

**FORMULACIÓN DE TRATAMIENTOS POS-FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO  
PARA DISMINUIR EL DAÑO CAUSADO POR EL POLÍMERO DE LOS FLUIDOS  
DE FRACTURA BASE AGUA**

**Fabián Alfredo Carrascal Delgado  
Ingeniero Químico y Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
Bucaramanga  
2013**

**FORMULACIÓN DE TRATAMIENTOS POS-FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO  
PARA DISMINUIR EL DAÑO CAUSADO POR EL POLÍMERO DE LOS FLUIDOS  
DE FRACTURA BASE AGUA**

**Fabián Alfredo Carrascal Delgado**  
**Ingeniero Químico y Químico**

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de Magíster  
en Química.

Directores

**Químico, M.Sc., Ph.D. Daniel Ricardo Molina Velasco**  
**Universidad Industrial de Santander**

**Química, M.Sc. Zarith del Pilar Pachón**  
**Instituto Colombiano del Petróleo, ICP**  
**Empresa Colombiana de Petróleos, ECOPETROL S.A.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE QUÍMICA**  
**Bucaramanga**

**2013**

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN _____	17
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN _____	21
2. OBJETIVO _____	26
3. MARCO TEÓRICO _____	27
3.1 FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO _____	29
3.2 DAÑOS EN LA FRACTURA _____	30
3.3 FLUIDO DE FRACTURA _____	34
3.3.1 <i>Polímeros</i> _____	34
3.3.1.1 Goma Guar _____	34
3.3.1.2 Goma Guar modificada _____	35
3.3.1.3 Derivados de la celulosa _____	37
3.3.1.4 Goma Xanthan _____	38

3.3.1.5 El almidón _____	39
3.3.2 <i>Entrecruzadores del polímero</i> _____	40
3.3.2.1 Boratos _____	41
3.3.3 <i>Rompedores del fluido de fractura</i> _____	45
3.3.3.1 Agentes oxidantes _____	45
3.3.3.2 Enzimas _____	48
4. ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE _____	49
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL _____	51
5.1. PRUEBAS PRELIMINARES _____	53
5.2. COMPATIBILIDAD DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC CON CRUDO DEL CAMPO CHICHIMENE, FORMACIÓN K-1 _____	55
5.3 COMPATIBILIDAD DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC CON LOS MINERALES DE LA FORMACIÓN _____	55
5.4 DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO DEL FLUIDO DE FRACTURA _____	57
5.4.1 <i>Polímero en suspensión: gel lineal</i> _____	58
5.4.2 <i>Polímero en suspensión: fluido de fractura roto</i> _____	58

5.4.3	<i>Polímero concentrado: filter cake</i>	59
5.4.3.1	Diseño factorial de experimentos	60
5.5	ACTIVIDAD DINÁMICA A T <sub>y</sub> DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC	61
5.6	DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO RETENIDO EN UN MEDIO POROSO	62
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
6.1	COMPATIBILIDAD DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC CON CRUDO DEL CAMPO CHICHIMENE, FORMACIÓN K-1	65
6.2	COMPATIBILIDAD DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC CON LOS MINERALES DE LA FORMACIÓN	69
6.3	DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO DEL FLUIDO DE FRACTURA	79
6.3.1	<i>Polímero en suspensión: gel lineal</i>	79
6.3.2	<i>Polímero en suspensión: fluido de fractura roto</i>	82
6.3.3	<i>Polímero concentrado: filter cake</i>	85
6.3.3.1	Diseño factorial de experimentos	88
6.4	ACTIVIDAD DINÁMICA A T <sub>y</sub> DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC	98

6.5	DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO RETENIDO EN UN MEDIO POROSO	103
7.	CONCLUSIONES	115
8.	RECOMENDACIONES	117
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
	ANEXOS	132

## ÍNDICE DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Variación en la producción de pozos productores de hidrocarburos antes y después de estimulación_____	24
Tabla 2. Tratamientos pos frac evaluados _____	51
Tabla 3. Concentraciones de los componentes principales de los tratamientos pos-frac _____	54
Tabla 4. Formulación fluido de fractura 30 lb de polímero _____	59
Tabla 5. Diseño experimental _____	61
Tabla 6. Disolución de arenas en tratamientos pos-frac _____	78
Tabla 7. Valores promedio de las medidas de velocidad de degradación del polímero del fluido de fractura: gel lineal _____	80
Tabla 8. Valores promedio de las medidas de velocidad de degradación del polímero del fluido de fractura: fluido de fractura roto _____	83
Tabla 9. Valores obtenidos de la velocidad de degradación del polímero del fluido de fractura concentrado: filter cake _____	86
Tabla 10. Observaciones visuales de la degradación del filter cake _____	87

Tabla 11. Diseño factorial de experimentos _____	89
Tabla 12. Análisis anova de varianza _____	90
Tabla 13. Efectos estimados de la respuesta concentración de glucosa _____	92
Tabla 14. Resultados estimados de la concentración de glucosa _____	94
Tabla 15. valores de las medidas de velocidad de degradación del polímero del fluido de fractura: gel lineal _____	102
Tabla 16. Recuperación del polímero del fluido de fractura después de la aplicación del tratamiento pos frac 2 _____	109
Tabla 17. Recuperación del polímero del fluido de fractura después de la aplicación de los tratamientos pos frac 4 y 6 _____	110
Tabla 18. Recuperación del polímero del fluido de fractura después de la aplicación del tratamiento pos frac 7 _____	112
Tabla 19. Análisis químico de los filtrados de las pruebas de compatibilidad fluido roca, arenas Apiay-11 _____	132
Tabla 20. Análisis químico de los filtrados de las pruebas de compatibilidad fluido roca, arenas Libertad Norte-1 - _____	132
Tabla 21. Calibración del método del DNS _____	133
Tabla 22. Medida de la degradación del polímero en suspensión: gel lineal (experimento 1) _____	133

Tabla 23. Medida de la degradación del polímero en suspensión: gel lineal (experimento 2)	133
Tabla 24. Medida de la degradación del polímero en suspensión: gel lineal (experimento 3)	134
Tabla 25. Desviación estándar de las mediciones de degradación del polímero en suspensión: gel lineal	134
Tabla 26. Medida de la degradación del polímero en suspensión: fluido de fractura roto (experimento 1)	134
Tabla 27. Medida de la degradación del polímero en suspensión: fluido de fractura roto (experimento 2)	135
Tabla 28. Medida de la degradación del polímero en suspensión: fluido de fractura roto (experimento 3)	135
Tabla 29. Desviación estándar de las mediciones de degradación del polímero del en suspensión: fluido de fractura	135
Tabla 30. Análisis fisicoquímico efluentes coreflooding aplicación ácido glicólico, primera vez	136
Tabla 31. Análisis fisicoquímico efluentes coreflooding aplicación ácido glicólico, segunda vez	136

## ÍNDICE DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Índice de Productividad del campo Yariguí Cantagallo: 2005- 2006	21
Figura 2. Masa de polímero ( <i>filter cake</i> ) formada a lo largo de la fractura	22
Figura 3. Fluido de fractura residual en el empaque de propante	22
Figura 4. Relación entre la permeabilidad retenida y la pérdida económica en los ingresos de producción	23
Figura 5. Tipos de daños en la fractura	30
Figura 6. Estructura química de la goma guar	35
Figura 7. Estructura química de la HPG	36
Figura 8. Estructura química de la HEC	38
Figura 9. Estructura química de la goma Xanthica	39
Figura 10. Estructura química del almidón	40
Figura 11. Equilibrio del ácido bórico con el ion monoborato en función del pH y la temperatura	42

Figura 12. Entrecruzamiento entre el ión monoborato y moléculas de goma guar	43
Figura 13. Procedimiento utilizado para la evaluación de tratamientos pos-frac	52
Figura 14. Compatibilidades crudo CH-26 vs KCl 1%	65
Figura 15. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac1	66
Figura 16. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 2	67
Figura 17. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 3	67
Figura 18. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 4	67
Figura 19. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 5	68
Figura 20. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 6	68
Figura 21. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 7	68
Figura 22. Arenas del pozo Apiay-11 antes y después de la pruebas de compatibilidad fluido roca con los tratamientos pos-frac	69
Figura 23. Arenas del pozo Libertad Norte-1 antes y después de la pruebas de compatibilidad fluido roca con los tratamientos pos-frac	69
Figura 24. Compatibilidades agua de formación sintética CH-26 vs filtrados pruebas de compatibilidad fluido- roca (arenas Apiay-11)	70

Figura 25. Compatibilidades agua de formación CH-26 vs filtrados pruebas de compatibilidad fluido- roca (arenas Libertad Norte-1)	71
Figura 26. Contenido de sodio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca	72
Figura 27. Contenido de potasio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca	72
Figura 28. Contenido de calcio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca	73
Figura 29. Contenido de magnesio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca	73
Figura 30. Contenido de hierro en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca	74
Figura 31. Contenido de silicio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca	74
Figura 32. Contenido de aluminio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca	75
Figura 33. Análisis químicos normalizados de los filtrados de las pruebas de compatibilidad fluido roca, arenas Apiay-11	76
Figura 34. Análisis químicos normalizados de los filtrados de las pruebas de compatibilidad fluido roca, arenas Libertad Norte-1	77

Figura 35. Curva de calibración del DNS _____	79
Figura 36. Velocidad de degradación del polímero: gel lineal _____	81
Figura 37. Velocidad de degradación del polímero: fluido de fractura roto _____	83
Figura 38. <i>Filter cake</i> generado con fluido de fractura de 30 Lb _____	85
Figura 39. Velocidad de degradación del polímero concentrado: <i>filter cake</i> _____	86
Figura 40. Efectos de la probabilidad normalizada en la respuesta _____	91
Figura 41. Carta de Pareto normalizada _____	93
Figura 42. Valores calculados vs. Valores experimentales de concentración de glucosa _____	95
Figura 43. Residuales vs valor calculado _____	96
Figura 44. Superficie de respuesta estimada _____	97
Figura 45. Contorno de la superficie de respuesta estimada _____	97
Figura 46. Retornos pruebas de interacción dinámica tratamientos pos-frac _____	99
Figura 47. Evaluación retorno de permeabilidad de la interacción dinámica de los tratamientos pos frac con una berea _____	100
Figura 48. Cinética de hidrólisis del polímero: gel lineal vs retornos tratamientos pos-frac _____	103

Figura 49. Preparación de los medios porosos _____	104
Figura 50. Medios porosos utilizados en las evaluaciones de degradación del polímero del fluido de fractura _____	104
Figura 51. Fluido de fractura armado utilizado en las pruebas de desplazamiento a través de los medios porosos _____	105
Figura 52. Fluido de fractura roto a condición estática (110°C) _____	105
Figura 53. Evaluación a condición dinámica del tratamiento pos frac 2 _____	106
Figura 54. Evaluación a condición dinámica de los tratamientos pos frac 4 y 6 _____	107
Figura 55. Evaluación a condición dinámica del tratamiento pos frac 7 _____	108
Figura 56. Análisis físico-químico efluentes coreflooding aplicación ácido glicólico, primera vez _____	113
Figura 57. Análisis físico-químico efluentes coreflooding aplicación ácido glicólico, segunda vez _____	114

## RESUMEN

### FORMULACIÓN DE TRATAMIENTOS POS-FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO PARA DISMINUIR EL DAÑO CAUSADO POR EL POLÍMERO DE LOS FLUIDOS DE FRACTURA BASE AGUA \*

FABIÁN ALFREDO CARRASCAL DELGADO \*\*

**PALABRAS CLAVES:** fracturamiento hidráulico, fluido de fractura, polímero, rompedores, permeabilidad, DNS

El fracturamiento hidráulico es una de las técnicas de estimulación de yacimientos petrolíferos más utilizada para incrementar la producción. Consiste en crear y mantener una fractura en la formación. La fractura se produce por un incremento de la presión durante la inyección de un fluido o gel de fractura el cual desarrolla una alta viscosidad debido a la reacción entre un polímero y un agente entrecruzante. Un material inerte que sirve de soporte y tiene alta resistencia a la presión, llamado propano, es transportado en el gel y mantiene la fractura abierta. Finalizada la operación de fracturamiento el gel disminuye su viscosidad debido a la acción de agentes oxidantes y/o enzimas, denominados rompedores, que son dosificados en él y facilitan la recuperación del polímero a superficie.

En este trabajo, mediante pruebas de laboratorio y simulando las condiciones de las formaciones de los pozos productores del campo Chichimene, formación K-1, ubicados en los llanos orientales colombianos y operados por Ecopetrol S.A., se evaluaron ocho agentes químicos, de diferente naturaleza química, como componentes principales de tratamientos pos-fracturamiento. Las pruebas realizadas incluyeron compatibilidad con los fluidos y las rocas de la formación, el desarrollo de una metodología para la cuantificación o medida de la degradación del polímero del fluido de fractura y evaluación de la estabilidad térmica de los componentes principales de los tratamientos, entre otras. Finalmente se seleccionaron los mejores tratamientos y se realizaron pruebas de desplazamiento a través de medios porosos que simulaban las rocas fracturadas.

