Efecto de la adición de nanopartículas de ZnO y ${\rm SiO}_2$ en las propiedades reológicas de un fluido de perforación base agua

William Cárdenas Ariza

Trabajo de Grado para optar al título de Químico

Director: Enrique Mejía Ospino, PhD. **Codirector:** Nicolas Cárdenas Acevedo, Ing. de Petróleos

> Universidad Industrial de Santander Facultad de Ciencias Escuela de Química Bucaramanga 2022

Dedicatoria

A mi madre.

Por su apoyo, confianza y amor incondicional. Porque todo lo que hago es por ella.

A mi familia

Por estar siempre conmigo, en las buenas y en las malas. Por apoyarme en los momentos más oscuros.

Agradecimientos

A Dios porque siempre ha sido bueno conmigo, porque todo lo que he logrado es gracias a Él y sin Él no hay nada.

A los profesores Enrique Mejía Ospino y Rafael Cabanzo Hernandez, por su dedicación, paciencia y por contagiarme este amor tan grande por la ciencia. Sin ellos, su ayuda incondicional y su acogida en el LEAM, mi estadía en la universidad hubiera sido mucho más difícil.

A Nicolás Cárdenas y a Alberto Arenas por su gran aporte intelectual en este trabajo de investigación.

A Daniela por estar a mi lado apoyándome en todo en los momentos más difíciles.

A mis compañeros en el LEAM, Iván Gómez, Brayan, Claudix, Ximenita, Claudia, Rocío, Víctor, Yesica, Laura, Diana, Nelson, Jose, Alex, Luz, Iván, Wilmar, Yuly, Ivette, Sandra, Kevin y Mariana por su apoyo, sus consejos y los ratos agradables.

Al Laboratorio de Espectroscopía y su analista Ximena Calderón por sus consejos y por su colaboración en la toma de espectros.

Al Laboratorio de Difracción en cabeza del Dr. Jose Antonio Henao por su colaboración en la toma de los difractogramas.

Al Laboratorio de Microscopía en cabeza del Dr. Carlos Ríos y al profesional del laboratorio Carlos Villarreal por su colaboración en la toma de las micrografías.

A la Universidad Industrial de Santander, mi alma mater, por abrirme sus puertas y permitirme crecer como profesional en sus aulas.

A mis compañeros y profesores, especialmente a la profesora Luz Angela Carreño y al profesor Jorge Saúl Ramirez que forjaron mi amor por la ciencia y la investigación.

Tabla de Contenido

Glosario 1				
Introducción 15				
1 Objetivos 18				
1.1 Objetivo general	18			
1.2 Objetivos específicos	18			
2 Marco teórico	19			
2.1 Reología	19			
2.1.1 Esfuerzo de corte (Shear stress) y tasa de corte (Shear rate)	19			
2.1.2 Viscosidad en fluidos newtonianos	22			
2.1.3 Tipos de fluidos no newtonianos y modelos de viscosidad	22			
2.1.4 Fluidos no newtonianos independientes del tiempo	23			
2.2 Fluidos de perforación	25			
2.2.1 Medición de la reología en fluidos de perforación	25			
2.2.2 Propiedades reológicas en un fluido de perforación	27			
2.2.3 Funciones de los fluidos de perforación	28			
2.3 Nanotecnología	31			
2.3.1 Nanotecnología en fluidos de perforación	31			
2.3.2 Métodos de síntesis de nanomateriales	33			
2.3.3 Método sol-gel	35			
2.3.4 Síntesis de nanopartículas de ZnO por el método sol-gel	35			
2.3.5 Síntesis de nanopartículas de SiO_2 por el método sol-gel	36			

NA	NOPARTICULAS EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN	5
3	Parte Experimental	37
3.1	Técnicas de caracterización e instrumentación	37
3.1	.1 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	38
3.1	.2 Difracción de rayos X (DRX)	39
3.1	.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	41
3.1	.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
3.1	.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	43
3.1	.6 Dispersión dinámica de luz (DLS)	43
4	Materiales	43
5	Protocolos de síntesis	44
5.1	ZnO	44
5.2	SiO ₂	45
5.3	Fluido base y nanofluidos	45
6	Protocolos de medición de reología y geles	47
6.1	Curva de consistencia	47
6.2	Viscosidad aparente (AV)	48
6.3	Viscosidad plástica (PV)	48
6.4	Punto cedente (YP)	48
6.5	Esfuerzo de gel 10 segundos (GS10s)	48
6.6	Esfuerzo de gel 10 minutos (GS10m)	49
7	Análisis de Resultados	49
7.1	Caracterización de los Nanomateriales	49

NANOPARTICULAS EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN

7.1.1	Espectroscopía Infrarroja	49
7.1.2	Difracción de rayos X	52
7.1.3	Análisis estructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	53
7.1.4	Análsis elemental mediante Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) .	56
7.1.5	Dispersión dinámica de luz	58
7.1.6	Análisis termogravimétrico	59
7.1.7	Determinación del <i>band-gap</i> por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	60
7.2	Análisis reológico	61
7.2.1	Curva de consistencia del lodo base y modelos reológicos	62
7.2.2	Efecto de la concentración de nanopartículas en la reología de los fluidos de perforación	64
7.2.3	Viscosidad aparente (AV)	67
7.2.4	Viscosidad plástica (PV)	68
7.2.5	Punto cedente (YP)	70
7.2.6	Esfuerzo de gel (GS10s / GS10m)	71
8 Co	onclusiones	74
9 R	ecomendaciones	76
Refer	encias Bibliográficas	78
Apén	dices	87

Lista de Tablas

Tabla 1	Clasificación de los fluidos de perforación dependiendo de su componente	
	mayoritario	25
Tabla 2	Equivalencias entre <i>rpm</i> usado en viscosímetros de lectura directa y s^{-1} usado	
	en otros modelos.	26
Tabla 3	Señales FTIR características del ZnO	38
Tabla 4	Señales FTIR características del SiO ₂	38
Tabla 5	Señales características de DRX para el ZnO	40
Tabla 6	Señales características de DRX para el SiO ₂	40
Tabla 7	Propiedades reológicas de los fluidos de perforación a 25 °C y 65.5 °C	66
Tabla 8	Determinación del coeficiente de determinación para los diferentes modelos	
	reológicos	87

Lista de Figuras

Figura 1	Reómetro de cilindros concéntricos	20
Figura 2	Perfil de velocidad generado entre las láminas del fluido y su deformación tras	
	desplazarse cierta distancia	20
Figura 3	Clasificación de los fluidos no newtonianos.	23
Figura 4	Curvas de consistencia y ecuaciones constitutivas de los diferentes modelos	
	reológicos	24
Figura 5	Resumen de los métodos de preparación de NPs	34
Figura 6	Mecanismo para la síntesis de nanoestructuras de ZnO	36
Figura 7	Mecanismo de reacción para la síntesis de nanoestructuras de SiO_2	37
Figura 8	Esquema del protocolo de síntesis para las nanopartículas de ZnO	44
Figura 9	Esquema del protocolo de síntesis para las nanopartículas de SiO_2	45
Figura 10	Esquema del protocolo de preparación del lodo base y los nanofluidos	47
Figura 11	Espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO	50
Figura 12	Espectro FTIR de las nanopartículas de SiO ₂	51
Figura 13	Perfiles de difracción de las nanopartículas de ZnO y SiO_2	53
Figura 14	Micrografías SEM para el ZnO y el SiO ₂	54
Figura 15	Celda unidad de la wurtzita y sus planos cristalográficos.	55
Figura 16	Análsis EDS de los nanomateriales de ZnO y SiO ₂	57
Figura 17	Análsis DLS de los nanomateriales de ZnO y SiO ₂	58
Figura 18	Termogramas de los nanomateriales de ZnO y SiO ₂ \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	60
Figura 19	Gráfico de Tauc para el ZnO	61

NANOPARTICULAS EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Figura 20	0 Curva de consistencia con diferentes modelos reológicos y curva de viscosidad	
	para el lodo base (LB) a 65,5°C	62
Figura 21	Curvas de consistencia para los fluidos de perforación con diferentes nanopartí-	
	culas a diferentes temperaturas	64
Figura 22	Curvas de viscosidad efectiva para los fluidos de perforación con diferentes	
	nanopartículas a diferentes temperaturas	66
Figura 23	Efecto de la concentración de nanopartículas y la temperatura en la viscosidad	
	aparente (AV)	68
Figura 24	Efecto de la concentración de nanopartículas y la temperatura en la viscosidad	
	plástica (PV)	68
Figura 25	Efecto de la concentración de nanopartículas y la temperatura en el esfuerzo	
	cedente (YP)	70
Figura 26	Efecto de la concentración de nanopartículas y la temperatura en los esfuerzos	
	de gel GS10s y GS10m	71

Lista de Apéndices

Apéndice A. Análisis estadístico de los modelos reológicos

10

Glosario

Adelgazamiento por cizalladura: el comportamiento de algunos fluidos no newtonianos donde la viscosidad disminuye al aumentar la tasa de corte.

Agente puenteante: el material que ocasiona una obstrucción en un pozo formada por la intrusión de las formaciones subsuperficiales, impidiendo la salida o entrada de fluidos.

Curva de consistencia: la gráfica del esfuerzo de corte vs la tasa de corte.

Densidad equivalente de circulación (ECD): para un fluido en circulación, la densidad equivalente de circulación en lb/gal es igual al cabezal hidrostático (psi) más la caída total de presión anular (psi) dividida por la profundidad (pies) y por 0,052.

Ecuación constitutiva: la expresión matemática atribuida a una función que modela, en este caso, la reología. (Ver modelo reológico).

Espacio anular: el espacio entre la columna de perforación y la pared del pozo o de la tubería de revestimiento.

Modelo reológico: la función matemática que permite predecir el comportamiento reológico de un fluido newtoniano o no newtoniano.

Pega de tubería: una condición según la cual la tubería de perforación, la tubería de revestimiento u otros dispositivos pueden quedar bloqueados en el pozo. Puede ocurrir durante la perforación, mientras se mete la tubería de revestimiento en el pozo o cuando se levanta la tubería de perforación. En general, esto resulta en una operación de pesca.

Pérdida de fluido (Filtrado): medida de la cantidad relativa de pérdida de fluido (filtrado) a través de formaciones o membranas permeables, cuando el fluido de perforación está sometido a una presión diferencial. **Presión diferencial**: la diferencia de presión entre la presión hidrostática de la columna de fluido de perforación y la presión de la formación a cualquier profundidad determinada del pozo. Puede ser positiva, nula o negativa.

Recortes: pequeños fragmentos de formación que resultan de la acción desbastadora, raspante y/o triturante de la broca.

Reventón: la fuga incontrolada de fluido de perforación, gas, aceite o agua del pozo, causada cuando la presión de la formación es más alta que el cabezal hidrostático del fluido en el pozo.

Tixotropía: la capacidad del fluido para desarrollar un esfuerzo de gel con el tiempo. La propiedad de un fluido que hace que éste desarrolle una estructura rígida o semirrígida de gel cuando está en reposo, pero que puede volver a un estado fluido bajo agitación mecánica. Este cambio es reversible.

Torta de lodo: los sólidos suspendidos que se depositan sobre un medio poroso durante el proceso de filtración.

Yacimientos convencionales: los yacimientos que contienen hidrocarburos que se encuentran en rocas con alta porosidad y permeabilidad. El hidrocarburo migró desde la roca generadora hacia reservorios atrapados o trampas donde se acumuló sin migrar a la superficie

Yacimientos poco convencionales: los yacimientos que contienen hidrocarburos que todavía se encuentran en la roca generadora. Estos se encuentran en condiciones geológicas que hacen que el movimiento del fluido sea muy lento debido a las rocas poco permeables.

Resumen

Titulo: Efecto de la adición de nanopartículas de ZnO y SiO₂ en las propiedades reológicas de un fluido de perforación base agua^{*}

Autor: William Cárdenas Ariza[†]

Palabras Clave: Nanotecnología, Fluido de perforación, ZnO, SiO₂, Nanopartículas

Descripción: Los fluidos de perforación desempeñan un papel fundamental en cualquier operación de perforación y el control de las propiedades reológicas es un factor clave para el éxito de la misma. Por tanto, es necesario examinar cuidadosamente estas propiedades, ya que juegan un papel muy importante en el diseño y desarrollo de fluidos de perforación sobresalientes. Actualmente, el uso de nanomateriales en los fluidos de perforación ha permitido formular nanofluidos con propiedades reológicas mejoradas. En el presente trabajo se analizan las propiedades reológicas de un fluido de perforación base agua antes y después de la adición de nanopartículas de ZnO y SiO₂. Para ello, se estableció como fluido base un lodo de perforación que contenía bentonita y se midió la viscosidad aparente (AV), la viscosidad plástica (PV), el punto cedente (YP) y los esfuerzos de gel (GS10s y GS10m). Los nanofluidos se prepararon al agregar nanopartículas (NPs) de ZnO o SiO₂ al lodo base. Inicialmente se sintetizaron nanohojas de ZnO y nanoesferas de SiO₂ por el método solgel. Además, se caracterizaron mediante diversas técnicas de análisis químico. Después se añadieron cuatro concentraciones diferentes de NPs al fluido base y se realizó una comparación entre la reología del fluido base y la de los nanofluidos a 25 °C y 65,5 °C, mostrando una buena compatibilidad entre las NPs y los componentes del lodo. Esto resultó en aumentos desde 18% hasta 47% en las propiedades reológicas debido a las interacciones electroquímicas entre las nanopartículas y las partículas de bentonita. Además, se demostró que bajas concentraciones de nanopartículas a altas temperaturas pueden amortiguar la caída de ciertas propiedades reológicas hasta un 75% debido a sus propiedades térmicas.

^{*}Trabajo de grado

[†]Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Dr. Enrique Mejía Ospino. Co-director: Ing. Nicolás Cárdenas Acevedo

Abstract

Title: Effect of the addition of ZnO and SiO₂ nanoparticles on the rheological properties of a water-based drilling fluid.[‡]

Author: William Cárdenas Ariza[§].

