	2,96						

* Desviación estándar relativa

* Desviación estándar relativa

Tabla S4

Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas de reología para el lodo de perforación 2.000 ppm de NWs de cobre.

	25 °C			50 °C			65 °C			80 °C		
	Promedio	Desviación	RSD*	Promedio	Desviación	RSD*	Promedio	Desviación	RSD*	Promedio	Desviación	RSD*
PV (cP)	25,1	0,6	2,5949	18	1	7,2965	14,7536	0,4903	3,3233	11,491	1,196	10,410
VA (cP)	34,3	0,5	0,72	24	1	3,51	18	2	6,32	14	1	6,69
YP (lb/100 ft ²)	18,5	0,2	1,3514	12,9	0,8	6,2778	7,8571	3,7452	47,6667	6,800	1,595	23,454
Gel 10 s (lb/100 ft ²)	6,1	0,4	7,1089	4,1	0,6	16,6170						
Gel 10 min (lb/100 ft ²)	7	1	23,4112	6,3	0,8	13,7461						
Gel 30 min (lb/100 ft ²)	9	1	15,9156	5,4146	0,5302	9,7918						
Histéresis 10 s	863	442	51,212	957	262	27,3796						
Histéresis 10 min	2.499	466	18,652	2.244	347	15,4627						

Tabla S5*Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para la viscosidad plástica.*

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F obtenido	Probabilidad	Valor crítico para F
[C] NWs	127,10	3	42,36	19,73	$1,3 \times 10^{-05}$	3,23
Temperatura	1.235,78	3	411,93	191,87	$9,4 \times 10^{-13}$	3,23
Interacción	34,35	9	5,33	2,48	$5,4 \times 10^{-02}$	2,54
Total	1.445,16	31				

Tabla S6*Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para la viscosidad aparente.*

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F obtenido	Probabilidad	Valor crítico para F
[C] NWs	333,11	3	111,04	25,95	$2,2 \times 10^{-06}$	3,23
Temperatura	2.236,55	3	745,52	174,25	$2,0 \times 10^{-12}$	3,23
Interacción	102,11	9	11,35	2,65	$4,3 \times 10^{-02}$	2,54
Total	2.740,24	31				

Tabla S7*Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para el punto de cedencia.*

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F obtenido	Probabilidad	Valor crítico para F
[C] NWs	298,39	3	99,46	17,74	$2,4 \times 10^{-05}$	3,23
Temperatura	876,71	3	292,24	52,11	$1,8 \times 10^{-08}$	3,23
Interacción	65,18	9	6,91	1,23	$3,4 \times 10^{-01}$	2,54
Total	1.327,01	31				

Tabla S8*Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para el gel en 10 s.*

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F obtenido	Probabilidad	Valor crítico para F
[C] NWs	40,25	3	13,42	11,61	$2,8 \times 10^{-03}$	4,07
Temperatura	17,27	1	17,27	14,95	$4,8 \times 10^{-03}$	5,32
Interacción	2,51	3	0,84	0,72	$5,7 \times 10^{-01}$	4,07
Total	69,28	15				

Tabla S9*Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para el gel en 10 min.*

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F obtenido	Probabilidad	Valor crítico para F
[C] NWs	65,10	3	21,70	9,42	$5,3 \times 10^{-03}$	4,07
Temperatura	17,53	1	17,53	7,61	$2,5 \times 10^{-02}$	5,32
Interacción	7,79	3	2,59	1,12	$3,9 \times 10^{-01}$	4,07
Total	108,84	15				

Tabla S10*Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para el gel en 30 min.*

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F obtenido	Probabilidad	Valor crítico para F
[C] NWs	64,35	3	21,45	10,29	$4,0 \times 10^{-03}$	4,07
Temperatura	34,66	1	34,66	16,63	$3,5 \times 10^{-03}$	5,32
Interacción	3,77	3	1,25	0,60	$6,3 \times 10^{-01}$	4,07
Total	119,45	15				

Tabla S11

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para la evolución del gel en función del tiempo de espera a 25 °C

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	Probabilidad	F obtenido	Valor crítico para F
[C] NWs	64,86	3	21,62	$9,0 \times 10^{-4}$	11,08	3,49
Temperatura	47,55	2	23,78	$1,3 \times 10^{-3}$	12,19	3,89
Interacción	2,52	6	0,42	0,965	0,215	2,99
Total	138,34	23				

Tabla S12

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para la evolución del gel en función del tiempo de espera a 50 °C

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	Probabilidad	F obtenido	Valor crítico para F
[C] NWs	82,88	3	27,63	$1,5 \times 10^{-4}$	16,31	3,49
Temperatura	24,74	2	12,37	$8,4 \times 10^{-2}$	7,30	3,89
Interacción	13,07	6	2,18	0,334	1,29	2,99
Total	141,02	23				

Tabla S13

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para los ciclos de histéresis en 10 s.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F obtenido	Probabilidad	Valor crítico para F
[C] NWs	421.439,02	3	140.479,67	1,34	$3,3 \times 10^{-01}$	4,07
Temperatura	179.108,19	1	179.108,19	1,72	$2,3 \times 10^{-01}$	5,32
Interacción	58.438,49	3	19.479,50	0,18	$9,0 \times 10^{-01}$	4,07
Total	1'494.282,9	15				

Tabla S14

Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo para los ciclos de histéresis en 10 min.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F obtenido	Probabilidad	Valor crítico para F
[C] NWs	6'972.648,7	3	2'324.216,2	5,83	$2,1 \times 10^{-02}$	4,07
Temperatura	85.660,56	1	85.660,59	0,21	$6,6 \times 10^{-01}$	5,32
Interacción	1'519.0298,8	3	506.342,9	1,27	$3,5 \times 10^{-01}$	4,07
Total	11'765.558	15				