Los resultados obtenidos en las pruebas de desplazamiento a través de medios porosos revelan que, después de inyectar y desplazar el fluido de fractura y generar el daño por polímero, la aplicación de los tratamientos pos-fracturamiento producen mejoras en la permeabilidad superiores al 60%.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Químico, M.Sc., Ph.D. Daniel Ricardo Molina Velasco y Química, M.Sc. Zarith del Pilar Pachón

## ABSTRACT

### **POST-FRACTURING TREATMENT FORMULATION TO REDUCE THE POLYMERIC DAMAGE CAUSED BY FRACTURE FLUIDS WATER BASE \***

**FABIÁN ALFREDO CARRASCAL DELGADO \*\***

**KEYWORDS:** hydraulic fracturing, fracturing fluid, polymer, breakers, permeability, DNS

Hydraulic fracturing is one of the most used techniques in oilfield stimulation to increase production. During hydraulic fracturing is created and maintained a fracture in formation. The fracture is caused by an increase in pressure during injection of a fracture fluid which develops a high viscosity due to reaction between a polymer and a crosslinking agent. An inert material which serves as a support and has high pressure resistance, called proppant, is transported in the fluid and it holds the fracture open. After the fracturing operation the fluid decreases its viscosity due to the action of oxidizing agents and / or enzymes, known as breakers, which are dosed into the fracture fluid and facilitate recovery of the polymer to surface.

In this work, simulating the conditions of Chichimene oilfield, formation K-1, located in the eastern Colombians plains, oilfield operated by Ecopetrol SA, it was evaluated eight chemicals agents of different chemical nature as principal components post-fracturing treatments. Tests included compatibility with fluids and formation rocks, development of a methodology for quantification or measurement of polymer degradation from fracture fluid and thermal stability evaluation of the treatment, among other. Finally it was selected the best treatments and were tested for displacement through porous media simulating fractured rocks.

The results obtained in the displacement tests through porous media show that, after injection and displacement of the fracture fluid and generate the polymeric damage, applying post-fracturing treatments produced improvements in permeability of over 60%.

---

\* Graduation Project

\*\* Faculty of sciences. School of Chemistry. Directed by: Chemist, M.Sc., Ph.D. Daniel Ricardo Molina Velasco and Chemist, M.Sc. Zarith del Pilar Pachón

## INTRODUCCIÓN

El fracturamiento hidráulico es una de las técnicas de estimulación de yacimientos petrolíferos más utilizada para incrementar la producción. Consiste en crear y mantener una fractura en la formación. La formación es una agrupación de rocas con características litológicas similares (en composición química y estructura física) en la que se encuentra confinado naturalmente el petróleo. La fractura se produce por un incremento de la presión durante la inyección de un fluido o gel de fractura el cual desarrolla una alta viscosidad debido a la reacción entre un polímero y un agente entrecruzante. Un material inerte que sirve de soporte y tiene alta resistencia a la presión, llamado propante, es transportado en el gel y mantiene la fractura abierta. Finalizada la operación de fracturamiento el gel disminuye su viscosidad debido a la acción de agentes oxidantes y/o enzimas, denominados rompedores, que son dosificados en él y facilitan la recuperación del polímero a superficie.

La eficiencia de la fractura puede disminuir debido a residuos poliméricos que no reaccionan con los rompedores, siendo retenidos en la fractura y en la formación adyacente. Estos residuos producen bloqueos del sistema poroso generando obstrucción al paso de los fluidos y, por tanto, una disminución en la permeabilidad de la zona fracturada.

En este trabajo, mediante pruebas de laboratorio y simulando las condiciones de las formaciones de los pozos productores del campo Chichimene, formación K-1, ubicados en los llanos orientales colombianos y operados por Ecopetrol S.A., se evaluaron ocho agentes químicos, de diferente naturaleza química, como componentes principales de tratamientos pos-fracturamiento. Las pruebas

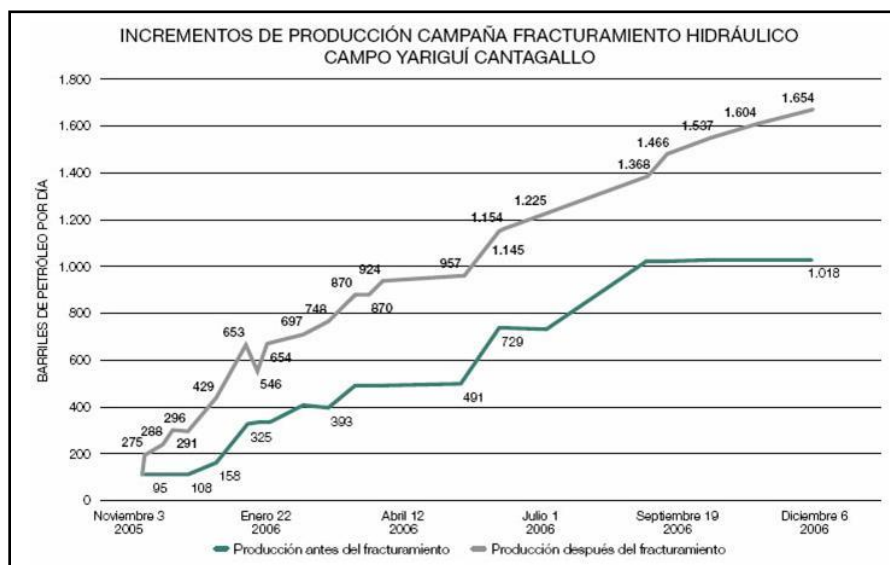
realizadas incluyeron compatibilidad de los tratamientos con los fluidos y las rocas de la formación, el desarrollo de una metodología para la cuantificación o medida de la degradación del polímero del fluido de fractura y evaluación de la estabilidad térmica de los componentes principales de los tratamientos, entre otras. Finalmente se seleccionaron los mejores tratamientos y se realizaron pruebas de desplazamiento a través de medios porosos que simulaban las rocas fracturadas.

Los resultados obtenidos en las pruebas de desplazamiento a través de medios porosos revelan que, después de inyectar y desplazar el fluido de fractura y generar el daño por polímero, la aplicación de los tratamientos pos-fracturamiento producen mejoras en la permeabilidad superiores al 60%.

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

El fracturamiento hidráulico es una de las técnicas de estimulación de pozos petroleros más utilizada para acelerar las reservas e incrementar el Índice de Productividad (IP). Aunque en los casos exitosos el fracturamiento hidráulico puede incrementar el IP entre un 50 y un 100%, como fue el caso del campo Yariguí-Cantagallo entre los años 2005 y 2006 (ver figura 1), estas operaciones no son cien por ciento óptimas [1].

**Figura 1.** Índice de Productividad del campo Yariguí Cantagallo: 2005- 2006

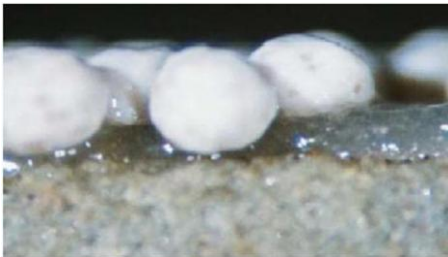


Fuente: [http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta\\_petrolera119/rev\\_tecnologia.htm](http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta_petrolera119/rev_tecnologia.htm)

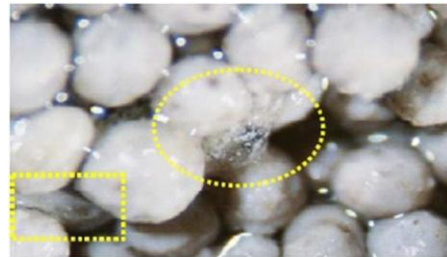
La primera causa para no alcanzar una fractura óptima es una mala limpieza del fluido de fractura [2,3,4], recuperándose menos del 50% del polímero total inyectado durante la operación [5,6].

La concentración de masas poliméricas a lo largo de la cara de la fractura, comúnmente denominadas *filter cake*, (ver figura 2) o residuos poliméricos en el empaque de propante (ver figura 3), contribuyen a una mala limpieza del fluido de fractura [2,7,8]. Recientes investigaciones han determinado, usando cálculos numéricos, que el daño causado por el *filter cake* puede reducir la permeabilidad alrededor del 90% [2,8,9], y los residuos poliméricos en el empaque de propante pueden llegar a reducir su permeabilidad hasta un 40% [10].

**Figura 2.** Masa de polímero (*filter cake*) formada a lo largo de la fractura



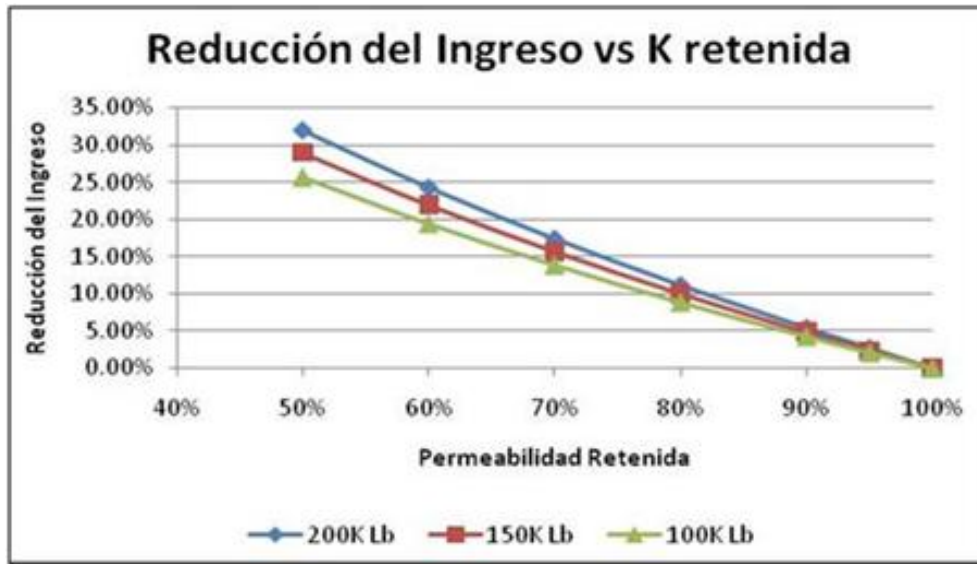
**Figura 3.** Fluido de fractura residual en el empaque de propante



Fuente: Wang, John Y., Holditch, Stephen A. and McVay Duane A. Simulation of Gel Damage on Fracture Fluid Cleanup and Long-Term Recovery in Tigh Gas Reservoirs. SPE 117444. 2008.

Reducciones del 40% de la permeabilidad del empaque de propante (60% permeabilidad retenida), según la cantidad de propante inyectado durante la fractura, expresada como miles de libras de propante: K Lb, podrían disminuir los ingresos por producción de un pozo entre el 20 y el 25%, (ver figura 4).

**Figura 4.** Relación entre la permeabilidad retenida y la pérdida económica en los ingresos de producción



Fuente: Cortesía Ingeniero Rubén Darío Castillo Núñez. Empresa Colombiana de Petróleos, Ecopetrol S.A. "Optimización fluidos de fractura"

Dependiendo de las características del reservorio, re-fracturar una zona no es práctico porque puede ser aun más costoso que el tratamiento original. La aplicación de tratamientos remediales, como una opción para remover el daño polimérico en la zona fracturada e incrementar la productividad, es una opción atractiva que ha sido utilizada desde hace varios años [11,12,13,14].

La aplicación de tratamientos químicos pos-frac pueden incrementar la producción de un pozo, después de fracturado, en más de un 100%. Algunas experiencias han reportado incrementos mayores al 700% después de la aplicación de estos tratamientos (ver tabla 1).