Keywords: Nanotechnology, Drilling fluids, ZnO, SiO₂, Nanoparticles

Description: Drilling fluids play a vital role in any drilling operation and the control of their rheological properties is a critical factor for a successful drilling operation. Therefore, it is necessary to examine these properties carefully as they are a key factor in the design and development of outstanding drilling fluids. Currently, the use of nanomaterials in drilling fluids has made it possible to formulate nanofluids with improved rheological properties. The present work is an attempt to study the rheological properties of a water-based drilling fluid. For this, a drilling fluid containing bentonite was set as the base fluid and apparent viscosity (AV), plastic viscosity (PV), yield point (YP) and gel strengths (GS10s and GS10m) were measured. The nanofluids were prepared by dispersing the base fluid with ZnO or SiO_2 nanoparticles (NPs). Initially ZnO nanosheets and SiO_2 nanospheres were synthesized by wet chemical method sol-gel. Furthermore, they were characterized using diverse analysis techniques. Four different concentrations of NPs were added to the base fluid. A comparison between rheology of the base fluid and the nano-enhanced fluids were developed at $77\ {\rm °F}$ and $150\ {\rm °F},$ showing a good compatibility between ZnO and ${\rm SiO}_2$ NPs and mud components resulting in an improvements from 18% to 47% in the rheological properties due to electrochemical interactions between nanoparticles and clay plateletes. In addition, it was proved that low concentrations of nanoparticles at high temperatures can mitigate the loss of some rheological properties up to 75% due to their increased heat capacity.

[‡]Bachelor thesis

[§]Faculty of Science. School of Chemistry. Director: PhD. Enrique Mejía Ospino. Co-director: Nicolás Cárdenas Acevedo

Introducción

El petróleo y el gas natural son las fuentes de energía más usadas en el mundo y debido a la falta de combustibles económicos alternos que sustituyan al petróleo, a la gran dependencia de productos derivados de éste y a la elevada demanda energética causada por el crecimiento poblacional, la industria petrolera ha tenido que aumentar la producción de crudo en yacimientos poco convencionales, los cuales representan un gran reto para la ciencia y la ingeniería, al ser estos más profundos, problemáticos y costosos (Cheraghian, 2021; Bayat, Moghanloo, Piroozian, y Rafati, 2018; William, Ponmani, Samuel, Nagarajan, y Sangwai, 2014; Abdo y Haneef, 2012).

La etapa de perforación es una de las más costosas en la vida de un activo petrolero y el éxito de esta depende directamente del fluido de perforación (Friedheim, Young, De Stefano, Lee, y Guo, 2012; William y cols., 2014). Este fluido es de vital importancia pues cumple una serie de funciones que permiten un desarrollo exitoso de la operación de perforación tanto en yacimientos normales como en los poco convencionales y, por tanto, las propiedades reológicas del fluido deben ser controladas con el fin de lograr un óptimo desempeño durante la operación de perforación (Caenn, Darley, y Gray, 2011; Parizad, Shahbazi, y Tanha, 2018; Perween, Thakur, Beg, Sharma, y Ranjan, 2019). Entre las funciones que cumple el lodo y que son afectadas por la reología se encuentran 1) la remoción de recortes desde el fondo del pozo y el transporte de estos hacia la superficie 2) La suspensión de los recortes cuando la perforación se detiene, 3) la lubricación y el enfriamiento de la broca, 4) la creación de una torta de lodo delgada y de baja permeabilidad que permita sellar los poros o aberturas de la roca, minimizando así las pérdidas de lodo hacia formaciones permeables y 5) el manejo de las presiones al interior del pozo mediante el control de la densidad equivalente de cir-

culación (Caenn y cols., 2011; Swaco, 1998; Bayat y cols., 2018; Vryzas y Kelessidis, 2017; Vargas Clavijo y cols., 2015).

Es importante mencionar que la mayoría de los problemas durante la operación de perforación tales como reventones, pérdida de fluido y pegas de tubería están directamente relacionados con la selección incorrecta y el diseño inadecuado del fluido de perforación y, por consiguiente, controlar la reología de estos fluidos resulta imperativo ya que el no hacerlo apropiadamente podría causar retrasos, lo que generaría aumentos en los costos de la operación (Caenn y cols., 2011).

En los últimos años, los avances nanotecnológicos han permitido mejorar gran cantidad de sistemas a escala molecular en diversas áreas de la ciencia y la industria (Afolabi, Orodu, y Seteyeobot, 2018). Los nanomateriales se caracterizan por tener dimensiones entre 1-100 nm y, por tanto, una alta relación área superficial – volumen, lo que se traduce en propiedades fisicoquímicas únicas (Afolabi y cols., 2018). Se ha reportado el uso de nanopartículas de diferentes tipos en la mejora de fluidos de perforación, demostrando su efectividad sobre las propiedades reológicas, lubricantes, térmicas y de estabilidad del pozo (Sharma y cols., 2012; Aybar, Sharifpur, Azizian, Mehrabi, y Meyer, 2015; Javeri, Haindade, Jere, y cols., 2011). En el caso de las propiedades reológicas, se ha mostrado que las nanopartículas mejoran la viscosidad aparente y plástica del agua como fase continua del fluido de perforación (Mao, Qiu, Shen, y Huang, 2015; Sharma y cols., 2012). Por otra parte, estudios con diferentes tipos de nanopartículas han demostrado que estas logran disminuir el filtrado y el grosor de la torta de lodo, logrando estabilizar el pozo, evitando la pega de la tubería y la pérdida de fluido (Bayat y cols., 2018). Además, la disminución de la pérdida de fluido afecta positivamente la productividad del pozo (Vargas Clavijo y cols., 2015). Un alto valor de filtrado puede minimizar la productividad ya que es posible que el yacimiento posea arcillas que interactúen con el filtrado, hinchándose y creando cuellos de botella en los poros (Vargas Clavijo y cols., 2015). Por otra parte, si la formación no es arcillosa, pero posee una presión lo suficientemente baja para no lograr la expulsión de los fluidos entrantes, estos causarán un bloqueo en los poros del pozo, ocasionando una disminución en la cantidad de gas o petróleo obtenido en la etapa de producción (Caenn y cols., 2011). Por lo tanto, es necesario continuar investigando en la creación y aplicación de nuevos materiales para procesos de perforación.

En este trabajo, se investigó el efecto de las nanopartículas de óxido de zinc y óxido de silicio sobre las propiedades reológicas de un fluido de perforación. La investigación consta de tres partes: Primero, se preparó un fluido de perforación base agua y se estudiaron sus propiedades reológicas (viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel) a 25 °C y 65,5 °C. Luego, se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc y óxido de silicio (ZnO y SiO₂) por el método sol – gel y posteriormente se caracterizaron por diferentes técnicas de análisis químico. Por último, se utilizaron diferentes concentraciones de las nanopartículas sintetizadas como aditivos del fluido de perforación, lo que permitió realizar un análisis comparativo del comportamiento reológico entre el lodo de perforación base y los fluidos modificados con nanopartículas (nanofluidos).

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Analizar el efecto que tiene la adición de nanopartículas de SiO_2 y ZnO en las propiedades reológicas de un fluido de perforación base agua.

1.2. Objetivos específicos

- * Preparar un fluido de perforación base agua.
- * Sintetizar nanopartículas (NPs) de óxidos de Zn y Si por el método sol gel.
- * Caracterizar las nanopartículas mediante espectroscopía en el infrarrojo (IR), espectroscopía UV-Vis, dispersión dinámica de luz (DLS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX).
- * Analizar el comportamiento del fluido de perforación tras la adición de los materiales sintetizados a cuatro concentraciones diferentes.

2. Marco teórico

2.1. Reología

La reología se define como la teoría de la deformación y el flujo de la materia, y abarca el estudio de la teoría de fluidos altamente viscosos y sólidos que presentan propiedades viscoelásticas y viscoplásticas (Irgens, 2014). El estudio de la reología incluye las teorías de los fluidos newtonianos, es decir, aquellos que siguen la ley de Newton de fricción lineal. Los fluidos que no exhiben este comportamiento, por el contrario, son llamados fluidos no newtonianos. Algunos fluidos no newtonianos de gran importancia son: las soluciones poliméricas, los fluidos de perforación, las pinturas, el concreto fresco, entre otros. Con el fin de entender mejor el comportamiento de los fluidos de perforación, tenemos que introducir algunos términos básicos en el estudio de la reología como el esfuerzo de corte y la tasa de corte, y para esto, debe entenderse el funcionamiento de un reómetro de cilindros concéntricos.

2.1.1. Esfuerzo de corte (Shear stress) y tasa de corte (Shear rate)

Si se tiene un cilindro que rota sobre un eje vertical (rotor) en un contenedor, también cilíndrico, se tendrá un pequeño espacio entre las paredes internas del contenedor y las paredes del rotor. En ese espacio, llamado espacio anular, de longitud \boldsymbol{h} , se introduce un líquido y el rotor experimenta un torque \boldsymbol{M} y gira con una velocidad angular $\boldsymbol{\omega}$ (Figura 1). Si \boldsymbol{h} es muy pequeña comparada con el radio del rotor \boldsymbol{r} , se puede considerar que el movimiento de líquido se compara al flujo entre dos placas paralelas (Figura 2).



Figura 1. Reómetro de cilindros concéntricos. Adaptado de (Irgens, 2014).

Debido a que la pared del rotor está en movimiento, pero la pared del contenedor se encuentra estática, un perfil de velocidad se genera entre las láminas de fluido, en donde las láminas que están más cerca a la pared del rotor van a desplazarse más rápido, mientras que las láminas que están más cerca al contenedor van a desplazarse más lentamente (**Figura 2a**). La velocidad del fluido en cualquier posición \boldsymbol{u} , puede obtenerse mediante semejanza de triángulos (**Ecuación 1**):



Figura 2. a) Perfil de velocidad generado entre las láminas del fluido. **b)** Deformación del fluido tras desplazarse una distancia *dx*. Adaptado de (Irgens, 2014).

$$v(y) = \frac{y \cdot v}{h} \quad \rightarrow \quad \frac{du}{dy} = \frac{v}{h}$$
 (1)

Donde la expresión $\frac{du}{dy}$ se conoce como gradiente de velocidad y se relaciona con la deformación del fluido. Por otra parte, con el fin de conocer la relación entre el ángulo de deformación y el gradiente de velocidad, podemos afirmar que durante un tiempo diferencial dt, las láminas de un fluido se deforman un ángulo $d\gamma$ cuando un fluido se mueve una distancia dx = v dt (**Figura 2b**).

$$d\gamma = \frac{dx}{h} = \frac{v}{h}dt = \frac{du}{dy}dt$$
(2)

Por tanto,

$$d\gamma = \frac{du}{dy}dt \quad \rightarrow \quad \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{du}{dy}$$
 (3)

El diferencial del ángulo de deformación $(d\gamma)$ se conoce como deformación cortante. Por consiguiente, el cambio de la deformación cortante con respecto al tiempo $\frac{d\gamma}{dt}$ se denomina **tasa de corte**, en inglés *shear rate*, y se representa como $\dot{\gamma}$.

Ahora que se ha definido la tasa de corte, es posible definir el **esfuerzo de corte**, en inglés *shear stress*. El esfuerzo de corte τ se determina a partir de la ley de conservación del momento angular para un elemento de fluido contenido en la sección anular del cilindro. El elemento de fluido se encuentra sometido a presiones normales P_y y P_x y a un estrés tangencial τ generado por la rotación de la pared del cilindro (**Figura 2b**). Considerando un movimiento circular uniforme de la pared cilindro con velocidad angular constante $\boldsymbol{\omega}$, el torque \boldsymbol{M} sobre el elemento de fluido alrededor del eje perpendicular que pasa por el muro del contenedor se

define por:

$$\tau(2\pi rH)(r) = M \tag{4}$$

Donde 2π rH es el área superficial del rotor y \mathbf{r} es la distancia desde el muro contenedor al elemento de fluido (Irgens, 2014).

2.1.2. Viscosidad en fluidos newtonianos

Un viscosímetro calcula la relación entre el torque M y la velocidad angular ω a la que gira el rotor. Como se mencionó anteriormente, el torque se relaciona con el esfuerzo de corte τ , mientras que la velocidad angular, se relaciona con la tasa de corte $\dot{\gamma}$. Por tanto, existe una relación entre estas dos variables.

En un fluido newtoniano se tiene la siguiente relación:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \tag{5}$$

Donde μ se define como viscosidad y posee unidades de Pa·s o poise (P) y centipoises (cP) donde 1000 cP = 1 Pa·s

2.1.3. Tipos de fluidos no newtonianos y modelos de viscosidad

No todos los fluidos presentan un comportamiento como el de los fluidos newtonianos, en los que la viscosidad es una constante de proporcionalidad. Por el contrario, en los fluidos no newtonianos se hace más difícil modelar la viscosidad, ya que no exhiben un comportamiento lineal en su curva de consistencia y, por tanto, su viscosidad no es constante. Para este tipo de fluidos se introduce la función viscosidad $\eta(\dot{\gamma})$, la cual depende de la tasa de corte y varía dependiendo del fluido no newtoniano estudiado:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{6}$$

En general, los fluidos no newtonianos pueden clasificarse en 3 grandes grupos, que a su vez se subdividen en grupos más pequeños. Sin embargo, en este trabajo de investigación, únicamente nos vamos a enfocar en los fluidos no newtonianos independientes del tiempo.



Figura 3. Clasificación de los fluidos no newtonianos.

2.1.4. Fluidos no newtonianos independientes del tiempo

Un fluido se considera viscoplástico cuando posee un esfuerzo de corte inicial requerido para empezar a deformar plásticamente a un material. Este esfuerzo de corte inicial τ_0 se denomina esfuerzo de cedencia. El modelo reológico viscoplástico más simple se denomina '*Fluido de Bingham*' el cual se comporta como un fluido newtoniano cuando empieza el flujo. Los fluidos que no se comportan como fluidos newtonianos pero que a su vez poseen un esfuerzo de cedencia, normalmente son evaluados por el modelo de '*Herschel-Bukley*', el cual es un modelo similar a '*La ley de la potencia*' con un esfuerzo cedente inicial (Irgens, 2014). Los fluidos puramente viscosos no poseen un esfuerzo de cedencia inicial y pueden ser pseudoplásticos si la viscosidad decrece al aumentar la velocidad de corte, o dilatantes si la viscosidad crece al aumentar la velocidad de corte. Estos fluidos normalmente se pueden modelar a través de *'La ley de la potencia'*. Las ecuaciones constitutivas de cada modelo, además de sus curvas de consistencia se muestran en la **Figura 4**.



Figura 4. Curvas de consistencia y ecuaciones constitutivas de los diferentes modelos reológicos. Adaptado de (Swaco, 1998).