**Tabla 1.** Variación en la producción de pozos productores de hidrocarburos antes y después de estimulación

PAPER SPE	LUGAR	FORMACIÓN	PROFUNDIDAD (FT)	BHST (F)	PRODUCCIÓN POZO			% INCREMENTO
					SIN ESTIMULAR	FRACTURADO	POS-FRAC	
52128 <sup>9</sup>	-	Caso 1	-	-	16,4 MMCFD	18,5 MMCFD	25,3 MMCFD	37
	-	Caso 2	-	-	55 MCFD	85 MCFD	135 MCFD	59
49249 <sup>13</sup>	Ector County, Texas	Grayburg	4050- 4500	100	-	112 BWPD, 18 BOPD	107 BWPD, 27 BOPD	50
	Carbon County, Wyoming	Almond	9000- 9200	200	-	650 MCFD	850 MCFD	31
	Crocket Conuty, Texas	Canyon Sand	6230- 6410	160	55 MMCFD	85 MMCFD	225 MMCFD	165
29677 <sup>12</sup>	Crocket Conuty, Texas	Canyon Sand	6230- 6410	160	-	85 MCFPD	135 MCFPD	60
	Carbon County, Wyoming	Almond	8700- 9000	190	-	300 MCFPD	750 MCFPD	150
	Carbon County, Wyoming	Almond	9000- 9200	200	-	650 MCFPD	850 MCFPD	31
	New Mexico	San Andres	3500	85	10 BOPD	15 BOPD	84 BOPD	460
	Andrews County, Texas	Devonian	11062- 11386	170	20 BOPD	8 BOPD	70 BOPD	775
	Ector County, Texas	Grayburg	4050- 4500	100	-	112 BWPD, 18 BOPD	140 BPWD, 39 BOPD	117

Históricamente, ácidos fuertes, agentes oxidantes y rompedores enzimáticos han sido usados para remover el daño por polímero. Sin embargo, la efectividad de un tratamiento de remoción de daño por polímero depende de una correcta selección del mismo para evitar, por ejemplo, la formación de nuevos daños por las incompatibilidades que pueden generar productos de reacción indeseables como el *sludge* [12]. Igualmente, evidencia experimental ha demostrado que la actividad química de los rompedores puede ser significativamente afectada por los minerales de la formación [15].

Comercialmente se encuentran tratamientos remediales de daño por polímero basados en sistemas ácidos, iones fluoruro o sales oxidantes. Sin embargo, aunque pueden remover el polímero, también pueden producir daños adicionales. Por ejemplo, los iones fluoruro son extremadamente reactivos con la mayoría de los metales y muchos no metales, incluyendo el calcio. El producto de reacción con calcio es fluoruro de calcio el cual precipita en solución acuosa y daña la zona de producción [12, 14].

La correcta selección de un tratamiento pos-frac debe considerar las particularidades de cada yacimiento, como las características litológicas y los fluidos de la formación. Además, es importante conocer el tipo, las características y la cantidad de fluido de fractura y el tipo de propante utilizados. Obtener un tratamiento pos-frac *in-house* garantizaría que las condiciones necesarias de compatibilidad y reactividad sean garantizadas. Además, se podría diseñar como un tratamiento pos-frac para cualquier tipo de fluido de fractura, de cualquier compañía de servicios, aplicado a las condiciones de los yacimientos de los campos petroleros de Ecopetrol S.A. ubicados en los llanos orientales. Del mismo modo, obtener este tipo de tratamiento podría disminuir los costos de adquisición del mismo.

Considerando lo anterior, se propuso obtener tratamientos químicos pos-fracturamiento, químicamente compatible con los fluidos y rocas de las formaciones de los campos petroleros ubicados en los llanos orientales colombianos operados por Ecopetrol S.A., que faciliten la degradación y posterior recuperación del polímero retenido en la zona fracturada para mejorar la permeabilidad de la misma y recuperar más prontamente la inversión económica realizada.

## **2. OBJETIVO**

- ✓ Formular tratamientos químicos pos-fracturamiento hidráulico que degraden el polímero del fluido de fractura retenido en la zona fracturada a condiciones de la formación K-1, del campo Chichimene.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Formular tratamientos pos-fracturamiento químicamente compatibles con los fluidos y que presenten mínima reactividad con las rocas de las formación.
- ✓ Determinar la variación de la actividad los tratamientos pos-fracturamiento a condiciones dinámicas al fluir a través de muestras de roca.
- ✓ Determinar las mejores condiciones para degradar el polímero del fluido de fractura retenido en la zona fracturada.
- ✓ Evaluar la efectividad de los tratamientos pos-fracturamiento para degradar el polímero del fluido de fractura mediante pruebas de flujo a través de medios porosos.

### 3. MARCO TEÓRICO

La primera operación de fracturamiento hidráulico se realizó en los campos de gas de Hugoton al oeste de Kansas en 1947. Los primeros fluidos de fractura fueron base aceite y su aplicación surgió de la existencia de grandes cantidades de *napalm* después de la segunda guerra mundial. El *napalm* es un hidrocarburo (usualmente gasolina o keroseno), gelatinizado con una base de aluminio. Estas peligrosas formulaciones de fractura fueron rápidamente retiradas y sustituidas por aceites viscosos refinados y posteriormente por geles a partir de crudos y emulsiones. Los fluidos de fractura base aceite se consideraban esenciales para prevenir el daño a la formación por sensibilidad al agua ya que algunas formaciones contienen poros llenos de arcillas que se podrían hinchar o llegar a separar y migrar para causar reducciones drásticas en la permeabilidad. A mediados de 1960 fue claro que los fluidos base agua ofrecían una alternativa más barata y segura que los fluidos base aceite. Esto fue posible protegiendo las formaciones sensibles al agua con la incorporación de sales, como cloruro de potasio o sodio, en el fluido de fractura [16,17].

El fracturamiento hidráulico ha sido aplicado satisfactoriamente en gran cantidad de pozos productores de crudo y gas para mejorar el IP. Sin embargo, se ha demostrado que las productividades de los pozos fracturados se ven afectadas por limpiezas deficientes del gel de fractura [5,18,19,20,21]. Determinaciones de la cantidad de polímero del gel de fractura en los retornos de los pozos fracturados han mostrado que menos del 50% del polímero total inyectado durante la operación es retornado a superficie [5,22].

Diferentes investigaciones han sido realizadas buscando minimizar el daño causado por el gel de fractura. Brannon y Joe Pin (1996) [23] investigaron la relación entre la reducción de la viscosidad y la degradación del polímero usando rompedores oxidantes. Concluyeron que aunque el fluido de fractura alcance viscosidades menores a 10 cP el peso molecular promedio del polímero no se reduce, lo cual dificulta la limpieza de la fractura. Tayal, Kelly y Khan (1997) [24] estudiaron las condiciones mediante las cuales se obtenía la mayor reducción del polímero por reacciones catalizadas por enzimas y encontraron que la enzima del tipo  $\beta$ -D *mannanasa* reducía efectivamente la viscosidad del fluido de fractura debido a la hidrólisis del polímero. DeVine y colaboradores (1999) [11] encontraron que el daño causado en la formación y en el empaque de propante ocurre como resultado del alto peso molecular del polímero y que los procedimientos de limpieza de la fractura son más efectivos en rocas altamente permeables y en el empaque de propante. Park E. y colaboradores (2001) [15] investigaron la degradación de los rompedores en presencia de minerales mediante pruebas dinámicas a través de muestras de rocas de pozos. Encontraron que la actividad de los rompedores puede ser significativamente afectada por la mineralogía de la roca. Como recomendación sugirieron el uso de una “píldora de veneno” en la cual se bombea un preflujo de rompedores previo al tratamiento. Entre los años 2002 a 2006 se realizaron diferentes trabajos de campo en los cuales se estudiaron las formas en que los retornos del pozo, de las diferentes etapas del fracturamiento, eran obtenidos en superficie. Encontraron que la cantidad de polímero retenido en la fractura era superior al 70% del total inyectado [5,19,25,26,27]. En el año 2006 investigadores de diferentes compañías probaron una nueva metodología que consistía en el uso de un preflujo de rompedores y el uso de rompedores encapsulados a altas concentraciones para reducir el *filter cake* y el daño en el material propante. Aunque sí hubo una reducción en la formación del *filter cake* no se evidenció una mejora notable en la permeabilidad del empaquetamiento [28].

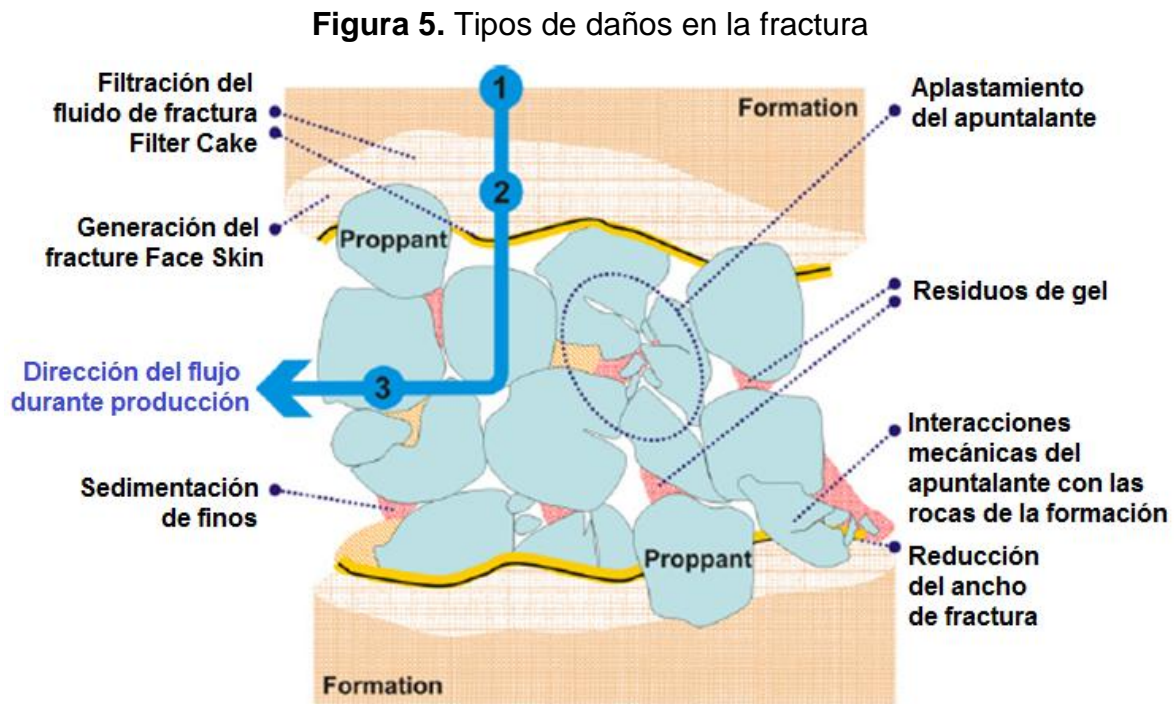
Recientemente (año 2008), se evidenció que al disminuir la carga polimérica de los fluidos de fractura se disminuye la cantidad de polímero residual, mejorando el IP de los pozos fracturados [29]. Marpaung, Chen, Pongthunya, Zhu y Hill (2008) [5] cuantificaron el daño causado por el polímero en corazones de material propante en condiciones dinámicas. Encontraron que la pérdida de la permeabilidad es directamente proporcional a la carga polimérica y, además, que la eficiencia de la limpieza de la fractura era menor del 50%. Investigadores de Texas A&M University (2008) [2], University of Texas at Austin (2009) [9] y de University of Louisiana at Lafayette (2010) [8] han realizado diferentes simulaciones numéricas para calcular el daño causado por el *filter cake*. Calcularon que la pérdida de la permeabilidad por este daño puede ser mayor al 90%.

### **3.1 FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO**

El fracturamiento hidráulico es usado para crear fracturas subterráneas que se extienden desde la cara del pozo hasta la formación con el fin de incrementar la permeabilidad y mejorar el IP. El fluido de fractura ideal debe ser de baja viscosidad y fácil de recuperar en superficie pero debe tener la suficiente viscosidad para transportar el propante desde la superficie hasta la cara de la formación, desarrollar viscosidad adicional para disminuir el *leakoff* de la fractura y mantenerla abierta y capaz de aceptar el propante sin requerir volúmenes excesivos de fluido e irrazonables presiones de bombeo. Sin embargo, el desarrollo de la viscosidad no puede ser tan rápido ya que podría producir presiones de fricción muy altas en la tubería demandando mayores presiones y potencia de bombeo en superficie [16]. Finalmente, después de transportar exitosamente el propante a lo largo y ancho de la fractura, el fluido debe “romper”, recuperando la condición inicial de baja viscosidad para facilitar la limpieza de la fractura [5,18].

### 3.2 DAÑOS EN LA FRACTURA

Los daños en la fractura se pueden clasificar en dos categorías: daños dentro de la fractura y daños dentro la formación (ver Figura 5. Tipos de daños en la fractura). Los daños dentro la fractura pueden ser causados por aplastamiento del propante, incrustamiento del propante en la formación o daño por el gel de fractura. El daño causado dentro la formación puede ser causado por un *leakoff* excesivo del fluido de fractura, hinchamiento de arcillas y efectos capilares [2, 30].



Fuente: Reinicke Andreas, Rybacki Erik, Stanchits Sergei, Huenges Ernst and Dresen Georg. 2010. Hydraulic fracturing stimulation techniques and formation damage mechanism- Implications from laboratory testing of tight sanstone- proppant system. Chemie der Erde 70, S3, 107-117.

En muchas operaciones la longitud de fractura apuntalada obtenida corresponde a la diseñada. Sin embargo, debido a una concentración o un transporte insuficiente del propante, o el uso del propante inadecuado, o un fluido de fractura que no

rompe en un fluido de baja viscosidad hacen que la longitud de la fractura sea significativamente menor que la diseñada y no provee resultados óptimos [2].