2.2. Fluidos de perforación

Un fluido de perforación es un fluido que se utiliza en las operaciones de perforación petrolera y que tiene como uno de sus principales objetivos servir como un medio de transporte en la remoción de los recortes generados por la broca desde el fondo del pozo hacia la superficie (Caenn y cols., 2011). Existen muchos tipos de fluidos de perforación, que se clasifican en tres ramas en función de su principal constituyente (**Tabla 2**).

Gas	Agua	Aceite
Aire, gas natural	Agua fresca	Diesel o crudo
<i>Niebla</i> : gotas muy pequeñas de agua suspendidas en una corriente de aire <i>Espuma</i> : burbujas de aire ro- deadas por una pequeña pelí- cula de aire	Soluciones: fluidos con sóli- dos disueltos como sales, sur- factantes o coloides orgánicos como polímeros <i>Emulsiones</i> : un liquido aceito- so en pequeñas gotas en agua o viceversa (emulsiones inver- sas)	<i>Lodos base aceite</i> : una base aceitosa que contiene agentes suspendidos y agentes de control de filtrado
	<i>Lodos base agua</i> : suspensión de sólidos como barita y arcillas, además de aditivos	

Tabla 1. Clasificación de los fluidos de perforación dependiendo de su componente mayoritario.

2.2.1. Medición de la reología en fluidos de perforación

La medición de las propiedades reológicas de un fluido de perforación se realiza normalmente mediante un viscosímetro Fann 35a. Estos viscosímetros se diseñaron para facilitar el uso del modelo de Bingham en los fluidos de perforación. Cuando el rotor gira a cierta velocidad angular $\boldsymbol{\omega}$, genera un torque \boldsymbol{M} sobre un alambre, el cual es deformado y a su vez permite que un dial conectado a este gire y permita leer cuántos grados de deflexión se obtuvo por cierta cantidad de esfuerzo de corte. La anterior relación se muestra a continuación:

$$\theta = YP + PV(\frac{\omega}{300}) \tag{7}$$

Donde θ es el número de grados de deflexión, ω es la tasa de corte en rpm y YP y PV son el punto cedente y la viscosidad plástica respectivamente.

Estos viscosímetros se denominan viscosímetros de indicación directa ya que, según la teoría descrita por (Savins y Roper, 1954), la viscosidad plástica y el punto de cedencia de un fluido de perforación pueden ser medidos simplemente al leer en el dial el esfuerzo generado a una tasa de corte de 600 y 300 *rpm*. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el equivalente en s^{-1} (tasa de corte) para un *rpm* equivale a 1.703 y que un 1° de deflexión equivale a 1.067 $lb/100 ft^2$.

$$1 \ rpm = 1,703 \ s^{-1} \tag{8}$$

Por tanto, las tasas de corte en s^{-1} , y su equivalencia en rpm, para la determinación de las propiedades reológicas en fluidos de perforación se muestran en la **Tabla 2**

Tasas de Corte (γ̈́)		
s^{-1}	rpm	
5.11	3	
10.2	6	
170	100	
341	200	
511	300	
1022	600	

Tabla 2. Equivalencias entre *rpm* usado en viscosímetros de lectura directa y s^{-1} usado en otros modelos.

2.2.2. Propiedades reológicas en un fluido de perforación

Las propiedades reológicas se listan y se explican a continuación.

• Viscosidad Aparente (AV)

Según el modelo reológico plástico de Bingham, la viscosidad aparente (AV) en cP, es la mitad de la lectura del esfuerzo de corte (en $lb/100ft^2$) a una tasa de corte de 1022 s^{-1} .

$$AV_{(cP)} = \frac{\tau_{\gamma_{1022s}-1}}{2}$$
(9)

• Viscosidad Plástica (PV)

Se define como la viscosidad de un fluido cuando se extrapola a una tasa de corte infinita. Es un parámetro descrito por Bingham en su modelo plástico (Bayat y cols., 2018; Perween y cols., 2019). También se define como la parte de la oposición al flujo que se genera por la fricción mecánica y se ve afectada por la concentración, tamaño y forma de los sólidos (Swaco, 1998). La medición de esta propiedad en el reómetro en cP se determina mediante la diferencia del esfuerzo de corte (en $lb/100 ft^2$) generado por el fluido a $1022 \ s^{-1} \ y \ 511 \ s^{-1}$.

$$PV_{(cP)} = \tau_{\gamma_{1022s^{-1}}} - \tau_{\gamma_{511s^{-1}}}$$
(10)

• Punto Cedente (YP)

Se define como la parte de la oposición al flujo que se genera por las fuerzas electroquímicas situadas en la superficie de las partículas suspendidas (Ramesh, 2009). La magnitud del punto cedente depende de las propiedades superficiales de los sólidos presentes, de la concentración de los sólidos y del ambiente eléctrico de dichos sólidos. La medición de esta propiedad en el reómetro en $lb/100ft^2$ se obtiene por la diferencia entre el esfuerzo de corte (en $lb/100ft^2$) generado a 511 s^{-1} menos PV (en cP).

$$YP_{(lb/100ft^2)} = \tau_{\gamma_{511s}-1} - PV \tag{11}$$

• Esfuerzo de gel (GS)

Cuando un fluido de perforación se somete a tasas de corte muy cercanas a cero, o está estático, tiende a desarrollar una estructura de gel. Esta propiedad se denomina tixotropía y aunque no se toma en cuenta en el modelo plástico de Bingham, evalúa la capacidad de un fluido de formar geles. Generalmente, se toman lecturas después de perturbar el fluido y dejarlo en reposo 10 segundos (GS10s) y 10 minutos (GS10m). Esto se realiza con el fin de establecer si el fluido forma geles instantáneos o progresivos. Un amplio margen en los valores de GS10s y GS10m resulta en un fluido con tendencia a formar geles progresivos y se atribuye a la acumulación de sólidos. Por otra parte, un fluido con valores altos de GS10s y GS10m, y que a su vez presentan pequeñas diferencias entre sus valores, es el resultado de la formación de un gel instantáneo, atribuido a la floculación (Handbook, 1996; Swaco, 1998).

2.2.3. Funciones de los fluidos de perforación

Remoción y transporte de los cortes del fondo del pozo

Una de las funciones principales de un fluido de perforación es limpiar el pozo mediante la remoción de los recortes generados por la broca (Vryzas y Kelessidis, 2017). Para esto, el fluido se bombea dentro de la tubería de perforación y pasa a través de las boquillas de la broca, arrastrando los recortes mientras asciende a través del espacio anular (Swaco, 1998). Un aumento en el YP generalmente ayuda a transportar los recortes más rápido hacia la superficie. Por otra parte, el YP debe ser suficientemente alto para arrastrar los recortes por fuera del pozo, pero no tan alto como para crear un esfuerzo excesivo al iniciar el flujo (Bayat y cols., 2018).

Suspender y descargar los recortes

Un fluido de perforación, además de remover los recortes, debe tener la capacidad de suspenderlos cuando la tasa de corte en el espacio anular es cero o cercana a cero. Esta situación ocurre cuando la sarta de perforación deja de girar para el acoplamiento de una nueva pieza de tubería de perforación. Si el fluido no tiene una PV suficientemente alta, los recortes caerán al fondo del pozo. Asimismo, las propiedades tixotrópicas de este permiten la suspensión de los recortes en la estructura gel. Esta función del fluido de perforación se atribuye principalmente al GS (Caenn y cols., 2011; Handbook, 1996).

Refrigeración y lubricación del equipo de perforación

Durante el proceso de perforación la broca genera gran cantidad de calor debido a la fricción. La circulación del fluido de perforación enfría la tubería de perforación mediante la distribución del calor a lo largo del pozo. Por otra parte, el fluido debe lubricar la broca para prevenir el desgaste prematuro de esta. La capacidad de lubricación de un fluido depende de su coeficiente de fricción (COF) el cual, a su vez, depende del tipo de sólidos suspendidos,

pH, y la composición química del sistema (Swaco, 1998).

Obturar las formaciones permeables

Para extraer eficientemente petróleo y gas, estos deben encontrarse depositados en rocas permeables. Permeabilidad se define como la capacidad que tienen los fluidos de fluir en medios porosos (Swaco, 1998; Vargas Clavijo y cols., 2015). Teniendo en cuenta que la presión hidrostática de la columna de fluido es en algunos casos mayor que la presión de la formación, es posible que parte del fluido se filtre hacia la formación. Para evitar esto, el fluido debe crear una delgada pero resistente capa de baja permeabilidad en las paredes del pozo, llamada torta de lodo. Si la torta es demasiado gruesa se podría generar una pega diferencial en la tubería de perforación, ya que esta puede rozar contra la torta, erosionándola y creando una presión diferencial que atraería la tubería hacia la pared del pozo y no la dejaría girar. Por otra parte, una torta gruesa está directamente relacionada con altas pérdidas de fluido (Caenn y cols., 2011).

Control de las presiones de la formación

Un fluido de perforación debe ser suficientemente pesado para generar una presión que contrarreste la presión generada por la formación al pozo. La presión efectiva ejercida por el lodo de perforación se denomina densidad equivalente de circulación y es función de la densidad del lodo, la profundidad del pozo y las pérdidas de presión en el espacio anular. Estas dos últimas variables dependen de propiedades hidráulicas como la viscosidad y la velocidad del fluido en el espacio anular, entre otras. Generalmente, a medida que la presión de la formación aumenta, se agregan agentes densificantes como la barita para aumentar la presión ejercida por la columna de fluido, permitiendo que los fluidos de formación no fluyan hacia el interior del pozo y que no causen un reventón. (Swaco, 1998; Caenn y cols., 2011).

2.3. Nanotecnología

La nanotecnología es la ciencia que estudia, controla y reestructura la materia a escala nanométrica, en un rango de aproximadamente 1 - 100 nm, aprovechando de esta forma los fenómenos y propiedades que a esa escala poseen los materiales (Horikoshi y Serpone, 2013; Behari, 2010; Dahman, 2017). Una de las principales razones del estudio de la nanotecnología es que las propiedades fisicoquímicas de un mismo material a escala nanométrica pueden variar notablemente. Debido a que el área específica y la energía superficial en los nanomateriales son mayores en muchos órdenes magnitud que sus análogos macroscópicos, un material nanométrico posee diferente temperatura de fusión, conductividad térmica, conductividad eléctrica e incluso diferente color (Dahman, 2017; Behari, 2010). El cobre, siendo un metal opaco, a escala nanométrica resulta ser transparente. Un material estable como el aluminio pasa a ser combustible. El oro, que es muy estable a gran escala, ahora funciona como un potente catalizador y un aislante como el silicio ahora se comporta como un semiconductor (Dahman, 2017). Debido a sus sobresalientes propiedades, la nanotecnología ha sido implementada en diferentes ramas de la industria como la nanobiotecnología, ingeniería óptica, bioingeniería y ha jugado un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías en las industrias cosméticas, en el desarrollo de nanodispositivos inteligentes, nanofábricas y en la industria petrolera (Dahman, 2017; Afolabi y cols., 2018; Vryzas y Kelessidis, 2017).

2.3.1. Nanotecnología en fluidos de perforación

Las propiedades fisicoquímicas mejoradas de los nanomateriales han permitido la implementación de estos en la etapa de perforación petrolera. Dichas propiedades permiten crear y modificar fluidos inteligentes que se ajusten a las altas condiciones de presión y temperatura de los pozos petroleros (Amanullah, Al-Arfaj, y Al-Abdullatif, 2011), adicionalmente, la innumerable cantidad de nanomateriales, la geometría de estos y la concentración en la que se aplican, permite que las formulaciones de los fluidos de perforación sean muy versátiles, creando fluidos de alto rendimiento que tienen el potencial de solucionar los problemas técnicos encontrados durante la operación de perforación.

(Sharma y cols., 2012) fueron los primeros en utilizar nanopartículas de SiO_2 , con un diámetro de 20 nm, para la modificación de las propiedades reológicas de fluidos de perforación. Se encontró que GS y YP disminuyeron notablemente a bajas concentraciones de NPs (1 wt%). Adicionalmente, se demostró que la invasión de fluido a una muestra de roca de reserva (Mancos Shale Utah) disminuyó de 10 a 100 veces dependiendo de la formulación del lodo y de la concentración de nanopartículas. Por otra parte, (Srivatsa, Ziaja, y cols., 2011) y (Mao y cols., 2015) mostraron que al adicionar NPs de SiO_2 se logra un incremento de hasta 30% en la viscosidad con respecto a los fluidos base. (Hassani, Amrollahi, Rashidi, Soleymani, y Rayatdoost, 2016), sintetizó un híbrido entre nanotubos de carbono (CNT) y nanopartículas de SiO₂, mostrando un aumento en la viscosidad efectiva del fluido de perforación. Sin embargo, el rendimiento de las nanopartículas de SiO_2 por separado fue mejor que el de las nanopartículas hibridas. Asimismo, se reportó que la adición de NPs de ZnO a diferentes concentraciones permite obtener un adelgazamiento por cizalladura estable a medida que aumenta la concentración, y que el fluido se ajusta muy bien al modelo de Herschel-Buckely (William y cols., 2014). También se probó que la conductividad térmica de un fluido de perforación tras el uso de muestras de nanopartículas de CuO y ZnO aumentó un 53% y 23% respectivamente, mejorando la transferencia de calor del fluido (William y

cols., 2014). En el caso de las nanopartículas de SiO₂, (Srivatsa y cols., 2011) mostró que su lodo base polimérico no era estable a 200°C. Sin embargo, tras la adición del nanomaterial el material sí era estable. (Hassani y cols., 2016) Probó que la conductividad térmica de un fluido de perforación aumentó hasta un 16.9% tras la adición de nanopartículas de SiO₂ al 2 wt%.

Respecto a la pérdida de fluido y el espesor de la torta de filtrado, (Javeri y cols., 2011) reporta disminuciones de hasta 34% en el filtrado utilizando nanopartículas de SiO₂ a una concentración de 3 wt%. Adicionalmente se reporta una torta de filtrado muy delgada y bien dispersa. Con respecto a las NPs de ZnO, (Ponmani, Nagarajan, Sangwai, y cols., 2016) reporta una disminución del 60% del filtrado con respecto al lodo base a una concentración de 0,5 wt% ZnO NPs y 5 wt% polivinilpirrolidona (PVP). La disminución de la pérdida de fluido en lodos de perforación es debida a que las NPs actúan como agentes puenteantes, es decir, que tienen la capacidad de crear un sello en la garganta del poro, impidiendo la entrada de fluido a la formación (Vargas Clavijo y cols., 2015; Kang, She, Zhang, You, y Song, 2016).

2.3.2. Métodos de síntesis de nanomateriales

La preparación de nanomateriales puede llevarse a cabo por medio de dos grandes métodos, el método *top-down* y el método *bottom-up*. En el método *top-down* se parte de un material macroscópico para generar mediante procesos fisicoquímicos partículas más pequeñas. En el método *bottom-up* se parten de agregados moleculares, líquidos o sólidos, y por medio de métodos químicos, físicos, reacciones líquido – líquido, o de sedimentación, se obtienen nanopartículas. Los diversos métodos de preparación de partículas se muestran en la

Figura 5.



Figura 5. Resumen de los métodos de preparación de NPs. Adaptado de (Horikoshi y Serpone, 2013).

Aunque existen muchos métodos, tal como se muestra en la **Figura 5**, algunas consideraciones deben tenerse en cuenta para lograr los resultados deseados en la síntesis, entre estas, el proceso debe:

- Controlar la distribución de tamaño, forma y estructura cristalina.
- Presentar una síntesis con altos rendimientos y pocas impurezas.
- Tener alta reproducibilidad.

• Ser un proceso escalable y de bajo costo.

2.3.3. Método sol-gel

El método sol-gel es una técnica química ampliamente utilizada en la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos. Durante un proceso sol-gel, una solución precursora de un metal (M), generalmente de sales o alcóxidos, sufre una reacción de hidrólisis, lo que genera hidróxidos del metal y forma una dispersión coloidal denominada sol. Posteriormente, una reacción en cadena de condensación permite formar una red polimérica metal-óxido-metal, formando un gel, que se define como una red inorgánica, tridimensional, rígida y porosa cubierta completamente por un líquido. Esta transición se denomina sol-gel. Por último, la capa líquida que envuelve al gel es removida, lo que conlleva a la obtención de materiales como aerogeles, xerogeles o polvos, dependiendo del grado de remoción del líquido (Brinker y Scherer, 2013). Este método de síntesis es relativamente económico, permite síntesis de materiales altamente cristalinos a bajas temperaturas y las condiciones de reacción (pH, temperatura y concentración de los precursores) pueden ser controladas para generar partículas con determinada forma y distribución de tamaño (Pierre, 2020).

2.3.4. Síntesis de nanopartículas de ZnO por el método sol-gel

Se ha mostrado que se pueden formar nanoestructuras de ZnO mediante la hidrólisis de iones Zn^{2+} en medio acuoso y en presencia de iones OH^- usando acetato de zinc dihidratado, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_22\text{H}_2\text{O}$ y NaOH como precursores. Este proceso es complejo y puede darse por dos diferentes mecanismos que utilizan dos posibles unidades de crecimiento, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (Akir y cols., 2016; Osman y Mustafa, 2015; Hasnidawani y cols., 2016; Ong, Ng, y Mohammad, 2018). La preferencia de una u otra unidad de crecimiento depende de la temperatura y el pH, siendo más favorable la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2^-}$ y posterior deshidratación a ZnO en soluciones alcalinas fuertes (Akir y cols., 2016). De igual forma, la morfología de las nanopartículas resultantes depende de la concentración de OH⁻, la velocidad de adición de los iones OH⁻ y los radios molares de los precursores (Zn²⁺/OH⁻) (Ong y cols., 2018).



Figura 6. Mecanismo para la síntesis de nanoestructuras de ZnO. En soluciones alcalinas fuertes la deshidratación del $Zn(OH)_4^{2-}$ permite la formación de ZnO.

2.3.5. Síntesis de nanopartículas de SiO₂ por el método sol-gel

El proceso de síntesis de nanopartículas de SiO₂ por el método sol-gel, generalmente utiliza un alcóxido de silicio como tetraetilortosilicato (TEOS) o tetrametilortosilicato (TMOS) en agua o etanol (Ronda y cols., 2015; Ghanbari, Kazemzadeh, Soleymani, y Naderifar, 2016; Azlina, Hasnidawani, Norita, y Surip, 2016). La reacción de hidrólisis se da mediante una sustitución nucleofílica $S_N 2$ en donde un ion hidroxilo ataca el átomo de silicio y se libera una molécula de etanol (**Figura 7a**), dejando un grupo silanol activo. El producto de la reacción de hidrólisis es un sol, que posee propiedades intermedias entre un agregado molecular y una dispersión, por tanto, es regida principalmente por fuerzas de Van der Waals. Posteriormente se lleva a cabo la reacción de condensación, lo que genera una viscosa red tridimensional O-Si-O **Figura (7b, Figura 7c**((Ronda y cols., 2015). Generalmente, esta reacción puede llevarse a cabo utilizando una base o un ácido como catalizadores, sin embargo, los ácidos
inorgánicos son catalizadores más efectivos que las bases ya que los grupos silanol formados en la reacción de hidrólisis podrían neutralizar los catalizadores básicos (Pohl y Osterholtz, 1985). Las variables que modifican el gel y por tanto la nanoestructura son: pH, relación alcóxido/H₂O, solvente y sustituyentes del núcleo de silicio (Ronda y cols., 2015).



Figura 7. Mecanismo de reacción para la síntesis de nanoestructuras de SiO₂. **7a**) Reacción de hidrólisis. **7b**), **7c**) Reacción de condensación mediante la remoción de una molécula de agua o una molécula de alcohol respectivamente.

3. Parte Experimental

3.1. Técnicas de caracterización e instrumentación

A continuación, se muestran las técnicas de caracterización de los nanomateriales sintetizados en este proyecto de investigación.

3.1.1. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja se basa en la capacidad que tienen algunas moléculas en absorber radiación electromagnética en longitudes de onda correspondientes al infrarrojo. Una molécula debe sufrir un cambio en su momento dipolar al vibrar o rotar para que el campo eléctrico interaccione con la radiación, provocando cambios en la amplitud de sus movimientos (Skoog, Holler, y Crouch, 2017). Teniendo en cuenta que los modos vibracionales poseen diferente frecuencia y que esta es propia de cada tipo de enlace, mediante esta técnica espectroscópica se verificó la existencia de los enlaces característicos en cada material.

Tabla 3. Señales FTIR características del ZnO. (Khokhra y cols., 2015; Anžlovar y cols., 2012).

Enlace	Número de onda cm ⁻¹				
Zn–OH / H ₂ O	3435 - 1635				
$Zn - C_2H_3O_2^-$	1403				
O - H	884				
$Zn - O_{TO}$	510				
$Zn - O_{LO}$	420				

Tabla 4. Señales FTIR características del SiO₂. (Ghanbari y cols., 2016; El Rassy y Pierre, 2005; Dubey y cols., 2015).

Enlace	Número de onda cm ⁻¹
Si – OH	3422
$Si - OH_2$	1635
Si – O – Si (estiramiento simétrico / asimétrico)	1090 / 800
Si - OH	950
O – Si – O	560

Se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Nicolet IS-50 (Thermo Fisher Scientific), utilizando el modo de transmisión para muestras sólidas. La muestra se empastilló en presencia de KBr y se montó en el portamuestras para su análisis. Los espectros se tomaron entre 4000 y 400 cm^{-1} .

3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

En esta técnica, un haz de rayos X interacciona con un arreglo de átomos, en donde sus electrones difractan la luz incidente. Durante este proceso, los rayos difractados siguen diferentes trayectorias. Si la diferencia de camino (Δ) entre dos ondas difractadas es un múltiplo entero (\mathbf{n}) de la longitud de onda incidente (λ), las ondas están en fase y se combinan, generando una interferencia constructiva y, por tanto, multiplicando la amplitud de la onda resultante. El objetivo principal es conocer la condición particular en donde los rayos X incidentes y difractados están completamente en fase, reforzándose y generando una radiación de difracción detectable.

Si los rayos X incidentes de longitud de onda (λ) llegan a un cristal donde todos los átomos están ubicados en un arreglo periódico con distancia interplanar (d_{hkl}) , el haz de difracción será detectado con suficiente intensidad únicamente cuando se cumple la ley de Bragg:

$$2d_{hkl}sen(\theta) = n\lambda \tag{12}$$

Donde n es el orden de reflexión y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de camino entre los rayos X difractados y los planos adyacentes. Para valores fijos de λ y n, la difracción ocurre para diferentes ángulos de incidencia (θ_1 , θ_2 , θ_3). Esta técnica permite conocer información sobre la estructura cristalina del material, distancia entre los planos cristalográficos y parámetros de la celda unidad (Waseda, Matsubara, y Shinoda, 2011).

A continuación, se muestran los ángulos de difracción característicos de los materiales sintetizados.

2θ (grados)	Indices de Miller
31,79	100
34,321	002
36,252	101
47,51	102
56,602	110
62,862	103
67,961	112

Tabla 5. Señales características de DRX para el ZnO. (Dinesh y cols., 2014; Alim y cols., 2005).

Tabla 6. Señales características de DRX para el SiO₂. (Sun y cols., 2017; Liang y cols., 2012).

2θ (grados)	Indices de Miller				
23	-				

Adicionalmente, por medio de la difracción de rayos X, es posible determinar el tamaño de los cristalitos. Para esto se utiliza la ecuación de Debye-Scherrer.

$$D = \frac{\lambda \cdot K}{\beta \cos(\theta)} \tag{13}$$

Donde D es el tamaño del cristalito (nm), K es la constante de Scherrer (0,89), λ es la longitud de onda de la fuente de radiación de rayos X, en este caso $\lambda_{Cu-K_{\alpha}} = 0,15408$ nm, β

corresponde al ancho de la mitad de la altura del pico de la señal (FWHM) y θ corresponde al ángulo de difracción de Bragg (Mustapha y cols., 2019).

Se utilizó un difractómetro para análisis de polvo D8 Advance (Bruker), utilizando parafina líquida como medio de soporte para las muestras en polvo. El barrido varío desde 5° (2θ) hasta 70° (2θ) , con un tiempo de paso de 1,2 segundos y un ancho de 0,02035° (2θ) .La longitud de onda de la radiación aplicada corresponde a $\lambda_{Cu-K_{\alpha}} = 0,54058$ nm. La muestra se analizó un máximo de 35 minutos.

3.1.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopía ultravioleta-visible se basa en la absorción de la radiación en esta región del espectro electromagnético, este tipo de radiación generalmente induce transiciones electrónicas $(n \to \pi^*)$ y $(\pi \to \pi^*)$ que son propias de cada molécula. Por medio de esta técnica es posible conocer el *band gap* de los materiales sintetizados y conocer su carácter semiconductor, si lo posee.

Para calcular el *band-gap* por el método gráfico, se utiliza la espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y posteriormente se hace un ajuste lineal utilizando la función de Kubelka - Munk que se define como F(R).

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$
(14)

Donde K es el coeficiente de absorción molar $(1-R)^2$, R equivale al valor de reflectancia para cierto valor de energía h \boldsymbol{v} y S es el factor de dispersión (2R). Posteriormente, para transiciones directas, se grafica $[F(R)\mathbf{h}\boldsymbol{v}]^2$ vs $\mathbf{h}\boldsymbol{v}$. El *band gap*, por último, se determina haciendo la proyección sobre el eje x de una recta tangente a la sección plana de la curva graficada anteriormente (Pankove, 1971; Darabi, Adelifard, y Rajabi, 2019).

Se utilizó un espectrofotómetro UV2600 (Shimadzu) utilizando el modo de reflectancia y usando como portamuestras una esfera integradora. El barrido espectral se llevó a cabo de 200 a 800 nm.

3.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica de microscopía se basa en el comportamiento ondulatorio de la materia. El microscopio electrónico utiliza electrones acelerados como fuente de luz, en lugar de fotones. Debido a que la longitud de onda de los electrones acelerados es tan baja, permite observar materia a escala nanométrica. Por medio de esta técnica, se observó la morfología de las nanopartículas sintetizadas. Adicionalmente la espectroscopía de electrones dispersados (EDS), permitió realizar un análisis elemental semicuantitativo en donde se verificó los porcentajes en masa de los elementos que componen los materiales y sus posibles impurezas.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM Quanta 650 Field Emision Gun (FEG) (Thermo Fischer Scientific). Las imágenes se tomaron a alto vacío con voltaje de aceleración 25 kV. Se utilizaron dos detectores, el primero de electrones secundarios (SE) Everhart Thornley Detector ETD y el segundo para electrones retrodispersados (BSE) Back Scattered Electron Detector tipo SSD. Para el análisis químico se utilizó un detector de energía dispersiva EDAX APOLO X con resolución 126.1 eV.

3.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se utilizó para determinar la estabilidad térmica y la fracción de componentes volátiles mediante la monitorización del cambio de la masa cuando es calentada a un incremento constante. Por medio de esta técnica se pueden analizar transiciones de fase de segundo orden, fenómenos de vaporización, desorción, descomposición, deshidratación, oxidación y pérdida de componentes volátiles (Brown y Gallagher, 2003).

Se utilizó un equipo Discovery TGA 5500 (TA Instruments) con una tasa de calentamiento de 10 °C/min hasta un máximo de 900 °C. Se operó con nitrógeno a un flujo de 25 mL/min.

3.1.6. Dispersión dinámica de luz (DLS)

Esta técnica utiliza radiación monocromática que, debido al movimiento browniano de las partículas presentes en el líquido, es dispersada a diferentes intensidades, posteriormente, utilizando la relación de Stokes - Einstein fue posible conocer la distribución de tamaño de partícula (Skoog y cols., 2017).

Se utilizó un equipo Zetasizer nano SZ90 (Malvern) en un rango de 5 - 10000 nm. La longitud de onda del láser fue de 632 nm.

4. Materiales

Acetato de zinc dihidratado (ZnAc·2H₂O) (Merck), ácido clorhídrico (37%, Sigma-Aldrich), Tetraetilortosilicato (TEOS) (99,99%, Aldrich), NaOH (Merck), Agua desionizada, Bentonita, Goma Xantana.