Después de un fracturamiento, la mayor parte del polímero permanece en la fractura y no es retornado a superficie [2,45]. Una limpieza deficiente del polímero es la principal causa para obtener resultados deficientes cuando no se alcanza la longitud óptima de fractura [5,28]. La limpieza del fluido de fractura se relaciona con el daño por gel, el cual incluye la cantidad de residuo polimérico retenido en la fractura después que esta se cierra y el polímero que en la cara de la formación se convierte en un gel de alta concentración, denominado *filter cake* [2,8,11,22,31].

Una forma común de referirse a una limpieza adecuada es la relacionada con la reducción en la viscosidad del fluido de fractura. Si se alcanza un valor de 10 cP o menos se espera que el fluido sea degradado y que disminuya el daño en la fractura por residuo polimérico. Sin embargo, aunque la reducción en la viscosidad indica la degradación del polímero, es erróneo concluir que esta reducción en la viscosidad conllevará a una limpieza adecuada y a no producir daño en el propante ni en la formación porque el fluido roto contiene cantidades suficientes de residuos degradados total o parcialmente que, aunque no contribuyen significativamente a la viscosidad del fluido, pueden contribuir al daño en la conductividad del propante o a la permeabilidad de la formación (por ejemplo, los fragmentos pueden ser acumulados en los poros y en las gargantas de poro disminuyendo la permeabilidad de la fractura) [11,12,23].

Algunos aditivos del fluido de fractura no contribuyen a mejorar la limpieza del fluido de fractura. Así, por ejemplo, los estabilizadores de temperatura disminuyen la eficiencia de los rompedores, contribuyendo a una mala limpieza del polímero

de la fractura [25]. De otro modo, los rompedores oxidantes son relativamente inefectivos para reducir el peso molecular del polímero a pesar de su habilidad para disminuir la viscosidad del polímero reticulado a menos de 10 cP [23], lo cual, como ya se indicó, no es garantía de una buena limpieza. Por ejemplo, soluciones poliméricas de guar que han sido rotas a 160 F con rompedor oxidante reducen la viscosidad hasta 5 cP obteniendo un peso molecular promedio del polímero en el rango de 250000 a 500000 Da, con cerca de un 20% del polímero sin romper con un peso molecular mayor a 2 millones Da [11,12].

Cuatro tipos de daños asociados al fluido de fractura han sido identificados. El daño en la cara de la fractura es debido a la invasión del fluido de fractura e implica reducciones en la permeabilidad después de la fractura. Podría resultar del *leakoff* del fluido de fractura [11] (la fuerza conductora para la deshidratación del gel, y *leakoff* del agua, es la diferencia de presión entre la fractura y la roca porosa adyacente [32]). Este daño aparentemente tiene un efecto considerable en fracturas cortas de baja conductividad [33,34].

El daño por efecto de choque hace referencia al causado en la fractura, cerca de los perforados, y puede ser producido por un efecto superficial. Este daño puede resultar por un sobre desplazamiento al final del tratamiento o por migración de finos (nativos o del propante) durante la producción y su acumulación cerca de los perforados pero dentro de la fractura.

Los dos tipos de daños adicionales, y más relevantes, son los que disminuyen la permeabilidad del propante y la formación del *filter cake*. El daño en la permeabilidad de la zona apuntalada resulta de cadenas del polímero de alto peso molecular que rompen total o parcialmente o que, sencillamente, no rompen [11,31,33,34,34,35,36]. Estos fragmentos de polímero ocupan los espacios de poro, no permiten el flujo de fluidos, y no contribuyen con la producción [37].

Otros factores, como los efectos viscosos, son determinantes en los daños en la permeabilidad de la zona apuntalada. Por ejemplo, se ha encontrado que la viscosidad intrínseca de la goma guar decrece con el incremento de la temperatura, indicando que el polímero se hace menos soluble. Esta propiedad hidrofóbica del polímero hace que se agregue en conglomerados insolubles, especialmente después de la acción de los rompedores químicos o la degradación por la temperatura. Esta agregación podría incrementar su habilidad para bloquear los espacios de poro en el propante o los espacios de las gargantas de poro de la formación. Bloquear una garganta de poro equivale a disminuir el volumen de poro disponible para el flujo de fluidos. De esta forma, los agregados resultantes podrían bloquear un volumen efectivo para fluir que es mucho más grande que el volumen que físicamente ocupa el polímero [38].

Se conoce que los geles lineales penetran muestras de roca de muy baja permeabilidad, mientras que polímeros entrecruzados tienden a formar *filter cake* a permeabilidades de al menos dos órdenes de magnitud. El *filter cake* es una masa densa de polímero, prácticamente insoluble, que se deposita en la cara de la fractura [35,36,39]. Aunque el *filter cake* daña la cara de la fractura considerablemente, reduce la cantidad de polímero que puede penetrar el reservorio. Concentraciones de *filter cake* pueden encontrarse en el rango de 10 a 25 veces más que la concentración polimérica de la superficie dependiendo de la permeabilidad de la formación y la eficiencia del fluido [8,11,12,31,34,40].

Simulaciones numéricas han mostrado que los daños por gel podrían ser la razón para una limpieza no efectiva y una longitud corta de fractura efectiva. Un fluido de fractura newtoniano con menos de 50 cP se podría limpiar después de un año. Para un fluido de fractura no newtoniano solo el 10% de la longitud de fractura se limpiaría después de un año [7]. Laboratorios independientes han evaluado los

retornos de permeabilidad y han encontrado, en los mejores de los casos, pérdidas del 30 al 40% [63].

### **3.3 FLUIDO DE FRACTURA**

Los fluidos de fractura están constituidos por un fluido base, un polímero que proporciona viscosidad, un agente entrecruzador que incrementa la viscosidad del fluido, rompedores que disminuyen la viscosidad y surfactantes que hacen compatible el fluido con los fluidos y rocas de la formación.

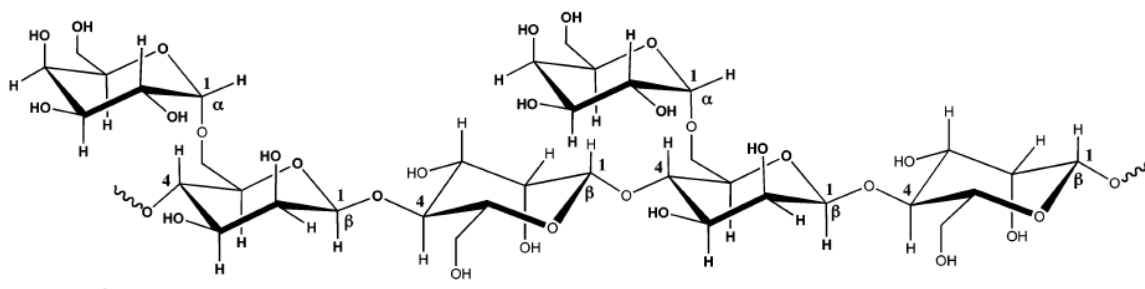
**3.3.1 Polímeros.** Los fluidos de fractura base agua utilizan como agentes gelificantes polímeros naturales como el almidón, la goma guar, derivados de la celulosa y gomas naturales. Estos polímeros naturales se hinchan en agua para producir líquidos viscosos, llamados geles lineales, los cuales pueden transportar propano y controlar el *leakoff* [16,41].

**3.3.1.1 Goma Guar.** Actualmente, es el principal aditivo de los fluidos de fractura base agua. La goma guar tiene importantes aplicaciones en las operaciones petroleras como un fluido de fractura de alta viscosidad debido a su solubilidad en agua, tolerancia a la composición iónica del agua y bajo costo [9,24]. Ella provee suficiente viscosidad a bajas concentraciones y de esta forma actúa como lecho fluidizado transportando el propano hacia la zona fracturada, introduciéndolo allí hasta que la fractura se cierra cuando se relaja la presión de bombeo [41, 42, 43, 44].

La goma guar consiste de una cadena de manosas unidas por enlaces  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) parcialmente sustituidas por una unidad de galactosa mediante enlaces  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)

(ver Figura 6. Estructura química de la goma guar) en la cual la relación de manosa- galactosa puede ser de 1,5:2 [45,46]. Las ramificaciones de galactosa son vitales para el uso de la goma guar como agente gelificante y, además, controlan la solubilidad de la goma guar en agua [44,47,48]. Los enlaces  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) favorecen una estructura enrollada en forma de hélice la cual es estabilizada por enlaces de puentes de hidrógeno entre las unidades de azúcar. Esta estructura helicoidal es rígida, con tendencia a concentrarse y formar cristales, y es la responsable de la formación de fuertes fibras con muy baja viscosidad [49].

**Figura 6.** Estructura química de la goma guar



Fuente: Vega-Cantu Yadira, Hauge Robert, Powell Ronald and Billups Edward. *Biomacromolecules* 2006, 7, 441- 445 [42].

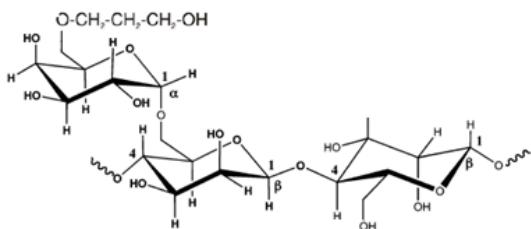
La goma guar contiene entre un 8 y un 12% de residuos como proteínas, fibra cruda y residuos insolubles en ácido, entre otros. La más procesada puede contener hasta un 5% [29, 49].

**3.3.1.2 Goma Guar modificada.** En un esfuerzo para mejorar las propiedades de la goma guar, se han realizado modificaciones químicas para remover materiales insolubles y mejorar su estabilidad térmica. El tratamiento de la goma guar con óxido de propileno produce hidróxipropilguar, HPG, la cual contiene del 2 al 4% en

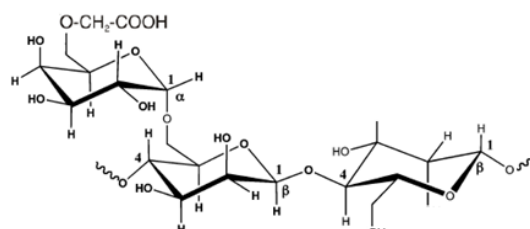
peso de residuos, tiene mayor estabilidad térmica y mejora sus propiedades como agente gelificante.

El tratamiento de la goma guar con ácido cloro-acético produce la carboximetilguar (CMG), la cual es más soluble y tiene aun menos cantidad de residuos. El tratamiento de la goma guar con una combinación de ácido cloro-acético y óxido de propileno produce la carboximetil- hidróxipropilguar (CMHPG) la cual es más soluble y tiene aun menos cantidad de residuos. Estas modificaciones químicas de la cadena básica de la goma guar mejoraron su desempeño a altas temperaturas, otorgándole mayor estabilidad térmica [47,50] y ampliaron la posibilidad a otros tipos de enlaces de entrecruzadores, por ejemplo, permiten reticular con agentes como el aluminio Al(III) [16].

**Figura 7.** Estructura química de la HPG



**Figura 7.** Estructura química de la CMG



Fuente: Imágenes modificadas de Harris P. C. and Sabhapondit A. Chemistry Applied to Fracture Stimulation of Petroleum wells. Paper SPE 120029, 2009 [51].

Aunque estos polímeros modificados fueron usados ampliamente en las décadas de 1970 y 1980, hubo un retorno a la goma guar ordinaria y más barata. Esto fue debido a que mientras el residuo de la goma guar es más alto en porcentaje en peso, es comparable al de los otros polímeros con base al porcentaje en volumen.

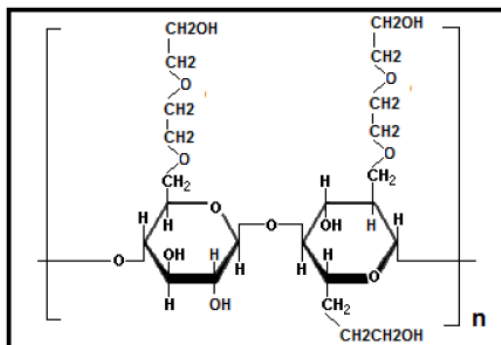
Una razón adicional que conllevó al retorno de la goma guar fue el resurgimiento de los sistemas entrecruzados guar-boratos. Las principales razones para este renacimiento del sistema borato son: a) el rango de temperatura de los sistemas entrecruzados con boratos se incrementó por encima de 350 F, superior a su límite anterior de 200 F; b) diferentes trabajos mostraron que el residuo de gel de los sistemas órgano-metálicos son extremadamente dañinos y dificultan su remoción, aun cuando el fluido sea basado en uno de los polímeros limpios; y c) los sistemas organometálicos demostraron un menor transporte de propante y exhiben degradación por *shear* [16].