5. Protocolos de síntesis

5.1. ZnO

Se preparó una solución 0,1 M de acetato de zinc dihidratado (ZnAc·2H₂O) disolviendo 548 mg en 250 mL de agua desionizada. Posteriormente se agitó por 15 minutos a 400 rpm hasta lograr la disolución completa de la sal precursora. Después, se adicionó solución 1.0 M de NaOH muy rápidamente hasta alcanzar un pH superior a 12 y notar un cambio de coloración a blanco. Inmediatamente, se calentó la solución a 60 °C por una hora bajo agitación constante. Al finalizar se tomó la dispersión de nanopartículas y se lavó con una mezcla 1:1 agua – etanol, seguido de centrifugación a 8500 rpm durante 30 minutos. Este proceso se realizó 3 veces. Por último, se tomaron pequeños volúmenes de dispersión concentrada y se liofilizaron a -30°C durante 5 días, obteniendo las nanopartículas en polvo.



Figura 8. Esquema del protocolo de síntesis para las nanopartículas de ZnO.

5.2. SiO₂

Se prepararon 50 mL de solución 0,55 M de HCl y se agitó a 500 rpm por 15 minutos bajo reflujo a 70 °C. Posteriormente se agregaron 5 mL de TEOS muy rápidamente a la mezcla. La reacción continuó por 30 minutos a 70 °C. Después, se dejó enfriar el sol a temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante una hora con el fin de maximizar el rendimiento de la reacción. Por último, el sol se llevó a un horno a 450 °C por una hora, obteniendo pequeños cristales, los cuales fueron molturados hasta convertirlos en polvo fino.



Figura 9. Esquema del protocolo de síntesis para las nanopartículas de SiO₂.

5.3. Fluido base y nanofluidos

La preparación de los nanofluidos consta de tres partes.

Preparación del lodo base

Se preparó una dispersión acuosa de bentonita al 5% en peso en 20 mL de agua (1

g/20 mL). La adición de la bentonita se llevó a cabo bajo agitación constante a 750 rpm y al finalizar la adición, se agitó por 15 minutos más. Posteriormente, sobre esta primera dispersión, se añadieron 50 mg de goma xantana, para formar una dispersión 0.25% en peso de goma xantana. La adición se realizó a 1000 rpm y al finalizar se agitó durante 10 minutos más. Por último, se adicionaron 20 μ L de NaOH 1.0 M con el fin de aumentar el pH del lodo (pH = 9).

Este procedimiento se realizó un total de 9 veces y los fluidos preparados se rotularon: Lodo base (LB), ZnO 250, ZnO 500, ZnO 1000, ZnO 1500, SiO₂ 250, SiO₂ 500, SiO₂ 1000 y SiO₂ 1500.

Preparación de la dispersión de NPs

Se tomaron 4 viales Eppendorf y sobre estos se añadieron 5,25 mg, 10,5 mg, 21 mg y 31,5 mg de las nanopartículas previamente sintetizadas. Los Eppendorf se llenaron con 2 mL de agua cada uno de forma que se llegó a la concentración objetivo. Posteriormente, se agitaron mecánicamente y seguido a esto se sometieron a un baño de ultrasonido durante 1 hora.

Preparación del nanofluido final

Para finalizar se tomó 1 mL de dispersión de cada vial y se añadió a su respectivo lodo base. Tras la dilución 1:20, se logró tener una concentración objetivo de 250, 500, 1000 y 1500 ppm de nanopartículas en el correspondiente lodo. Al lodo base (control) se añadió 1 mL de agua para garantizar que las concentraciones de los componentes originales se mantuvieran constantes en cada uno de los lodos. Cabe resaltar que, tras la adición de 1 mL adicional, la concentración de los componentes iniciales disminuyó un 5% (dilución 1:20).



Figura 10. Esquema del protocolo de preparación del lodo base y los nanofluidos.

6. Protocolos de medición de reología y geles

Por simplicidad, el protocolo de medición se explicará para el lodo base. Para los demás nanofluidos se realizó el mismo procedimiento. Estos procedimientos se llevaron a cabo a 25 °C y 65,5 °C. Los protocolos aquí descritos son fiel réplica de los encontrados en la norma API 13B-1/ISO 10414-1. Utilizando un reómetro Haake Viscotester iQ con geometría de cilindros concéntricos y midiendo el esfuerzo de corte en s⁻¹. La equivalencia entre rpm y s⁻¹ se encuentra en la **Tabla 1**.

6.1. Curva de consistencia

Se agregaron 17 mL del lodo base sobre el cilindro contenedor del reómetro y se posicionó el cilindro debajo del rotor. Posteriormente, el rotor se colocó en el sensor y se realizó un barrido descendente desde $\dot{\gamma} = 1022 \text{ s}^{-1}$ hasta $\dot{\gamma} = 5,11 \text{ s}^{-1}$ durante 10 minutos, utilizando 600 puntos. La curva obtenida $\tau (lb/100 ft^2)$ vs $\dot{\gamma} (\text{s}^{-1})$ se utilizó para obtener los datos de las propiedades reológicas.

6.2. Viscosidad aparente (AV)

Teniendo en cuenta la **Ecuacion 9** y la curva de consistencia, se tomó lectura del esfuerzo de corte a una tasa de corte de 1022 s^{-1} y se tomó la mitad de este valor como la viscosidad aparente.

6.3. Viscosidad plástica (PV)

La medición de esta propiedad en el reómetro en cP, se determinó mediante la diferencia del esfuerzo cortante generado por el fluido a 1022 s⁻¹ y 511 s⁻¹. Estos valores se tomaron de la curva de consistencia.

6.4. Punto cedente (YP)

La medición de esta propiedad en el reómetro en $lb/100 ft^2$ se obtuvo por la diferencia entre el esfuerzo cortante generado a 511 s⁻¹ y la viscosidad plástica (PV).

6.5. Esfuerzo de gel 10 segundos (GS10s)

El protocolo de medición en el reómetro consistió en someter el fluido de perforación a una tasa de corte alta (1022 s⁻¹), dejarlo en reposo por 10 segundos y posteriormente medir el máximo esfuerzo de corte registrado por el reómetro a una tasa de corte de 5,11 s⁻¹.

6.6. Esfuerzo de gel 10 minutos (GS10m)

El protocolo de medición es igual que el esfuerzo de gel 10 segundos, la única variación es el tiempo de espera. En este procedimiento, después de someter el fluido de perforación a una tasa de corte de 1022 s^{-1} , se dejó en reposo por 10 minutos y se midió el máximo esfuerzo de corte registrado tras iniciar el movimiento a una tasa de corte de 5,11 s⁻¹.

7. Análisis de Resultados

7.1. Caracterización de los Nanomateriales

7.1.1. Espectroscopía Infrarroja

En el espectro infrarrojo del ZnO (Figura 11a), es posible observar las bandas de absorción del material. Las bandas en 3240 cm⁻¹, 1614 cm⁻¹ y 896 cm⁻¹ se atribuyen respectivamente a los modos de estiramiento y flexión de los grupos hidroxilo del agua superficial que interactúa con las nanopartículas por fenómenos de fisisorción o quimisorción (Khokhra y cols., 2015; Dinesh y cols., 2014). Por otra parte, la banda en 1402 cm⁻¹ se relaciona con los modos de vibración simétrico y asimétrico de los grupos carboxilatos (CH₃COO⁻) del acetato residual que pudieron haberse coordinado a la superficie de los cristalitos durante su crecimiento (Khokhra y cols., 2015).



Figura 11. Espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO.

El análisis de las dos últimas bandas en 514 cm⁻¹ y 396 cm⁻¹ resulta muy interesante debido a que en la literatura, generalmente el estiramiento del enlace Zn–O presenta una sola banda ancha entre 420 cm⁻¹ y 510 cm⁻¹ (Dinesh y cols., 2014; Anžlovar y cols., 2012; Chakraborty, Chakraborty, Shukla, y Chattopadhyay, 2019; Nagaraju y cols., 2017). En este caso, el desdoblamiento de la banda característica del ZnO en dos bandas a diferente número de onda, es debido a la existencia de dos fonones ópticos: un fonón óptico longitudinal (LO) y un fonón óptico transversal (TO). El ZnO posee una celda unidad formada por dos iones, por tanto, puede poseer fonones ópticos y acústicos. Los fonones ópticos se definen como movimientos fuera de fase en la celda unidad del cristal en presencia de radiación electromagnética (Juraschek y Spaldin, 2017). Para el caso del ZnO, los iones Zn²⁺ se moverán hacia cierta dirección y los iones O²⁻ se moverán a la dirección opuesta, esto crea una polarización eléctrica que se acopla al campo electromagnético de la radiación infrarroja incidente. Cuando esto sucede la luz mueve los iones Zn^{2+} y O²⁻ en direcciones opuestas y por consiguiente todo el cristal vibra (Girvin y Yang, 2019). Los números de onda de los fonones en el ZnO sintetizado son por tanto $\omega_{LO} = 396 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_{TO} = 514 \text{ cm}^{-1}$. Por otra parte, (Hayashi, Nakamori, y Kanamori, 1979) propone que el desdoblamiento de la señal característica del Zn–O en las dos bandas correspondientes a los fonones está estrechamente relacionado con la morfología del material. En dicho estudio se observa que las partículas con forma de cilindro, disco u hoja, poseen mayor separación entre las bandas de los fonones y por tanto es fácil identificar las dos bandas, mientras que las partículas esféricas apenas presentan un desdoblamiento, por lo que presentan una sola banda. Como consecuencia, se podría pensar que el ZnO sintetizado en este trabajo no posee morfología esférica.



Figura 12. Espectro FTIR de las nanopartículas de SiO₂.

En el caso del SiO₂, el espectro infrarrojo muestra señales en 3451 $\rm cm^{-1}$ y 949 $\rm cm^{-1}$ las

cuales se atribuyen respectivamente al estiramiento del grupo O–H y Si–O de los grupos silanol aislados superficiales (Warring, Beattie, y McQuillan, 2016). Por otra parte, la banda en 1647 cm⁻¹ corresponde a la flexión de las moléculas de agua adsorbidas por el material (Dubey y cols., 2015). La banda intensa en 1085 cm⁻¹ y la banda de baja intensidad en 795 cm⁻¹ se deben a los modos de vibración de los fonones ópticos transversales (TO) de la red Si–O–Si y corresponden a los movimientos simétricos (fuerte) y asimétricos (débil) respectivamente (Warring y cols., 2016).

7.1.2. Difracción de rayos X

En el difractograma del ZnO (Figura 13a) se observan intensos picos de difracción (2θ) en 31.79, 34.45, 36.28, 47.55, 56.60, 62.87 y 67.94 que corresponden a la reflexión de los planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) y (112), los cuales son propios de la estructura hexagonal de la wurtzita del óxido de zinc que posee grupo espacial P6₃mc (Figura 15). Los picos de difracción en el material concuerdan con los picos de difracción de la ficha JCPDS No. 36-1451 suministrada por el *Centro Internacional de Difracción (ICDD)* (Dinesh y cols., 2014; Al Abdullah, Awad, Zaraket, y Salame, 2017).



Figura 13. Perfiles de difracción de las nanopartículas de a) ZnO b) SiO₂.

El tamaño del cristalito fue hallado utilizando la ecuación de Debye - Scherrer (**Ecuación** 13) y el pico de difracción de mayor intensidad en 36.28° (2 θ) correspondiente al plano (101) y que presenta un FWHM (β) de 0,27131° (2 θ), obteniendo un tamaño de cristalito de 42,91 nm.

Para el SiO₂, el difractograma (Figura 13b) únicamente muestra una banda ancha en 22° (2 θ), la cual es característica de pequeñas partículas con estructura interna incompleta, es decir SiO₂ amorfo (Dubey y cols., 2015; Liang y cols., 2012; Sun y cols., 2017).

7.1.3. Análisis estructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías SEM de los productos sintetizados se muestran en la Figura 14.



Figura 14. a,b) Nanohojas de ZnO a diferentes aumentos. c,d) Nanoesferas de SiO_2 a diferentes aumentos.

Para el ZnO, la micrografía muestra la formación de nanoestructuras de ZnO en forma de hojas entrelazadas (Khokhra y cols., 2015). Estas nanohojas poseen un espesor entre 20 nm y 60 nm además de una longitud de hasta 500 nm. La formación preferencial de nanohojas y no otro tipo de nanoestructuras como nanovaras o nanoesferas está principalmente ligado a las condiciones de reacción. Generalmente, bajo condiciones de equilibrio termodinámico, el ZnO crece en dirección al *eje c*, es decir en el plano cristalográfico (0001) debido a su alta energía superficial **(Figura 15)** (Khokhra y cols., 2015; Akir y cols., 2016; Zhang y Mu, 2007).



Figura 15. Celda unidad de la wurtzita y sus planos cristalográficos.

Sobre el plano (0001) se encuentra una cara polar positiva de iones Zn^{2+} que reciben los aniones y forman el cristal. Este mecanismo de crecimiento está regido por la concentración de iones OH^- en el medio y por la velocidad de adición de estos iones (Akir y cols., 2016). En este trabajo, la velocidad de adición de OH^- fue muy rápida. Bajo esta condición, la presencia de grandes cantidades de iones OH^- permitió que la reacción sucediera mucho más rápido, saturando rápidamente la cara polar de Zn^{2+} y bloqueando el crecimiento a lo largo del plano cristalográfico (0001). Como consecuencia, el crecimiento del cristal se orientó hacia el plano (0110), generando nanohojas. El apilamiento de las nanohojas puede deberse a que los cristales del ZnO al poseer dos caras polares (0001) y (0001), presentan alta energía superficial al tener dos caras planas expuestas, por tanto, se orientan selectivamente para disminuir la energía superficial total del sistema, girando y apilándose con otras nanohojas al reducir las caras expuestas (Zhang y Mu, 2007). Mediante esta técnica también fue posible confirmar que el desdoblamiento de la señal correspondiente al enlace Zn-O en espectroscopía infrarroja es debido a la ausencia de partículas esféricas. También es importante mencionar que las hojas que son más brillantes en la micrografía (Figura 14b) es porque se encuentran orientadas verticalmente, exponiendo los bordes y aumentando la claridad de la imagen debido al alto número de electrones en la muestra.

En el caso del SiO₂ se observan pequeñas partículas esféricas no porosas con polidispersión en sus tamaños que varían desde 1 nm hasta 50 nm. Estas partículas se han aglomerado formando partículas más grandes que miden desde 200 nm hasta varios μ m.

7.1.4. Análsis elemental mediante Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El análisis EDS del ZnO (Figura 16a) muestra que el ZnO posee una buena pureza (52.29% Zn) y (44.64% de O) donde solamente hay contaminación de carbono (3.06% C). Respecto al porcentaje en peso, (Hasnidawani y cols., 2016) propone que teóricamente el valor aceptado es de 80.3% (Zn) y 19.7% (O), lo que se ajusta muy bien al 81.9% (Zn) y 17.13% (O) obtenido en este trabajo. Las impurezas de carbono se atribuyen principalmente al acetato residual de la síntesis, que puede comprobarse mediante el espectro infrarrojo.



Figura 16. Análisis EDS de a,b) ZnO c,d) SiO₂.

Para el SiO₂ se observó una muy buena relación atómica con (63.84% O) y (30.78% Si), que es aproximadamente una relación 1 (Si): 2 (O), tal como se espera estequiométricamente. La relación en peso también concuerda con la relación teórica. En este trabajo se obtuvo 52.37% (O) y 44.33% (Si) vs 53.3% (O) y 46.8% (Si) que es el calculado teóricamente. Las impurezas pueden deberse a los remanentes etílicos del TEOS.

7.1.5. Dispersión dinámica de luz

El gráfico de distribución de tamaños para el ZnO (Figura 17a) muestra una pequeña polidispersión en las partículas que varía desde 20 a 60 nanómetros, en donde aproximadamente un 30% de las partículas tienen un tamaño de 30 nanómetros. Para el SiO₂ (Figura 17b) se observa una gran polidispersión en las partículas, que se encuentra entre 80 nm y 1 μ m. En el caso del SiO₂ estos resultados son incongruentes ya que por SEM se ha mostrado que las nanopartículas formadas son mucho más pequeñas que las mostradas en DLS. Esto puede deberse a la baja estabilidad coloidal de las nanopartículas, lo que ocasiona que las partículas se aglomeren. Las partículas más grandes, por tanto, dispersan la luz en ángulos diferentes a las partículas de menor tamaño, generando lecturas incorrectas.



Figura 17. Análisis DLS de a) ZnO b) SiO₂.

La diferencia entre los tamaños de las partículas obtenidas por DRX, SEM y DLS se debe

al estado de aglomeración de los cristalitos (Liang y cols., 2012). Mientras que en el análisis por DRX se conoce el tamaño del cristalito sin importar la aglomeración de las partículas, en SEM y DLS se puede ver el estado final de la partícula, es decir, la partícula que se forma a partir de la agregación de los cristalitos, que siempre es más grande que el cristalito por sí mismo.

7.1.6. Análisis termogravimétrico

Los termogramas para el ZnO y el SiO₂ se muestran en la **Figura 18**. El análisis termogravimétrico para el ZnO muestra dos principales regiones de pérdida de masa. La primera región se encuentra entre 90 y 200 °C. La pérdida de masa en esta región (0.79%) se atribuye principalmente a la deshidratación y deshidroxilación en la superficie del material, además de la descomposición del Zn(OH)₂, que es el principal subproducto de la reacción (Khan y cols., 2016; Nistor y cols., 2013). La segunda región de pérdida de masa (2.0%) varía entre 220°C y 500°C y se atribuye a la pérdida de los grupos acetatos residuales. La poca pérdida de masa del material permite afirmar que el ZnO sintetizado posee una alta resistencia a la degradación térmica (Khan y cols., 2016).



Figura 18. Termogramas de a) ZnO b) SiO₂.

En el caso del SiO₂ solo se observan dos regiones de pérdida de masa. En la primera región entre 30 y 90 °C, hay una pérdida de masa del 17.21%. Esta pérdida se atribuye directamente a la pérdida de agua de la muestra (Kunc y cols., 2019). La gran cantidad de agua perdida puede deberse a que estas nanopartículas son muy higroscópicas y deben almacenarse adecuadamente para prevenir la hidratación. Después de 90°C y hasta 900°C solo se evidencia una pérdida de 3,54%, que se relaciona directamente con la descomposición del material. Por tanto, el SiO₂ también posee una excelente resistencia a la degradación térmica.

7.1.7. Determinación del band-gap por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

Mediante DRS se determinó el *band-gap* del ZnO, que presentó una transición directa $(\alpha=2)$ y se obtuvo un *gap* directo de $E_g=3.327$ eV. El valor obtenido muestra que el ZnO, posee muy buenas propiedades ópticas y su *band-gap* concuerda con el reportado en la literatura (3.37 eV) (Agarwal, Jangir, Rathore, Kumar, y Awasthi, 2019). Sin embargo, es importante resaltar que la morfología de las partículas y el tamaño del cristalito puede mo-

dificar el *band-gap* por efectos de confinamiento cuántico. La literatura muestra un *band-gap* de 3.24 eV para nanohojas de ZnO (Agarwal y cols., 2019).



Figura 19. Gráfico de Tauc para el ZnO.

Por otra parte, la literatura afirma que la energía del *band-gap* varía entre 8.0 eV y 11.0 eV para el SiO₂ amorfo (Machado, Alves, y da Hora Machado, 2019), por tanto, no es posible determinar el *band-gap* por DRS, ya que el equipo tiene una limitación espectral de 200 nm – 800 nm que equivale aproximadamente a un rango entre 2 eV y 7 eV. Con el fin de calcular la energía del *band-gap* del SiO₂ sintetizado se necesitaría trabajar en un rango espectral de 110 nm – 800 nm que involucraría el uso de un espectrómetro ultravioleta de vacío (VUV) (Vella, Messina, Cannas, y Boscaino, 2011).

7.2. Análisis reológico

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras la medición de la reología y el análisis del comportamiento del lodo de perforación preparado antes y después de la adición de los nanomateriales.

7.2.1. Curva de consistencia del lodo base y modelos reológicos

El lodo de perforación preparado presenta una curva de consistencia característica de un fluido no newtoniano con comportamiento plástico real, donde se observa que el fluido presenta un esfuerzo de cedencia inicial τ_0 (**Figura 20**). La curva de viscosidad específica η muestra una alta viscosidad a muy bajas tasas de corte y una disminución en la viscosidad al aumentar la tasa de corte, lo que se denomina adelgazamiento por cizalladura y es característico de los fluidos pseudoplásticos y plásticos reales (Irgens, 2014).



Figura 20. Curva de consistencia con diferentes modelos reológicos y curva de viscosidad para el lodo base (LB) a 65,5°C.

Con el fin de determinar el modelo reológico que mejor se ajusta a los puntos, se utilizaron tres modelos: Herschel-Bulkley, Ley de la potencia y Bingham. Como se muestra en la **Figura 20**, el modelo de Ley de la potencia considera que el fluido no presenta un esfuerzo de cedencia inicial. Por otra parte, el modelo de Bingham sí considera este esfuerzo inicial, sin embargo, su curva de consistencia se comporta como un fluido newtoniano a medianas y altas tasas de corte, lo que implica que la viscosidad permanecería constante. Por el contrario, el modelo de Herschel-Bulkley exhibe un adelgazamiento por cizalladura y además considera el esfuerzo de cedencia inicial. Las ecuaciones de los modelos se muestran en la **Figura 4**. Por facilidad, en la **Figura 20** se muestra únicamente una curva de consistencia y tres ajustes. Sin embargo, se calculó el coeficiente de determinación (r²) de todas las muestras a dos diferentes temperaturas para los tres modelos reológicos. Por último, se tomó el modelo con el r² promedio más cercano a 1.0, concluyendo que el modelo que presenta mejor ajuste es el de Heschel-Bulkley, con un r² promedio de 0,9994. El análisis estadístico se encuentra en el **Apendice 1** y se realizó siguiendo el procedimiento descrito por (William y cols., 2014; Cheraghian, 2021; Parizad y cols., 2018).



7.2.2. Efecto de la concentración de nanopartículas en la reología de los fluidos de perforación

Figura 21. Curvas de consistencia para los nanofluidos de a) ZnO a 25°C, b) ZnO a 65,5 °C, c) SiO₂ a 25 °C, d) SiO₂ a 65,5 °C.

Uno de los principales problemas en los fluidos de perforación es mantener estables las propiedades reológicas en condiciones de altas temperaturas (Perween y cols., 2019; Cheraghian y cols., 2018). Como se muestra en la **Figura 21**, las curvas de consistencia varían al modificar la concentración de nanopartículas y la temperatura, en donde se muestra que todos los nanofluidos preparados presentan un aumento en sus esfuerzos de corte comparados con el lodo base de la temperatura a la cual se llevó la medición. Adicionalmente, se obser-

va que todos los fluidos tras la adición de las nanopartículas presentan un comportamiento plástico real con adelgazamiento por cizalladura ya que éste es causado principalmente por la goma xantana en el lodo, que provee una red compleja formada por cadenas poliméricas rígidas (William y cols., 2014). En el caso del ZnO a 25 °C, se muestra que los lodos con una concentración de 500 y 1000 ppm presentan un aumento en su esfuerzo de corte (**Figura 21**) y en su viscosidad (**Figura 22**) a bajas y altas tasas de corte, sin embargo, su comportamiento es muy similar, siendo superados levemente por el lodo con 1500 ppm de ZnO. Por otra parte, el lodo con 250 ppm de ZnO presenta un aumento notable en su esfuerzo de corte y su viscosidad comparado tanto con el lodo base como con los lodos con mayor concentración de nanopartículas. Para el SiO₂ se nota que hay un aumento en el esfuerzo de corte que es directamente proporcional a la cantidad de nanopartículas añadidas. Para una concentración de 250 ppm de SiO₂ los valores de esfuerzo de corte son casi idénticos a los del lodo base, por tanto, la viscosidad efectiva no aumenta. Sin embargo, los lodos con 500, 1000 y 1500 ppm muestran un comportamiento ascendente en el esfuerzo cortante y un aumento en la viscosidad efectiva con respecto al lodo base a bajas y altas tasas de corte.

Tabla 7. Propiedades reológicas de los fluidos de perforación a 25 °C y 65.5 °C

Muestra	AV (cP)		PV (cP)		YP (lb/100ft ²)		GS 10s (lb/100ft ²)		GS 10m (lb/100ft ²)	
	25,0°C	65,5°C	25,0°C	65,5°C	25,0°C	65,5°C	25,0°C	65,5°C	25,0°C	65,5°C
LB	33,29	24,18	24,41	17,92	17,75	12,53	7,33	2,23	7,94	1,64
LB + ZnO 250	46,13	31	35,42	22,81	21,43	16,31	9	3,66	10,07	4,62
LB + ZnO 500	39,09	28,16	28,4	20,15	21,36	16,02	8,81	3,77	10,42	4,45
LB + ZnO 1000	38,76	28,6	26,06	23,45	25,4	10,3	8,66	3,78	10,68	5,15
LB + ZnO 1500	39,59	29,18	27,4	21,16	24,37	16,04	8,12	4,54	10,88	6,07
$LB + SiO_2 250$	33,46	24,84	24,04	18,21	18,84	13,26	8,17	1,91	8,44	2,95
$LB + SiO_2 500$	37,7	28,43	24,64	21,05	26,11	14,77	7,85	2,21	8,17	2,29
$\mathrm{LB}+\mathrm{SiO}_2\ 1000$	39,19	27,76	28,32	20,4	21,74	14,7	7,53	2,24	8,15	2,47
LB + SiO ₂ 1500	43,79	30,38	32,33	22,93	22,91	14,89	7,73	2,9	8,36	3,08



Figura 22. Curvas de viscosidad efectiva para los nanofluidos de a) ZnO a 25°C, b) ZnO a 65,5 °C, c) SiO₂ a 25 °C, d) SiO₂ a 65,5 °C.

A $65,5^{\circ}$ el comportamiento reológico es bastante diferente ya que la viscosidad efectiva

del lodo base cae abruptamente debido a la temperatura, en donde se nota un decrecimiento en la viscosidad efectiva de 834 cP en el lodo base a 25 °C a 405 cP en el lodo base a 65,5 °C para una tasa de corte fija de 5,11 s⁻¹. Tras la adición de nanopartículas de ZnO se observa un comportamiento en la curva de consistencia muy similar al de los lodos a 25° C. En el caso de la viscosidad efectiva todos los fluidos presentan un aumento, siendo el lodo con 250 ppm de ZnO el que más aumenta la viscosidad en comparación con el lodo base a 65,5 °C. En el caso del SiO₂ la adición de estas nanopartículas ocasiona una caída en la viscosidad a bajas tasas de corte, pero un aumento en ésta a tasas de corte más altas. En la **Tabla 7**, se muestran los valores de las propiedades reológicas analizadas en este trabajo. Adicionalmente, una discusión de cada propiedad reológica se realiza a continuación.

7.2.3. Viscosidad aparente (AV)

La viscosidad aparente es una medida a altas tasas de corte, esto representa la facilidad de transportar los recortes cuando la broca rota con gran velocidad, por tanto, los fluidos de perforación deben poseer un adelgazamiento por cizalladura con el fin de lograr un efectivo transporte de los recortes (Elochukwu, Gholami, y Dol, 2017; Gbadamosi, Junin, Abdalla, Agi, y Oseh, 2019). En la **Figura 23**, se observa el comportamiento de la viscosidad aparente (AV) para los diferentes nanofluidos a 25 °C y 65,5 °C. Para el ZnO se observa un aumento en AV con respecto al lodo base de un 38,5% para una concentración de 250 ppm a 25 °C. Para 500, 1000 y 1500 ppm, el aumento es muy similar, con 17,4%, 16,4% y 18,9% respectivamente. Para el SiO₂ a 250 ppm, el aumento es muy mínimo (0,5%), sin embargo, un comportamiento creciente se observa al aumentar la concentración, con un aumento máximo de 31,4% para una concentración de 1500 ppm de SiO₂. A 65,5 °C. Sin embargo, las nanopartículas

proveen estabilidad térmica a los nanofluidos a 65,5 °C, logrando una diferencia en AV de 6,8% entre el lodo base a 25 °C y el nanofluido de ZnO a 250 ppm a 65,5 °C y una diferencia de 8,7% entre el lodo base a 25 °C y el nanofluido de SiO₂ a 1500 ppm a 65,5 °C.



Figura 23. Efecto de la concentración de nanopartículas y la temperatura en la viscosidad aparente (AV) para a) ZnO, b) SiO₂.

7.2.4. Viscosidad plástica (PV)



Figura 24. Efecto de la concentración de nanopartículas y la temperatura en la viscosidad plástica (PV) para a) ZnO, b) SiO₂.