La goma guar aún continua siendo la mejor selección como polímero de fluidos de fractura base agua porque ofrece diversas propiedades favorables como un fluido de fractura de alta disponibilidad, bajo costo, simplicidad de mezcla, control de la viscosidad, control de la pérdida de fluido, suspensión del propante, degradación controlada y limpieza de la zona fracturada [48,52].

**3.3.1.3 Derivados de la celulosa.** Otros materiales diferentes a la goma guar y sus derivados se han utilizado como agentes gelificantes. El más notable de estos es la hidróxietilcelulosa, HEC (ver Figura 8. Estructura química de la HEC).

La HEC se considera un polímero sintético que se obtiene al tratar celulosa con hidróxido de sodio y oxido de etileno. La HEC se utiliza en sistemas de fluidos lineales ya que presenta dificultades en su entrecruzamiento. Al igual que los demás derivados de la celulosa no deja residuos, pero su uso es limitado debido a su alto costo.

**Figura 8.** Estructura química de la HEC



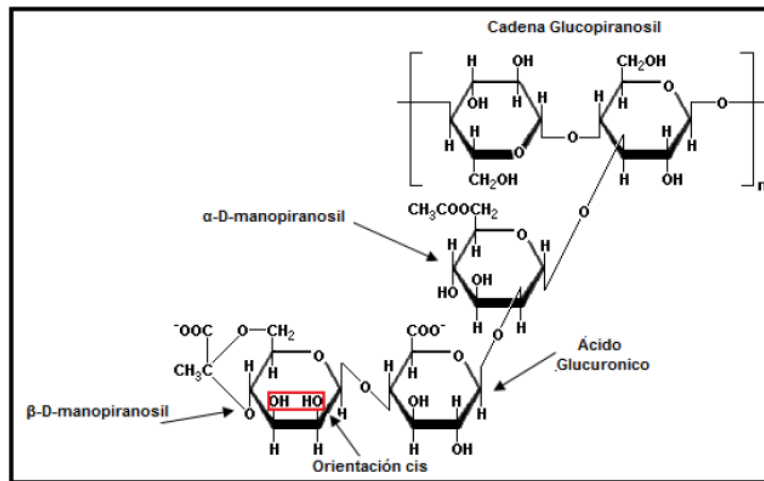
La carboximetil celulosa (CMC) es producida por reacción de la celulosa con monocloroacetato, diseñada para aplicaciones *batch* o continuas. Como principales características se presentan su rápida hidratación y fácil entrecruzamiento con metales pesados.

La carboximetilhidróxietil celulosa (CMHEC) es un polímero que se obtiene por una doble derivación, combinando la reacción de producción de HEC seguido de la reacción con monocloroacetato. La CMHEC es un avance del CMC, porque mantiene la facilidad de entrecruzamiento sin sensibilidad a las sales. La HEC, CMC y la CMHEC han sido usadas como fluidos de fractura limpios pero son restringidos debido a su alto costo y su rango de desempeño [16].

**3.3.1.4 Goma Xanthan.** La goma xanítica es un polisacárido producido por una bacteria del genero *Xanthomonas*. La estructura está conformada por una cadena principal de glucopiranosas unidas por enlaces  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) con ramificaciones que constan de una manosa unida por enlaces  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3) a la cadena principal y esta a su vez se une al ácido glucorónico mediante enlace  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2) quien a su vez se encuentra unido a otra manosa por un enlace  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) manopiranosil (ver Figura

9. Estructura química de la goma Xanثica). El uso de esta goma es limitado por su alto costo.

**Figura 9.** Estructura química de la goma Xanثica

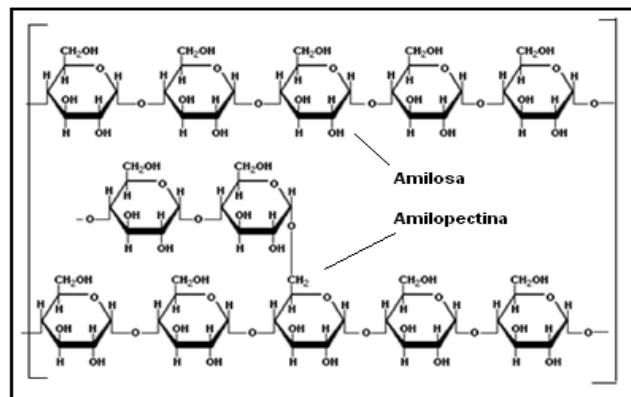


**3.3.1.5 El almidón.** El almidón fue uno de los primeros polisacáridos utilizados como agente gelificante de los fluidos de fractura. El almidón es un polímero de D-glucosas, unidas entre sí por enlaces glucosídicos  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) y  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4). Los gránulos de este glucano están compuestos de una mezcla de dos polisacáridos, de los cuales, uno es esencialmente lineal denominado amilosa y, el otro, es muy ramificado, llamado amilopectina (ver Figura 10. Estructura química del almidón) [53,54,55,56].

La amilosa presenta una estructura tridimensional en forma de hélice debido al acoplamiento de la posición axial-ecuatorial de las unidades de  $\alpha$ -D-glucopiranosas con enlaces  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) glucosídicos de las cadenas que forman una espiral con giro a la derecha. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno y es por lo tanto lipofílico, mientras que en el exterior están situados los

grupos hidroxilos. Las moléculas de amilosa tienen pesos moleculares de alrededor de  $10^6$  Daltons y varían dependiendo de la fuente del almidón [56].

**Figura 10.** Estructura química del almidón



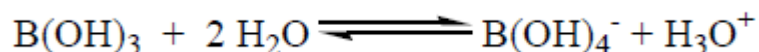
La amilopectina es un polímero de D-glucosa con un peso molecular de  $1 \cdot 10^7$  a  $5 \cdot 10^8$  Daltons, altamente ramificada con enlaces glucosídicos  $\alpha(1\rightarrow4)$  y  $\alpha(1\rightarrow6)$ . Los puntos de ramificación debidos a los enlaces  $\alpha(1\rightarrow6)$  se presentan cada 20 o 30 unidades de glucosa [53].

**3.3.2 Entrecruzadores del polímero.** Las acentuadas propiedades reológicas de los fluidos de fractura son el resultado del entrecruzamiento del polímero presente en ellos. Los compuestos que desempeñan esta función son los entrecruzadores que son variados y cada cual tiene sus fortalezas, debilidades y rangos de aplicación. Específicamente, cada agente capaz de entrecruzar los polímeros de los fluidos de fractura es restringido dentro de ciertos valores de pH o rangos de temperatura como también son limitados en la medida en que el polímero se pueda entrecruzar. Un parámetro adicional e importante es la habilidad del retraso en el tiempo de entrecruzamiento de una manera controlada si se desea. Esto

minimiza la presión y la potencia requerida de las bombas en superficie mientras el fluido pasa por la tubería a través del pozo y asegura que el fluido tenga la viscosidad necesaria para transportar el propante a lo largo y ancho de la fractura.

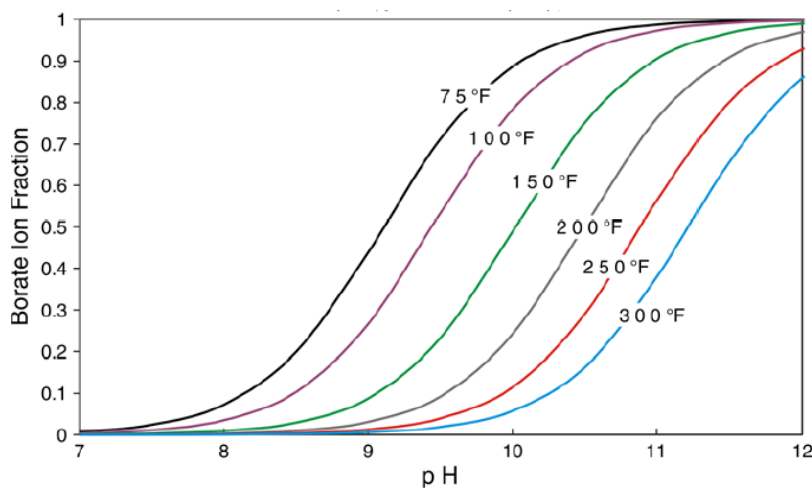
**3.3.2.1 Boratos.** Los fluidos de goma guar entrecruzados con borato son los usados más comúnmente. Estos fluidos no son costosos, proveen mayor viscosidad que cualquier otro fluido reticulado de goma guar y pueden ser usados en un amplio rango de temperaturas. Tienen viscosidades más altas y mayor capacidad de transporte de propante que los fluidos entrecruzados con metales de transición y otros polímeros [57,58]. Mientras un fluido reticulado con zirconio o titanio requiere 40 lb / 1000 gal de polímero, uno reticulado con boro puede requerir entre 30 a 35 lb/ 1000 gal de goma guar para desarrollar las mismas propiedades como fluido de fractura [59].

Los boratos fueron uno de los primeros, y más ampliamente usados, grupos de entrecruzadores para fluidos de pH altos. Inicialmente, el bórax (tetra borato de sodio decahidratado) y el ácido bórico (más soda caustica) fueron usados pero, para la década de los 90 del siglo pasado, fueron retirados y sustituidos por compuestos de boro más exóticos. Independientemente de la forma en que el boro es agregado, las diferentes especies se hidrolizan en agua para producir el ácido bórico,  $B(OH)_3$ . El ácido bórico es un ácido de Lewis el cual no se ioniza para formar iones  $H^+$ , es atacado por el grupo hidróxido del agua,  $OH^-$ , para formar el ion monoborato  $B(OH)_4^-$  como se muestra en la siguiente reacción:



El ion monoborato es la especie que entrecruza, lo cual explica por qué el pH óptimo de los fluidos entrecruzados es mayor que 9. La disponibilidad del ion monoborato en el fluido de fractura es dependiente, entre otras variables, de la temperatura y el pH (ver Figura 11. Equilibrio del ácido bórico con el ion monoborato en función del pH y la temperatura).

**Figura 11.** Equilibrio del ácido bórico con el ion monoborato en función del pH y la temperatura



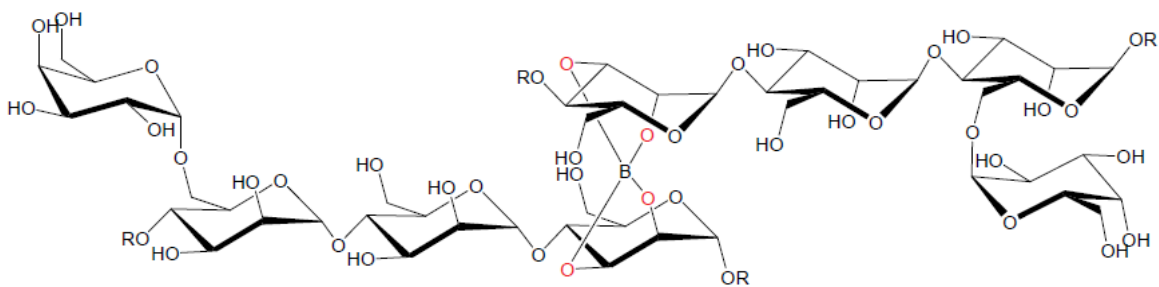
Fuente: Harris P. C. and Sabhapondit A. Chemistry Applied to Fracture Stimulation of Petroleum wells. Paper SPE 120029, 2009 [51].

A una temperatura dada, a medida que el pH aumenta la concentración en equilibrio del ion monoborato se incrementa [57,60]. Desde otro punto de vista, a un pH dado, la concentración del ion monoborato desciende a medida que se incrementa la temperatura. Este comportamiento tiene implicaciones importantes para la aplicación en campo de los fluidos de boratos [51].

El ion monoborato es la especie que reacciona con el polímero y lo entrecruza (ver Figura 12). Este interactúa con los cis- hidroxilos de los galactomanos de la goma

guar para proveer reticulación inter- o intra- molecular, o ambos[16]; esta es la razón por la cual otros polímeros con igual número de hidroxilos pero sin cis-hidroxilos no pueden ser entrecruzados [48,57,61,62].El mecanismo puede ser entendido de la siguiente forma: dos de los cuatro grupos hidróxido del monoborato son reemplazados por dos cis-hidroxilos de una de las unidades de manosa (o galactosa); posteriormente los dos grupos hidróxidos restantes son reemplazados por grupos cis-hidroxilos de otra unidad de manosa de otra cadena. Como en cualquier reacción de quelación, la ganancia en entropía es la fuerza que dirige la reacción. Para que el segundo paso ocurra, el requerimiento mínimo es que las dos cadenas de goma guar se encuentren en las proximidades del ion monoborato y, además; las dos unidades de manosa se encuentren perpendicular entre ellas para que los cuatro átomos de oxígeno enlazados al boro formen un tetraedro, a pesar del arreglo de las demás partes de las cadenas. La reacción también podría entenderse como una reacción reversible (en equilibrio) en cualquier momento, mientras nuevos enlaces entrecruzados se forman otros se disocian dejando libre la especie de boro la cual puede ser nuevamente entrecruzada [51].

**Figura 12.** Entrecruzamiento entre el ión monoborato y moléculas de goma guar



Fuente: Hong Sun and QI QU. High Efficiency Boron Crosslinkers for Low Polymer Fracturing Fluids. Paper SPE 140817. 2011.

La concentración del ión monoborato en solución debe ser adecuada, si mucho monoborato está disponible, un excesivo entrecruzamiento intra- molecular ocurre y el gel se somete a sinéresis; es decir, a un proceso mediante el cual el polímero se agrupa en él mismo formando hebras y el agua es expulsada y el fluido se vuelve no-homogéneo e inapropiado para el transporte del propante. Del mismo modo, si el monoborato se encuentra ampliamente disponible pocos entrecruzamientos inter-moleculares son formados y el fluido es poco viscoso, débil y, de nuevo, inapropiado para el transporte del propante. Luego, para obtener un buen entrecruzamiento del fluido con el borato a alta temperatura el pH debe ser mantenido entre 11 y 12.

El control de la disponibilidad del monoborato es el secreto de trabajo de los fluidos de borato a altas temperatura. Limitando el monoborato a bajas temperaturas se previene la sinéresis, mientras que proporcionando suficiente concentración del ion a alta temperatura y alto pH se asegura la estabilidad del fluido.

A pesar de la estabilidad térmica de fluidos de borato, las aplicaciones a altas temperaturas requieren el uso de entrecruzadores alternativos. Muchos de esos otros agentes entrecruzadores aun se usan e incluyen muchas especies de los metales de transición. Los más comunes son casi siempre los compuestos de titanio (IV) y de zirconio (IV). Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de los sistemas de geles entrecruzados órgano metálicos es su característica de limpieza de la fractura relativamente pobre. Se ha demostrado que gran daño es causado en empaques de propante y en la formación a causa del uso de estos fluidos. Con algunos sistemas el empaque de propante muestra considerables valores de retención de la conductividad, con pérdidas superiores al 85% de la conductividad de la fractura [16].

**3.3.3 Rompedores del fluido de fractura.** Después que el propante ha sido ubicado en la fractura, el fluido de fractura debe reducir su viscosidad para facilitar la limpieza de la fractura. Esto es realizado por agentes oxidantes y enzimas, denominados rompedores [43]. Los rompedores generalmente actúan catalizando la hidrólisis de los enlaces acetales entre las unidades monoméricas, “rompiendo” la red tridimensional del polímero y el entrecruzador [16,63]. Sin embargo, el efecto de los rompedores no es suficiente para disminuir totalmente el peso molecular del polímero y evitar daños en la fractura [11,45].

**3.3.3.1 Agentes oxidantes.** Cualquier agente oxidante puede ser usado para romper el fluido de fractura. Sin embargo, las propiedades químicas de los agentes oxidantes deben ser consideradas para obtener el rompedor adecuado, de modo que sus productos de reacción sean compatibles con los fluidos y minerales del yacimiento.

Los agentes oxidantes se descomponen en radicales libres los cuales atacan las cadenas del polímero reticulado y producen su degradación [16]. Esta reacción es limitada por el hecho de que los rompedores reaccionan estequiométricamente, y de forma inmediata, no solamente con el polímero sino que también con cualquier sustancia que sea propensa a la oxidación [18].

A bajas temperaturas la velocidad de generación de radicales libres puede ser demasiado lenta, afectando el rompimiento adecuado dentro de un tiempo aceptable. En algunos casos, parejas de oxidantes con ciertos catalizadores aceleran el proceso y permiten una rápida reducción de la viscosidad del fluido. Ejemplos de esos iniciadores son las aminas terciarias, algunos esteres orgánicos y sales de metales de transición. De modo contrario, cuando la temperatura es

demasiado alta los rompedores se pueden activar demasiado pronto. En algunos casos el fluido de fractura puede degradarse tan rápido que la viscosidad se ve comprometida. Este problema se puede evitar “rampeando” o encapsulando el rompedor en una película de baja permeabilidad. Otras técnicas, además de encapsular el rompedor, han sido desarrolladas. En algunos sistemas comerciales el entrecruzador se convierte el mismo en un rompedor debido a la exposición a la temperatura y alto pH. Esto genera un ácido orgánico y radicales libres, los cuales pueden degradar el fluido reticulado [16].

Independientemente del tipo de oxidante usado para romper el fluido de fractura, un gran número de otras sustancias pueden interferir con su eficiencia. Iones de metales pesados ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ , entre otros) pueden catalizar la descomposición de los agentes oxidantes y la generación de los radicales libres [41]. Los equipos en superficie y la tubería del pozo pueden contribuir con cantidades considerables de esos iones y romper prematuramente el fluido de fractura. De manera contraria, el uso de propantes de resina curada puede influir en la habilidad de los oxidantes para romper todo el fluido. Esto es causado por la absorción y el consumo del oxidante por la resina [16].

**Persulfato de sodio.** Es el rompedor más usado en las operaciones de fracturamiento hidráulico [64] debido a su capacidad de reacción con los polisacáridos y su baja reactividad con los minerales de las formaciones [15]. Es efectivo en el rango de 120 a 220 F. Sin embargo, reacciona muy rápidamente a altas temperaturas. La oxidación rápida causa rompimiento incontrolado y prematura degradación del gel, lo cual puede producir: mal transporte del propante, control insuficiente del *leakoff* y una habilidad limitada del fluido para mantener el ancho de fractura. Además, el persulfato se puede descomponer en presencia de los minerales de la formación [15] y puede reaccionar con muchas

sustancias disponibles en la operación, como la tubería de transporte [65]. Esta descomposición puede limitar la efectividad del rompedor en la remoción del *filter cake* del gel de la cara de la fractura [66].

**Hipoclorito de sodio.** El hipoclorito de sodio es otro de los rompedores más comunes debido a su bajo costo en comparación con los demás. Es efectivo a concentraciones más altas que el persulfato. Además, el uso de rompedores basados en el cloro han demostrado ser más estables a altas temperaturas [15]. Históricamente ha sido uno de los rompedores más usado para remover el daño por el polímero del fluido de fractura. Su mecanismo de degradación aún no es completamente claro [64,31], siendo necesario realizar pruebas de control para verificar su reactividad con los fluidos y los minerales de la formación.

**Ácido clorhídrico.** Es usado como rompedor debido a su capacidad de realizar la catálisis ácida de los polisacáridos. El uso del ácido clorhídrico es limitado para el caso de las formaciones sensitivas a los ácidos, ante lo cual deben realizarse diversas pruebas para garantizar que su uso no producirá daños a la formación. En los yacimientos en los que la temperatura de fondo es alta, el uso de este ácido resulta beneficioso ya que se incrementa la velocidad de catálisis de los polímeros.

**Ácidos fórmico y acético.** En algunos casos existen problemas de sensibilidad en la formación debido a la presencia de ciertos iones, como por ejemplo hierro en solución. En estas condiciones el uso de rompedores oxidantes es limitado por la posibilidad de producir daños a la formación. El uso de ácidos orgánicos, o mezclas de ellos, podrían ayudar a degradar el polímero del fluido de fractura sin producir daños a la formación.

**3.3.3.2 Enzimas.** El uso de enzimas para remediar el daño por fluido de fractura ha sido documentado presentando resultados ampliamente satisfactorios [13,14]. Las enzimas son catalizadores regenerativos y específicos del sustrato y catalizan la hidrólisis de enlaces específicos en el polímero reduciendo su peso molecular y produciendo derivados poliméricos y sub unidades de azúcares como los mono y disacáridos [18]. Respecto a los rompedores oxidantes, el uso de enzimas garantiza que no existirán productos de reacción no deseados y que no reaccionarán con los minerales de la formación. Las enzimas ofrecen un método eficaz y medioambientalmente eficiente para la degradación de los fluidos de fractura.

En el caso de la goma guar, los tres tipos de enlaces que son susceptibles a la hidrólisis enzimáticas son los enlaces endo y exo-  $\beta$ - (1,4) entre las unidades de azúcar de D-manosa de la cadena y los enlaces  $\alpha$ - (1,6) entre las unidades de manosa de la cadena y las cadenas de galactosa laterales. Las enzimas que pueden catalizar estas hidrólisis son  $\alpha$ -D galactosidasa, endo  $\beta$ -D-mannanasa y la exo  $\beta$ -D-mannanasa. Para que una enzima sea más efectiva en la hidrólisis, una combinación de los tres tipos de enzima puede ser requerida [24,67]. La encapsulación de enzimas puede mejorar la estabilidad de las enzimas para el uso en fluidos de altos pH y estabilizarlos a altas temperaturas [66].

#### 4. ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE

Nuevas tecnologías referentes a los fluidos de fractura han sido desarrolladas para disminuir el daño causado por el polímero. Sin embargo, el uso de estas nuevas tecnologías ha sido limitada debido a su alto costo en comparación con los fluidos de fractura base agua convencionales tipo boratos.

Algunas prácticas preventivas, como disminuir la carga polimérica del fluido de fractura, han sido aplicadas; pero estas no son suficientes [11].

La inyección de altas concentraciones de rompedores de fluidos de fractura hacia la formación parece ser una práctica más adecuada para remediar el daño por polímero en la zona fracturada. En algunos casos estos rompedores han sido inyectados antes del fluido de fractura y en otros después del fluido de fractura.

En los casos donde los rompedores fueron inyectados previos a la inyección del fluido de fractura, se pretendía que los rompedores reaccionaran con todas aquellas sustancias con las que podían reaccionar y así mantener adecuada la concentración de los rompedores del fluido de fractura y; además, reducir la cantidad de *filter cake* formado en la cara de la formación. Sin embargo, existe una gran cantidad de sustancias que pueden reaccionar con los rompedores e inhibirlas totalmente requeriría grandes volúmenes y altas concentraciones de rompedores. De otro modo, la formación del *filter cake* es dependiente de factores como las características del fluido de fractura y la formación, entre otros [28].

Parece ser que la inyección de altas concentraciones de rompedores después de la inyección del fluido de fractura es la forma más adecuada para remediar el daño

por polímero. No obstante, es necesario realizar una serie de pruebas de laboratorio para garantizar que la inyección de estos tratamientos no causen nuevos daños en la formación. Las pruebas de laboratorio deben incluir interacciones fluido- fluido, pruebas estáticas y dinámicas de interacción fluido roca y medidas cuantitativas de la degradación del polímero, entre otras. En los diferentes trabajos analizados solo se realizó una de estas pruebas y no todas en su conjunto, como se considera que deben realizarse.

En las pruebas de laboratorio donde se realizó la inyección de altas concentraciones de rompedores a través de medios porosos para remediar el daño por polímero primordialmente se midieron los cambios en la permeabilidad (conductividad) y no se cuantificó el polímero, que es el causante del daño en la zona fracturada. De este modo no es posible explicar de manera más aproximada el fenómeno que realmente ocurre dentro del medio poroso.

## 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

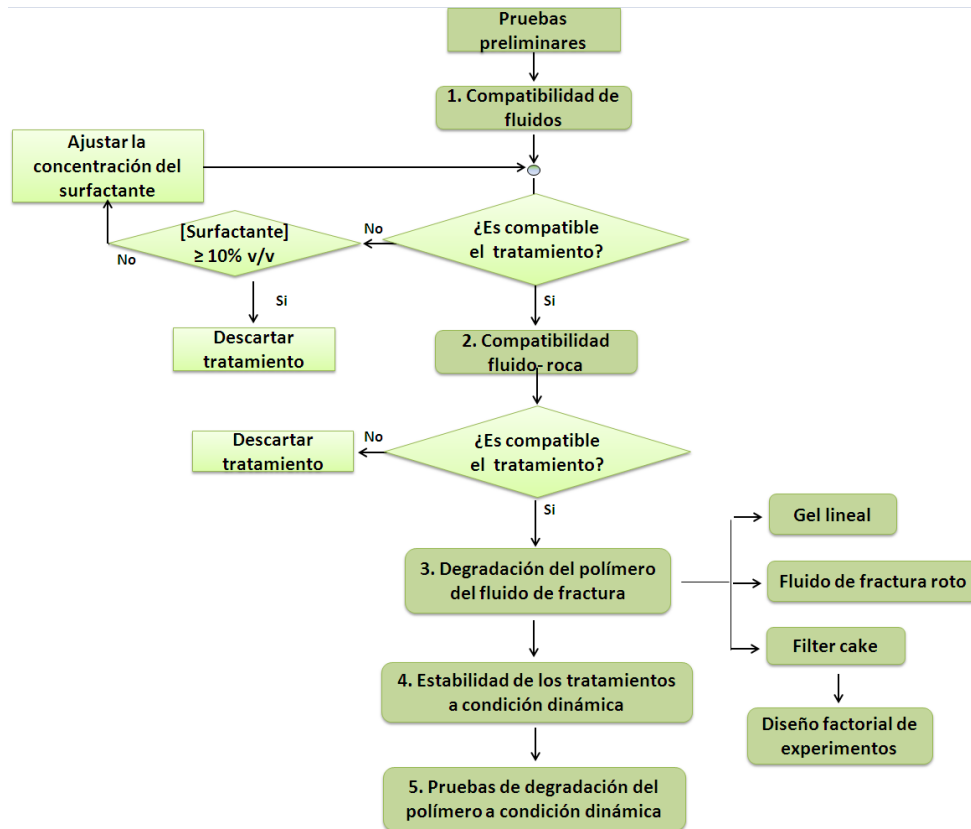
Agentes químicos de diferente naturaleza química fueron seleccionados, con base en sus capacidades para degradar diferentes tipos de biopolímeros, como componentes principales de los tratamientos pos-fracturamiento (pos-frac) a evaluar. Algunos de ellos son utilizados como rompedores en los fluidos de fractura base agua (denominados rompedores tradicionales) mientras que otros son novedosos en este tipo de aplicaciones (ver tabla 2).