La Figura 24, muestra el comportamiento de la viscosidad plástica (PV) para los diferentes nanofluidos a 25 °C y 65,5 °C. A 25 °C para el nanofluido con 250 ppm de ZnO, se observa un aumento máximo de 45% en la PV, sin embargo, un aumento menor se evidencia en concentraciones mayores, con un aumento de 16,3 %, 6.7 % y 12,2 % para 500, 1000 y 1500 ppm de ZnO respectivamente. Para el SiO $_2$ a 25 °C se observa un aumento creciente en PV, logrando un aumento máximo de 32,4% a 1500 ppm, seguido de un aumento de 16% a 1000 ppm de SiO₂. A 65,5 °C es posible apreciar una caída del 36 % en la PV del lodo base comparada con el lodo a 25 °C. Los nanofluidos que mejor amortiguan la pérdida de la viscosidad son el nanofluido con 1000 ppm de ZnO, con una diferencia de 3,9% entre éste y el lodo base a 25 °C y una diferencia de 6% entre el lodo base y el nanofluido con 1500 ppm de ${\rm SiO}_2$ a 65,5 °C. La viscosidad de gran parte de los nanofluidos preparados son consistentes con la literatura al mantenerse entre 18 - 29 cP en su PV a 25 °C, lo que garantiza que los lodos de perforación no van a perder tanta energía debido a la fricción entre el fluido y las paredes del pozo (pérdida de presión por fricción). Como resultado menos presión es necesaria en el bombeo y por consiguiente, menos energía (Jain, Mahto, y Sharma, 2015; Ismail, Aftab, Ibupoto, y Zolkifile, 2016).

Además de las interacciones entre las nanopartículas y las partículas de bentonita, el amortiguamiento en la pérdida de la viscosidad a altas temperaturas se debe a que generalmente los sólidos poseen mayor conductividad térmica que los líquidos. Por tanto, la adición de nanopartículas confiere una mejora en la transferencia de calor del fluido. Esto ayudar a prevenir la degradación de los polímeros viscosificantes como la goma xantana utilizada en este trabajo (William y cols., 2014; Zhu y cols., 2007), ha probado que la conductividad térmica es incluso mayor al agregar polvos de partículas metálicas en los líquidos. Como resultado, un aumento en la concentración de nanopartículas metálicas en los nanofluidos genera un aumento en la estabilidad de la viscosidad a altas temperaturas (William y cols., 2014; Bayat y cols., 2018; Xie, Yu, Li, y Chen, 2011), lo que indica que las nanopartículas pueden suavizar el decrecimiento en la viscosidad, incluso, suprimirlo totalmente si se utilizara una concentración de nanopartículas adecuada. Esto podría ser muy útil en el diseño de fluidos de perforación ya que el comportamiento de un fluido no modificado a temperatura ambiente podría ser similar al de un nanofluido a altas temperaturas, de esta forma la viscosidad podría volverse únicamente función del esfuerzo de corte y de la concentración de nanopartículas y no de la temperatura.

7.2.5. Punto cedente (YP)



Efecto de la concentración de nanopartículas y la temperatura en el punto cedente (YP) para a) ZnO, b) SiO₂.

El punto cedente (YP) es una medida de la capacidad de un fluido de levantar y transportar los recortes. Los fluidos con valores de YP más altos, levantan mejor los recortes (Perween y cols., 2019; Bayat y cols., 2018). Por otra parte, esta propiedad se relaciona con las fuerzas

Figura 25. Efecto de la concentración de nanopartículas y la temperatura en el esfuerzo cedente (YP)

electroquímicas generadas por las cargas superficiales de las partículas reactivas (Ramesh, 2009). En la **Figura 25**, se observa que tanto el ZnO como el SiO₂ a 25 °C, aumentan el YP, mostrando las interacciones electrostáticas entre las nanopartículas y las partículas de bentonita. El aumento máximo se obtiene a una concentración de 1000 ppm para el ZnO (43%) y para 500 ppm de SiO₂ (47%). A 65.5 °C, hay una caída en el punto cedente en el lodo base de 29,4%. Los nanofluidos preparados muestran que logran amortiguar la caída de YP. El nanofluido con 250 ppm de ZnO a 65,5 °C muestra una caída en YP de solo 8,3% comparado con el lodo base a 25°C. Un comportamiento similar sucede con los nanofluidos a 500 y 1500 ppm de ZnO, que presentan caídas de 9,4% y 9,6% respectivamente. Un comportamiento diferente ocurre a 1000 ppm en el ZnO que, por el contrario, disminuye el YP comparado con el lodo base a 65,5 °C. En el caso del SiO₂, un amortiguamiento menor puede apreciarse. El nanofluido con 1500 ppm de SiO₂ presenta un amortiguamiento máximo, con una disminución del 16,1% comparado con el lodo base a 25 °C.

7.2.6. Esfuerzo de gel (GS10s / GS10m)



Figura 26. Efecto de la concentración de nanopartículas de ZnO y SiO₂ además de la temperatura en el esfuerzo de gel para a) GS10s b) GS10m.

El esfuerzo de gel es una medida de las fuerzas electroquímicas en condiciones estáticas del fluido de perforación (Bayat y cols., 2018). La medición inicial del esfuerzo de gel del lodo base a 25°C para 10 segundos (10s) y 10 minutos (10m) fue de 7,33 $lb/100 ft^2$ y 7,94 lb/100ft² respectivamente. Para el SiO_2 se nota que el nanofluido con 250 ppm logra un pequeño aumento en GS10s de 11,4%. Por otra parte, los nanofluidos a mayor concentración presentan un aumento menor que el obtenido por el nanofluido de SiO_2 a 250 ppm. Un comportamiento similar se obtiene tras la adición de ZnO, donde el nanofluido de ZnO a 250 ppm presenta un aumento del 30% comparado con el lodo base. Los nanofluidos a mayor concentración, también presentan un aumento pero menor al del nanofluido a 250 ppm de ZnO. Esto podría indicar que un aumento en las nanopartículas a baja temperatura puede estabilizar las cargas superficiales de la bentonita y las nanopartículas creando una red rígida que confiere el carácter tixotrópico al lodo. Sin embargo, al aumentar la concentración, el exceso de cargas podría desestabilizar un poco el sistema, generando una disminución en el esfuerzo de gel inicial. Por el contrario, el GS10m para el ZnO presenta un comportamiento opuesto, en donde el tiempo podría permitir que las nanopartículas se ubiquen en posiciones óptimas que permita maximizar la interacción entre los materiales del lodo, aumentando así el carácter de la estructura gel, lo que muestra un comportamiento creciente de 26,82%, 31,23%, 34,5% y 37,03 % para el ZnO con 250, 500, 1000 y 1500 pp
m respectivamente. En el caso del SiO $_2$ a 25 °C, el GS10m no presenta una gran variación comparado con el lodo base, lo que podría deberse a una baja interacción entre las partículas de bentonita y las nanopartículas de SiO₂.

A 65,5 °C, el SiO₂ presenta incluso una disminución en el GS10s A 250 ppm con respecto al lodo base. El comportamiento del GS10s del SiO₂ a 65,5 °C es similar al comportamiento a 25 °C, es decir que no se observa un gran aumento en el esfuerzo de gel inicial. Sin embargo,
en el GS10m se genera un aumento de 79% y 87% para el nanofluido con 250 ppm de SiO₂ y 1500 ppm respectivamente comparados con el lodo base a 65,5 °C. Para el ZnO se observa un aumento tanto en el GS10s como en el GS10m que es creciente a medida que se aumenta la concentración de nanopartículas. Asimismo, los valores de GS10m obtenidos por el ZnO son mayores que los valores de GS10s. Lo que confirma que el tiempo permite la organización de las partículas para formar una estructura rígida, lo que se traduce en un aumento en las propiedades tixotrópicas del sistema.

8. Conclusiones

- Se logró la obtención de nanomateriales de alta pureza de SiO₂ y ZnO por el método sol-gel. Estos materiales exhiben una alta resistencia a la degradación térmica, además de potenciales propiedades ópticas para el ZnO al presentar un *band-gap* de 3,327 eV.
- Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas de análisis químico que mostraron una alta cristalinidad en el ZnO con fase cristalina wurtzita, grupo espacial P6₃mc y tamaño de cristalito de 42,91 nm. El SiO₂, por otra parte, presenta una estructura cristalina amorfa. La morfología de los materiales fue estudiada por SEM, observando una morfología de nanohojas para el ZnO y de nanoesferas aglomeradas para el SiO₂.
- Se preparó un fluido de perforación bentonítico base agua que se ajusta muy bien al modelo reológico de Herschel-Bulkley presentando un r² promedio de 0,9994. Este fluido presenta adelgazamiento por cizalladura y un comportamiento plástico real con un esfuerzo de cendencia inicial que disminuye notablemente al aumentar la temperatura.
- Se prepararon nanofluidos de perforación al adicionar los nanomateriales sintetizados al lodo base. Se observó que los nanomateriales lograron aumentar las propiedades reológicas de los nanofluidos en un rango de 18% a 47% comparado con el lodo base. Esto se atribuye al gran área superficial de los nanomateriales y a las interacciones electroquímicas entre las partículas de bentonita y las cargas superficiales de estos, logrando generalmente el mejor desempeño en las propiedades reológicas el nanofluido con 250 ppm de ZnO y el de 1500 ppm de SiO₂.
- Las propiedades térmicas de los nanomateriales permitieron amortiguar hasta un 75%

la caída en algunas propiedades reológicas a altas temperaturas. Esto prueba que los nanomateriales pueden aumentar la conductividad térmica del nanofluido, mejorando la transferencia de calor. De esta forma, los nanofluidos protegen los polímeros viscosificantes de la degradación térmica y permite que estos se enfríen más rápido mientras se mueven hacia la superficie.

• Las concentraciones de los nanomateriales utilizados en este trabajo de investigación fueron relativamente bajas (1500 ppm = 0,15% en peso) comparado con diferentes trabajos que se utilizaron como referencias, en los que se usaron concentraciones de hasta 30000 ppm (3,0% en peso). Aun así, el aumento en las propiedades reológicas ha sido favorable y los nanofluidos han estado en los rangos aceptados por la literatura, lo que permite un correcto transporte de los sólidos sin aumentar excesivamente la presión, además de formar una estructura gel que previene la caída de los sólidos a bajas tasas de corte.

9. Recomendaciones

- Un estudio de potencial Z para la bentonita y las nanopartículas a pH 9 debe ser realizado con el fin de conocer las cargas superficiales y por tanto la estabilidad coloidal de los sistemas preparados. Esto permitiría disctutir más a fondo la dependencia del pH, las cargas superficiales y los fenómenos de atracción – repulsión que son los responsables de la modificación de las propiedades reológicas en los nanofluidos.
- Se recomienda utilizar surfactantes catiónicos que permitan modificar la superficie de los nanomateriales sintetizados. Esto podría generar nanomateriales muy estables coloidalmente y mejores interacciones entre estos y los aditivos de los fluidos de perforación.
- Se recomienda hacer experimentos donde se cambie el orden de adición de los nanomateriales en los fluidos de perforación, preferiblemente agregar los nanomateriales directamente al agua antes de agregar cualquier otro aditivo. En este trabajo los nanomateriales se agregaron después de agregar el agente viscosificante principal (goma xantana), por tanto una mala distribución de los nanomateriales pudo haberse logrado y esto pudo haber limitado el potencial de las nanopartículas en la mejora de las propiedades reológicas y térmicas.
- La comparación de los resultados en este campo de investigación es muy difícil debido a la gran cantidad de variables complejas que existen a la hora de elegir un fluido base, los aditivos y las propiedades reológicas que este exhibe. Por tanto, para futuros trabajos de investigación que utilicen este trabajo como guía, se recomienda que se estandaricen los protocolos de preparación de los lodos de perforación y se eviten las mezclas de los nanomateriales en un solo nanofluido. Adicionalmente, se recomienda que el proyecto se enfoque a la mejora de ciertas propiedades objetivo y se identifiquen

los nanofluidos que mejoran ciertas propiedades sin causar un impacto negativo en las otras.

Referencias Bibliográficas

- Abdo, J., y Haneef, M. (2012). Nano-enhanced drilling fluids: pioneering approach to overcome uncompromising drilling problems. Journal of Energy Resources Technology, 134(1).
- Afolabi, R. O., Orodu, O. D., y Seteyeobot, I. (2018). Predictive modelling of the impact of silica nanoparticles on fluid loss of water based drilling mud. Applied Clay Science, 151, 37–45.
- Agarwal, S., Jangir, L. K., Rathore, K. S., Kumar, M., y Awasthi, K. (2019). Morphologydependent structural and optical properties of zno nanostructures. *Applied Physics A*, 125(8), 1–7.
- Akir, S., Barras, A., Coffinier, Y., Bououdina, M., Boukherroub, R., y Omrani, A. D. (2016). Eco-friendly synthesis of zno nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of rhodamine b. *Ceramics International*, 42(8), 10259–10265.
- Al Abdullah, K., Awad, S., Zaraket, J., y Salame, C. (2017). Synthesis of zno nanopowders by using sol-gel and studying their structural and electrical properties at different temperature. *Energy Procedia*, 119, 565–570.
- Alim, K. A., Fonoberov, V. A., Shamsa, M., y Balandin, A. A. (2005). Micro-raman investigation of optical phonons in zno nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 97(12), 124313.
- Amanullah, M., Al-Arfaj, M. K., y Al-Abdullatif, Z. (2011). Preliminary test results of nanobased drilling fluids for oil and gas field application. En Spe/iadc drilling conference and exhibition.
- Anžlovar, A., Crnjak Orel, Z., Kogej, K., y cols. (2012). Polyol-mediated synthesis of zinc

oxide nanorods and nanocomposites with poly (methyl methacrylate). Journal of Nanomaterials, 2012.