**Tabla 2.** Tratamientos pos frac evaluados

<b>TRATAMIENTO POS-FRAC</b>	<b>COMPONENTE PRINCIPAL</b>	<b>TIPO DE ROMPEDOR</b>	
1	Persulfato de amonio	Oxidante	Tradicional
2	Hipoclorito de sodio	Oxidante	Tradicional
3	Ácido clorhídrico	Ácido inorgánico	Tradicional
4	Enzima <i>Mannaway</i> EC. 3.2.1.78	Enzimático	Novedoso
5	Perborato de sodio	Oxidante	Tradicional
6	Ácido fórmico-acético	Ácidos orgánicos	Novedoso
7	Ácido glicólico	Ácido orgánico	Novedoso
8	Peróxido de calcio	Oxidante	Tradicional

La figura 13 muestra el esquema general de la metodología utilizada en el desarrollo de este trabajo de investigación.

**Figura 13.** Procedimiento utilizado para la evaluación de tratamientos pos-frac



Fuente: el autor

Inicialmente se realizaron pruebas preliminares de hidrólisis del polímero del fluido de fractura para determinar las concentraciones mínimas y máximas de los componentes principales de los tratamientos pos-frac novedosos. Seguidamente, se realizaron pruebas de interacción fluido- fluido y fluido-roca entre los tratamientos pos-frac y los fluidos y minerales de la formación K-1 del campo Chichimene. Los tratamientos que no fueron compatibles fueron descartados.

Se realizaron pruebas de velocidad de degradación del polímero del fluido de fractura en suspensión, en el fluido de fractura roto y concentrado en forma de

*filter cake*. El método del DNS fue utilizado como medida del grado de degradación del polímero.

Utilizando como respuesta la metodología del método del DNS, se realizó un diseño factorial de experimentos con el que se estudió la influencia de la mezcla de tratamientos pos-frac en la degradación del polímero concentrado en forma de *filter cake*.

Diferentes pruebas de desplazamiento de los tratamientos pos-frac a través de medios porosos (*coreflooding*) fueron realizadas para estimar, primero, la reducción en la actividad química de los tratamientos pos-frac a condiciones dinámicas y a la temperatura de la formación. Posteriormente, utilizando este tipo de pruebas, se evaluó la capacidad de los tratamientos pos-frac para degradar y facilitar la recuperación del polímero del fluido de fractura retenido en el medio poroso e incrementar el retorno de permeabilidad.

Todas las pruebas se realizaron en recipientes herméticos a la temperatura promedio de la formación ( $T_y$ ) de interés: 110 °C.

### **5.1. PRUEBAS PRELIMINARES**

Con base en la revisión bibliográfica y en pruebas preliminares de capacidad de degradación del polímero del fluido de fractura se determinaron los niveles de concentración mínimos (-) y máximos (+) de los tratamientos pos-frac.

Se utilizó gel lineal con una concentración polimérica de 0,3% P/V (30 libras por cada 1000 galones de fluido). Además, se utilizó el método del DNS para evaluarla cantidad de azúcares reductores en solución. Esta respuesta se utilizó como medida del grado de degradación del polímero del fluido de fractura. Los tratamientos pos-frac se prepararon utilizando como fluido base salmuera de cloruro de potasio (KCl) al 1%. La tabla 3 presenta los resultados obtenidos.

**Tabla 3.** Concentraciones de los componentes principales de los tratamientos pos-frac

TRATAMIENTO POS-FRAC	UNIDAD DE CONCENTRACIÓN	NIVELES	
		-	+
1	% P/V	0,60	1,20
2	% V/V	1,25	2,00
3	% V/V	1,00	3,50
4	% V/V	0,05	0,25
5	% P/V	0,60	1,20
6	% V/V	1,50	5,00
7	% V/V	3,50	7,00
8	No disolvió	-	-

El componente principal del tratamiento pos-frac 8 (peróxido de calcio) presentó muy baja solubilidad, incluso en solución a alta temperatura. La aplicación de este agente químico como parte de un tratamiento pos-frac podría originar daños a la formación por migración de sólidos. Además, podría ser inefectivo ya que el componente reactivo no se encontraría homogéneamente distribuido en el tratamiento. Considerando lo anterior, el tratamiento pos-frac 8 fue descartado en las siguientes evaluaciones.

## **5.2. COMPATIBILIDAD DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC CON CRUDO DEL CAMPO CHICHIMENE, FORMACIÓN K-1**

Tomando como referencia la norma API RP 42 [68], se evaluó cualitativamente la separación de fases y la formación de emulsiones entre los tratamientos pos-frac y los fluidos de las formaciones de interés. Se utilizó el surfactante denominado PET-55 de la empresa Petrocaribe.

Inicialmente se realizó una prueba de compatibilidad entre crudo del pozo Chichimene-26(CH-26) y salmuera de cloruro de potasio al 1%. Para emulsionar el crudo fue necesario precalentarlo ya que su alta viscosidad dificultó hacerlo a temperatura ambiente.

El procedimiento general seguido fue:

- a. Mezclar el crudo y los tratamientos en proporciones 50-50 y 80-20V/V
- b. Se emulsionó manualmente por 60 segundos y se llevaron las pruebas a 110 °C durante 2 horas
- c. Verificación visual de separación de fases superior al 80%
- d. Si la separación de fases era mayor al 80% finalizaba la evaluación
- e. Si la separación de fases no era mayor del 80% se incrementaba la concentración del surfactante
- f. Si la concentración del surfactante era igual o mayor al 10% V/V se descartaba el tratamiento
- g. Se repiten los pasos b a f

## **5.3 COMPATIBILIDAD DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC CON LOS MINERALES DE LA FORMACIÓN**

Los tratamientos pos-frac compatibles con los fluidos de la formación fueron utilizados para evaluar su compatibilidad con los minerales de la formación. Las

pruebas de interacción fluido roca se realizaron con muestras de rocas de los pozos Apiay-11 y Libertad Norte-1, profundidades 10551 y 10948 ft, respectivamente, formación productora K-1, y con las concentraciones máximas (+) de los componentes principales de los tratamientos pos-frac. Como fluido base se utilizó agua destilada para evidenciar cambios en las composiciones químicas de las soluciones de los tratamientos pos-frac. La evaluación fue realizada con base en la norma API RP 58-1995 [69].

El procedimiento seguido fue:

- a. Se pesaron 10 gramos de roca previamente secada a 105°C y se registró el peso ( $W_s$ )
- b. En un frasco con tapa, se mezclaron (sin agitar) los 10 g de arena con 100 ml de tratamiento pos-frac (concentración máxima)
- c. Las mezclas se taparon y se llevaron al horno y se mantuvieron a 110°C por un periodo de cuatro horas
- d. La compatibilidad fluido-roca fue evaluada mediante la observación del aspecto, color y turbiedad de la solución al finalizar la prueba. Además, se consideró el porcentaje de disolución de la roca en el tratamiento y la caracterización fisicoquímica de los iones en solución.

La disolución de la roca se evaluó mediante el siguiente procedimiento:

- a. Se preparó el equipo de filtración con los crisoles previamente tarados a 105°C ( $W_f$ )
- b. La totalidad de la mezcla fue transferida a los crisoles y filtrados
- c. Tres lavados con porciones de 20 ml de agua destilada y des ionizada fueron realizados, enjuagando primero el vaso y luego depositando el agua de lavado en el crisol Gooch
- d. El crisol con los sólidos contenidos fueron secados a 105°C hasta peso constante
- e. Se dejó enfriar en desecador y se pesó el crisol ( $W_{fs}$ )

- f. El porcentaje de solubilidad de la arena (S) fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\%S = \frac{W_s - W_f + W_{fs}}{W_s} * 100$$

- g. La evaluación fue complementada mediante análisis fisicoquímico de metales presentes en las soluciones de los tratamientos pos-frac.

Criterios de calificación.

- ✓ La ausencia de variaciones apreciables mediante la observación visual proporcionó un indicio de la compatibilidad fluido roca. Sin embargo, fue necesario corroborar estas observaciones mediante la evaluación de la disolución de la arena en el tratamiento.
- ✓ La solubilidad máxima recomendada no debía exceder el 1%. Valores mayores a este porcentaje indican la posibilidad de daños en el yacimiento por generación de finos.
- ✓ Altas concentraciones de los iones analizados en solución indican alto grado de reactividad de los tratamientos con los minerales de la formación.

#### **5.4 DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO DEL FLUIDO DE FRACTURA**

Los tratamientos pos-frac que presentaron resultados satisfactorios en las pruebas de compatibilidad fluido-fluido y fluido-roca fueron utilizados en pruebas de degradación del polímero del fluido de fractura.

La degradación del polímero fue medida siguiendo el método del ácido dinitrosalicílico (DNS). La calibración del método se hizo utilizando soluciones patrones de glucosa y midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 540 nm (ver en el anexo 2, Tabla 21. Calibración del método del DNS).

Se prepararon soluciones de glucosa de concentraciones entre 50 y 1000 ppm. Alícuotas de 1 mL de cada una de las soluciones se mezclaron con un mL del DNS y se incubaron a baño maría durante 10 minutos. Finalizado este tiempo las muestras se enfriaron en agua hielo para detener la reacción. Se midieron las absorbancias de cada una de las muestras a 540 nm y finalmente se ajustaron los resultados mediante el método de los mínimos cuadrados.

**5.4.1 Polímero en suspensión: gel lineal.** Se prepararon reactores de vidrio conteniendo 75 mL de suspensión de gel lineal al 0,4% P/V de polímero en salmuera de KCl al 1% y se dosificaron los tratamientos pos frac a evaluar. Finalmente se aforaron con agua hasta completar un volumen de 100 mL. Posteriormente se dejaron reaccionar a 110°C durante 23 horas. A diferentes intervalos de tiempo se tomaron alícuotas y utilizando el método del DNS se midió la capacidad de los tratamientos pos-frac para degradar el polímero del fluido de fractura.

**5.4.2 Polímero en suspensión: fluido de fractura roto.** Se preparó fluido de fractura con una concentración del 0,4% P/V de polímero en salmuera de KCl al 1%. Los aditivos y la formulación del fluido de fractura (ver Tabla 4. Formulación fluido de fractura 30 Lb de polímero) corresponden al fluido validado y aprobado por Ecopetrol S.A. para utilizarse en la campaña de fracturamiento hidráulico en el campo Chichimene.

**Tabla 4.** Formulación fluido de fractura 30 Lb de polímero

<b>ADITIVO</b>	<b>CONCENTRACIÓN (% V/V)</b>
Estabilizador de arcillas	0,20
Biocida	0,02
Polímero (goma guar)	0,40% P/V
Surfactante	0,10
Estabilizador del gel	0,30
Buffer	0,38
Entrecruzador 1 (borato)	0,10
Entrecruzador 2 (borato)	0,16
Rompedor 1 (oxidante)	1,20
Rompedor 2 (oxidante)	0,23

El fluido de fractura se mantuvo a temperatura de yacimiento durante 24 horas. Posteriormente, se prepararon reactores de vidrio conteniendo 75 mL de fluido de fractura roto y se dosificaron los tratamientos pos frac. Finalmente se aforaron con agua hasta completar un volumen de 100 mL. A continuación se dejaron reaccionar a 110°C durante 23 horas. A diferentes intervalos de tiempo se tomaron alícuotas y utilizando el método del DNS se midió la capacidad de los tratamientos pos-frac para degradar el polímero del fluido de fractura.

**5.4.3 Polímero concentrado: *filter cake*.** El *filter cake* fue generado haciendo fluir fluido de fractura entrecruzado de 0,3% P/V de polímero a través de filtros de cerámica marca Fann de 250 mD de permeabilidad al aire, 2 ½" de diámetro y ¼" de espesor.