- Aybar, H. Ş., Sharifpur, M., Azizian, M. R., Mehrabi, M., y Meyer, J. P. (2015). A review of thermal conductivity models for nanofluids. *Heat Transfer Engineering*, 36(13), 1085–1110.
- Azlina, H., Hasnidawani, J., Norita, H., y Surip, S. (2016). Synthesis of sio2 nanostructures using sol-gel method. Acta Phys. Pol. A, 129(4), 842–844.
- Bayat, A. E., Moghanloo, P. J., Piroozian, A., y 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.
- Behari, J. (2010). Principles of nanoscience: an overview.
- Brinker, C. J., y Scherer, G. W. (2013). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press.
- Brown, M. E., y Gallagher, P. K. (2003). Handbook of thermal analysis and calorimetry: applications to inorganic and miscellaneous materials. Elsevier.
- Caenn, R., Darley, H. C., y Gray, G. R. (2011). Composition and properties of drilling and completion fluids. Gulf professional publishing.
- Chakraborty, T., Chakraborty, A., Shukla, M., y Chattopadhyay, T. (2019). Zno-bentonite nanocomposite: an efficient catalyst for discharge of dyes, phenol and cr (vi) from water. *Journal of Coordination Chemistry*, 72(1), 53–68.
- Cheraghian, G. (2021). Nanoparticles in drilling fluid: A review of the state-of-the-art. journal of materials research and technology, 13, 737–753.
- Cheraghian, G., Wu, Q., Mostofi, M., Li, M.-C., Afrand, M., y Sangwai, J. S. (2018). Effect

of a novel clay/silica nanocomposite on water-based drilling fluids: Improvements in rheological and filtration properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 339–350.

Dahman, Y. (2017). Nanotechnology and functional materials for engineers. Elsevier.

- Darabi, H., Adelifard, M., y Rajabi, Y. (2019). Characterization of nonlinear optical refractive index for graphene oxide-silicon oxide nanohybrid composite. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 28(01), 1950005.
- Dinesh, V., Biji, P., Ashok, A., Dhara, S., Kamruddin, M., Tyagi, A., y Raj, B. (2014). Plasmon-mediated, highly enhanced photocatalytic degradation of industrial textile dyes using hybrid zno@ ag core-shell nanorods. RSC Advances, 4(103), 58930-58940.
- Dubey, R., Rajesh, Y., y More, M. (2015). Synthesis and characterization of sio2 nanoparticles via sol-gel method for industrial applications. *Materials Today: Proceedings*, 2(4-5), 3575–3579.
- Elochukwu, H., Gholami, R., y Dol, S. S. (2017). An approach to improve the cuttings carrying capacity of nanosilica based muds. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 152, 309–316.
- El Rassy, H., y Pierre, A. (2005). Nmr and ir spectroscopy of silica aerogels with different hydrophobic characteristics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(19-20), 1603–1610.
- Friedheim, J., Young, S., De Stefano, G., Lee, J., y Guo, Q. (2012). Nanotechnology for oilfield applications-hype or reality? En Spe international oilfield nanotechnology conference and exhibition.
- Gbadamosi, A. O., Junin, R., Abdalla, Y., Agi, A., y Oseh, J. O. (2019). Experimental investigation of the effects of silica nanoparticle on hole cleaning efficiency of waterbased drilling mud. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 172, 1226–1234.

- Ghanbari, S., Kazemzadeh, E., Soleymani, M., y Naderifar, A. (2016). A facile method for synthesis and dispersion of silica nanoparticles in water-based drilling fluid. *Colloid* and Polymer Science, 294(2), 381–388.
- Girvin, S. M., y Yang, K. (2019). Modern condensed matter physics. Cambridge University Press.
- Handbook, B. F. (1996). Baroid drilling fluids. HOUSTON, USA.-1990.-PAG, 56-80.
- Hasnidawani, J., Azlina, H., Norita, H., Bonnia, N., Ratim, S., y Ali, E. (2016). Synthesis of zno nanostructures using sol-gel method. *Proceedia Chemistry*, 19, 211–216.
- Hassani, S. S., Amrollahi, A., Rashidi, A., Soleymani, M., y Rayatdoost, S. (2016). The effect of nanoparticles on the heat transfer properties of drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146, 183–190.
- Hayashi, S., Nakamori, N., y Kanamori, H. (1979). Generalized theory of average dielectric constant and its application to infrared absorption by zno small particles. *Journal of* the Physical Society of Japan, 46(1), 176–183.
- Horikoshi, S., y Serpone, N. (2013). Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications. John Wiley & Sons.
- Irgens, F. (2014). Rheology and non-newtonian fluids. Springer.
- Ismail, A., Aftab, A., Ibupoto, Z., y Zolkifile, N. (2016). The novel approach for the enhancement of rheological properties of water-based drilling fluids by using multi-walled carbon nanotube, nanosilica and glass beads. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 139, 264–275.
- Jain, R., Mahto, V., y Sharma, V. (2015). Evaluation of polyacrylamide-grafted-polyethylene glycol/silica nanocomposite as potential additive in water based drilling mud for reactive shale formation. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 26, 526–537.

- Javeri, S. M., Haindade, Z. M. W., Jere, C. B., y cols. (2011). Mitigating loss circulation and differential sticking problems using silicon nanoparticles. En Spe/iadc middle east drilling technology conference and exhibition.
- Juraschek, D. M., y Spaldin, N. A. (2017). Sounding out optical phonons. *Science*, 357(6354), 873–874.
- Kang, Y., She, J., Zhang, H., You, L., y Song, M. (2016). Strengthening shale wellbore with silica nanoparticles drilling fluid. *Petroleum*, 2(2), 189–195.
- Khan, M. F., Ansari, A. H., Hameedullah, M., Ahmad, E., Husain, F. M., Zia, Q., ... others (2016). Sol-gel synthesis of thorn-like zno nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-antibiotics. *Scientific reports*, 6(1), 1–12.
- Khokhra, R., Singh, R. K., y Kumar, R. (2015). Effect of synthesis medium on aggregation tendencies of zno nanosheets and their superior photocatalytic performance. *Journal* of Materials Science, 50(2), 819–832.
- Kunc, F., Balhara, V., Sun, Y., Daroszewska, M., Jakubek, Z. J., Hill, M., ... Johnston, L. J. (2019). Quantification of surface functional groups on silica nanoparticles: Comparison of thermogravimetric analysis and quantitative nmr. *Analyst*, 144 (18), 5589–5599.
- Liang, Y., Ouyang, J., Wang, H., Wang, W., Chui, P., y Sun, K. (2012). Synthesis and characterization of core-shell structured sio2@ yvo4: Yb3+, er3+ microspheres. Applied surface science, 258(8), 3689–3694.
- Machado, W. A., Alves, H. d. O., y da Hora Machado, A. E. (2019). Synthesis and evaluation of the photocatalytic activity of nanostructured composites based on sio2 recovered by tio2. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, 11(2), 83–90.

Mao, H., Qiu, Z., Shen, Z., y Huang, W. (2015). Hydrophobic associated polymer based

silica nanoparticles composite with core-shell structure as a filtrate reducer for drilling fluid at utra-high temperature. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 129, 1–14.

- Mustapha, S., Ndamitso, M., Abdulkareem, A., Tijani, J., Shuaib, D., Mohammed, A., y Sumaila, A. (2019). Comparative study of crystallite size using williamson-hall and debye-scherrer plots for zno nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience* and Nanotechnology, 10(4), 045013.
- Nagaraju, G., Prashanth, S., Shastri, M., Yathish, K., Anupama, C., Rangappa, D., y cols. (2017). Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of ag-zno nanomaterial. *Materials Research Bulletin*, 94, 54–63.
- Nistor, S., Ghica, D., Stefan, M., Vlaicu, I., Barascu, J., y Bartha, C. (2013). Magnetic defects in crystalline zn (oh) 2 and nanocrystalline zno resulting from its thermal decomposition. *Journal of alloys and compounds*, 548, 222–227.
- Ong, C. B., Ng, L. Y., y Mohammad, A. W. (2018). A review of zno nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536–551.
- Osman, D. A. M., y Mustafa, M. A. (2015). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using zinc acetate dihydrate and sodium hydroxide. *Journal of Nanoscience* and Nanoengineering, 1(4), 248–251.
- Pankove, J. (1971). Optical processes in semiconductors p renti ice-hall, englewood cliffs. NJ.
- Parizad, A., Shahbazi, K., y Tanha, A. A. (2018). Enhancement of polymeric water-based drilling fluid properties using nanoparticles. *Journal of Petroleum Science and Engi-*

neering, 170, 813–828.

Perween, S., Thakur, N. K., Beg, M., Sharma, S., y 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.

Pierre, A. C. (2020). Introduction to sol-gel processing. Springer Nature.

- Pohl, E., y Osterholtz, F. (1985). Kinetics and mechanism of aqueous hydrolysis and condensation of alkyltrialkoxysilanes. En *Molecular characterization of composite interfaces* (pp. 157–170). Springer.
- Ponmani, S., Nagarajan, R., Sangwai, J. S., y cols. (2016). Effect of nanofluids of cuo and zno in polyethylene glycol and polyvinylpyrrolidone on the thermal, electrical, and filtration-loss properties of water-based drilling fluids. SPE Journal, 21(02), 405–415.
- Ramesh, K. T. (2009). Nanomaterials. En Nanomaterials (pp. 1–20). Springer.
- Ronda, L., Bruno, S., Campanini, B., Mozzarelli, A., Abbruzzetti, S., Viappiani, C., ... Bettati, S. (2015). Immobilization of proteins in silica gel: biochemical and biophysical properties. *Current Organic Chemistry*, 19(17), 1653–1668.
- Savins, J., y Roper, W. (1954). A direct-indicating viscometer for drilling fluids. En Drilling and production practice.
- Sharma, M. M., Zhang, R., Chenevert, M. E., Ji, L., Guo, Q., Friedheim, J., y cols. (2012). A new family of nanoparticle based drilling fluids. En Spe annual technical conference and exhibition.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis. Cengage learning.
- Srivatsa, J. T., Ziaja, M. B., y cols. (2011). An experimental investigation on use of nanoparticles as fluid loss additives in a surfactant-polymer based drilling fluids. En

NANOPARTICULAS EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN

International petroleum technology conference.

Sun, J., Xu, Z., Li, W., y Shen, X. (2017). Effect of nano-sio2 on the early hydration of alite-sulphoaluminate cement. Nanomaterials, 7(5), 102.

Swaco, M. (1998). Engineering drilling fluid manual. MI Swaco, March.

- Vargas Clavijo, J., y cols. (2015). Variables que afectan la magnitud del radio de invasión y la pérdida de permeabilidad por efecto de la variación de esfuerzos durante la perforación (Tesis Doctoral no publicada). Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín.
- Vella, E., Messina, F., Cannas, M., y Boscaino, R. (2011). Unraveling exciton dynamics in amorphous silicon dioxide: Interpretation of the optical features from 8 to 11 ev. *Physical Review B*, 83(17), 174201.
- Vryzas, Z., y Kelessidis, V. C. (2017). Nano-based drilling fluids: A review. *Energies*, 10(4), 540.
- Warring, S. L., Beattie, D. A., y McQuillan, A. J. (2016). Surficial siloxane-to-silanol interconversion during room-temperature hydration/dehydration of amorphous silica films observed by atr-ir and tir-raman spectroscopy. *Langmuir*, 32(6), 1568–1576.
- Waseda, Y., Matsubara, E., y Shinoda, K. (2011). X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. Springer Science & Business Media.
- William, J. K. M., Ponmani, S., Samuel, R., Nagarajan, R., y Sangwai, J. S. (2014). Effect of cuo and zno nanofluids in xanthan gum on thermal, electrical and high pressure rheology of water-based drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 117, 15–27.
- Xie, H., Yu, W., Li, Y., y Chen, L. (2011). Discussion on the thermal conductivity enhancement of nanofluids. Nanoscale research letters, 6(1), 1–12.

Zhang, Y., y Mu, J. (2007). Controllable synthesis of flower-and rod-like zno nanostructures

by simply tuning the ratio of sodium hydroxide to zinc acetate. Nanotechnology, 18(7), 075606.

Zhu, H., Zhang, C., Tang, Y., Wang, J., Ren, B., y Yin, Y. (2007). Preparation and thermal conductivity of suspensions of graphite nanoparticles. *Carbon*, 45(1), 226–228.

Apéndice

Apéndice A. Análisis estadístico de los modelos reológicos

Tabla 8. Determinación del coeficiente de determinación para los diferentes modelos reológicos

Modelo	Ecuación	Temperatura		Estadistica	
			Muestra	r^2	r ² promedio
			Lodo base	0.98301	
			$LB + SiO_2 250$	0.97968	
			$LB + SiO_2500$	0.96275	
			$LB + SiO_21000$	0.9791	
		25°C	$LB + SiO_21500$	0.97488	
			LB + ZnO250	0.98632	
			LB + ZnO500	0.98101	
			LB + ZnO1000	0.97271	
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu \gamma$		LB + ZnO1500	0.97626	0.97597222
			Lodo base	0.96761	
			$LB + SiO_2 250$	0.96253	
			$LB + SiO_2500$	0.97168	
		65,5°C	$LB + SiO_21000$	0.97047	
			$LB + SiO_21500$	0.97407	
			LB + ZnO250	0.98382	
			LB + ZnO500	0.97863	
			LB + ZnO1000	0.9864	
			LB + ZnO1500	0.97657	
			Lodo base	0.97437	
			$LB + SiO_2 250$	0.97876	
			$LB + SiO_2500$	0.98875	
			$LB + SiO_21000$	0.98248	
		25°C	$LB + SiO_21500$	0.98715	
			LB + ZnO250	0.97934	
			LB + ZnO500	0.9761	
			LB + ZnO1000	0.98106	
Ley de la potencia	$\tau = K \gamma^n$		LB + ZnO1500	0.9784	0.98533222
			Lodo base	0.99317	
			$LB + SiO_2 250$	0.99895	
			$LB + SiO_2500$	0.99681	
		65,5°C	$LB + SiO_21000$	0.99871	
			$LB + SiO_21500$	0.99798	
			LB + ZnO250	0.9871	
			LB + ZnO500	0.98467	
			LB + ZnO1000	0.9714	
			LB + ZnO1500	0.98078	
			Lodo base	0.99964	
			$LB + SiO_2 250$	0.99978	

NANOPARTICULAS EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN

			$LB + SiO_2 1000$	0.9998	
		25°C	$LB + SiO_2 1500$	0.99919	
			LB + ZnO250	0.99951	
			LB + ZnO500	0.99965	
			LB + ZnO1000	0.99996	
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \gamma^n$		LB + ZnO1500	0.99999	0.99947833
			Lodo base	0.99855	
			$LB + SiO_2 250$	0.9994	
			$\mathrm{LB}+\mathrm{SiO}_2500$	0.99974	
		65,5°C	$LB + SiO_21000$	0.99992	
			$LB + SiO_2 1500$	0.99972	
			LB + ZnO250	0.99898	
			LB + ZnO500	0.99963	
			LB + ZnO1000	0.99756	
			LB + ZnO1500	0.99966	