Para generar el *filter cake* se utilizó un filtro prensa PPA (Permeability Plugging Apparatus) marca Fann. El procedimiento fue el siguiente:

- a. La celda HTHP (*High Temperature High Pressure*), conteniendo el filtro de cerámica, se llenó con 350 ml de fluido de fractura armado
- b. La válvula de salida del equipo se mantuvo en posición abierta
- c. La válvula de nitrógeno se ajustó a una presión de 100 psi para enfriar el líquido filtrado
- d. La celda se calentó a 110 °C y se presurizó manteniendo el diferencial de presión entre 200 y 1000 psi
- e. Se midió el volumen de fluido filtrado y al completar 300 mL de fluido filtrado se dejó enfriar a temperatura ambiente
- f. Se liberó presión lentamente y se removió el filtro de la celda

El *filter cake* formado se utilizó en pruebas de degradación del mismo. El *cake* fue ubicado en reactores de vidrio con tapa. Se agregaron 20 mL de agua destilada y 5 mL de los tratamientos pos-frac a evaluar. La concentración de los tratamientos pos-frac correspondió a la concentración máxima (+1). Los reactores fueron tapados e incubados a la  $T_y$  durante 150 minutos. Cada 30 minutos se tomó una alícuota de 2 mL y se evaluó la degradación del *cake* utilizando el método del DNS. Además, se realizaron registros visuales de las pruebas.

**5.4.3.1 Diseño factorial de experimentos.** Se realizó un diseño factorial de experimentos con el objetivo de determinar si la combinación de tratamientos mejoraba la degradación del *filter cake*. El diseño fue del tipo  $3^2$ , dos factores (tratamientos pos frac 1 y 7) y tres niveles, con tres replicas en el punto central, para un total de 12 experimentos. Los niveles mínimos y máximos de las variables fueron los obtenidos en las pruebas preliminares. La respuesta a evaluar fue la

cantidad de azúcares reductores en solución. Esta respuesta se utilizó como medida del grado de degradación del polímero. La tabla 5 muestra el diseño experimental realizado.

**Tabla 5.** Diseño experimental

Experimento	Niveles	
	TPF 1	TPF 7
1	0	0
2	0	0
3	1	0
4	0	0
5	0	1
6	1	1
7	-1	0
8	1	-1
9	0	-1
10	0	0
11	-1	1
12	-1	-1

Los experimentos se realizaron utilizando el *filter cake* formado con fluido de fractura al 0,3% P/V en polímero. La temperatura de la prueba fue la de formación y el tiempo de reacción fue tres horas.

### **5.5 ACTIVIDAD DINÁMICA A Ty DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC**

Los tratamientos pos-frac fueron utilizados en evaluaciones de actividad dinámica a través de una berea de alta permeabilidad (120 mD). El procedimiento seguido se basó en el documento paper SPE 68918 [15]. El procedimiento utilizado fue:

- a. Se saturó la berea por desplazamiento con salmuera de KCl al 1%
- b. El montaje del *coreflooding* fue realizado a las siguientes condiciones de operación: T= 110°C, *back pressure*: 100 psi, presión de confinamiento: 1000 psi)
- c. La permeabilidad absoluta fue determinada en sentido de producción (SP) con salmuera estándar de KCl al 1%. Caudal= 1 mL/min
- d. Posteriormente, se desplazaron 6 volúmenes porosos del tratamiento pos-frac a un caudal de 2 VP/hora en sentido de inyección (SI)
- e. Los efluentes de los tratamiento pos-frac fueron colectados cada VP
- f. Se midió el retorno de permeabilidad con la salmuera de KCl al 1% (SP) para verificar si el tratamiento provocó daño en la berea
- g. Posteriormente, utilizando el método del DNS, se determinó la capacidad de los efluentes de los tratamientos pos-frac para degradar el polímero en el gel lineal. Este valor fue comparado con los resultados obtenidos de las pruebas de degradación del polímero del gel lineal (numeral 3.1. del procedimiento experimental).

## **5.6 DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO RETENIDO EN UN MEDIO POROSO**

Se realizaron pruebas de desplazamiento a través de medios porosos, *coreflooding*, que simulaban una roca fracturada. La fractura fue creada en bereas de alta permeabilidad (120 mD). La fractura se empacó con el propante denominado Carbolite 20/40, el cual corresponde al propante diseñado para las fracturas del campo Chichimene. Los tratamientos evaluados correspondieron a aquellos que presentaron los mejores resultados en las pruebas anteriores.

El procedimiento del *coreflooding* fue el siguiente:

- a. Se saturó el plug por desplazamiento con salmuera de KCl al 1%

- b. Se realizó el montaje del *coreflooding* (condiciones de operación: T= 110°C, back pressure: 400 psi, presión de confinamiento: 3000 psi, caudal de operación: 1 mL/min)
- c. Se determinó la permeabilidad absoluta en sentido de producción (SP) con salmuera estándar de KCl al 1%
- d. Posteriormente se inyectaron y desplazaron 2 volúmenes porosos (VP) de fluido de fractura de 30 Lb armado (sin superar 500 psi de diferencial de presión) en sentido de inyección (SI)
- e. Un tiempo de cierre de 2,5 horas fue dado para permitir que el fluido de fractura disminuyera su viscosidad
- f. Se determinó el retorno de permeabilidad utilizando salmuera de KCl al 1% (SP)
- g. Muestras de los efluentes fueron colectadas cada VP para realizar cuantificación del polímero
- h. Después de obtener estabilidad en el diferencial de presión, se inyectaron y desplazaron 2 VP de los tratamientos pos-frac (SI)
- i. Diferentes tiempos de cierre, según resultados obtenidos en las pruebas de degradación del polímero en el gel lineal, fueron hechos para garantizar la degradación del polímero retenido
- j. Se desplazó salmuera de KCl al 1% (SP) hasta estabilidad en el diferencial de presión
- k. Muestras de los efluentes fueron colectadas cada VP para cuantificación de polímero
- l. Los retornos de permeabilidad antes y después de la aplicación de los tratamientos pos-frac fueron comparadas
- m. Se cuantificó la cantidad de polímero retenido en la brecha fracturada antes y después de la aplicación de los tratamientos pos-frac

En tubos de ensayo de vidrio con tapa, se agregaron 2 mL de cada una de las muestras de efluentes colectadas, previamente agitadas y homogenizadas, y se les agregó 0,2 mL de ácido clorhídrico al 15% V/V. Se taparon los tubos de ensayo

y se incubaron a 95°C durante 90 minutos para hidrolizar el polímero. Posteriormente, utilizando el método del DNS y expresando la respuesta como concentración de glucosa en solución, se cuantificó la cantidad de polímero.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los tratamientos pos-frac fueron preparados utilizando como fluido base salmuera de KCl al 1% P/V para prevenir problemas de hinchamiento de arcillas.

### 6.1 COMPATIBILIDAD DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC CON CRUDO DEL CAMPO CHICHIMENE, FORMACIÓN K-1

La prueba de compatibilidad entre la salmuera de KCl y el crudo del pozo Ch-26 en la proporción 50-50 presentó 100% de separación de fases con la interface definida; mientras que en la proporción 80-20 no hubo separación de fases. Posteriormente, la salmuera de KCl fue dosificada con el surfactante denominado PET-55 al 0,2% V/V. Las pruebas de compatibilidad fueron realizadas obteniendo resultados satisfactorios (ver Figura 14. Compatibilidades crudo CH-26 vs KCl 1%). Esta formulación se utilizó como base para preparar los diferentes tratamientos pos-frac.

**Figura 14.** Compatibilidades crudo CH-26 vs KCl 1%



A la izquierda compatibilidades CH-26 con salmuera sin surfactante. A la derecha compatibilidades CH-26 con salmuera y surfactante al 0,2% V/V.

Las figuras 15 a 21 muestran los resultados de las pruebas de compatibilidad entre el crudo CH-26 y los diferentes Tratamientos pos-frac. En estas figuras se observa, de izquierda a derecha, el crudo CH-26 contra los Tratamientos vivos, gastados y envenenados con 2000 ppm de  $Fe^{+3}$ . Los tratamientos fueron gastados haciéndolos reaccionar durante dos horas a  $100^{\circ}C$  con solución polimérica al 0,3% P/V (30 libras). Los resultados de todas las pruebas fueron satisfactorios, con rompimientos del 100% de las emulsiones.

La prueba de compatibilidad del tratamiento pos-frac 2 con el crudo del pozo CH-26 no fue satisfactoria (ver Figura 16. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 2). La concentración del surfactante PET-55 se incrementó gradualmente hasta lograr separación de fases. La concentración final del surfactante fue de 0,6% V/V.

**Figura 15.** Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac1



**Figura 16. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 2**



**Figura 17. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 3**



En las figuras 15, 16 y 17 se observa que las interfaces de las compatibilidades de los tratamientos pos-frac 1, 2 y 3 gastados contra el crudo de CH-26 no son definidas. Esto fue debido a la presencia de polímero del fluido de fractura en los tratamientos pos-frac. Los resultados fueron satisfactorios.

**Figura 18. Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 4**



**Figura 19.** Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 5



**Figura 20.** Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 6



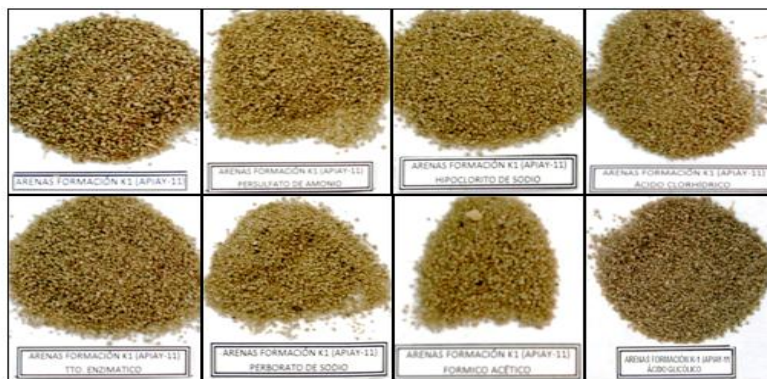
**Figura 21.** Compatibilidades crudo CH-26 vs tratamiento pos-frac 7



## 6.2 COMPATIBILIDAD DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC CON LOS MINERALES DE LA FORMACIÓN

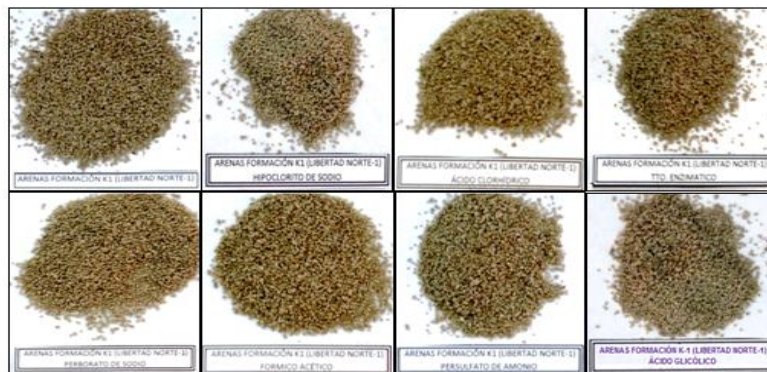
Las figuras 22 y 23 muestran las arenas de los pozos Apiay-11 y Libertad Norte-1 antes y después de realizar las pruebas de compatibilidad con los tratamientos pos-frac.

**Figura 22.** Arenas del pozo Apiay-11 antes y después de la pruebas de compatibilidad fluido roca con los tratamientos pos-frac



En la fila superior, de izquierda a derecha, la muestra de arena inicial y a continuación las arenas después de reaccionar con los tratamientos pos-frac 1 a 3. En la fila de inferior, de izquierda a derecha las arenas después de reaccionar con los tratamientos pos-frac 4 a 7.

**Figura 23.** Arenas del pozo Libertad Norte-1 antes y después de la pruebas de compatibilidad fluido roca con los tratamientos pos-frac



En la fila superior, de izquierda a derecha, la muestra de arena inicial y a continuación las arenas después de reaccionar con los tratamientos pos-frac 1 a 3. En la fila de inferior, de izquierda a derecha las arenas después de reaccionar con los tratamientos pos-frac 4 a 7.

La inspección visual de las arenas de los pozos Apiay-11 y Libertad Norte-1 (ver figuras 22 y 23) antes y después de las pruebas de interacción con los tratamientos pos frac no reveló ningún indicio de reactividad.

Se realizaron pruebas de compatibilidad de fluidos entre el agua de formación sintética del pozo CH-26 y los filtrados de la prueba de disolución de los minerales de la formación en los tratamientos pos-frac (ver figuras 24 y 25). No se evidenció la formación de precipitados o suspensiones. Las soluciones son compatibles entres sí.

**Figura 24.** Compatibilidades agua de formación sintética CH-26 vs filtrados pruebas de compatibilidad fluido- roca (arenas Apiay-11)



De izquierda a derecha tratamiento pos-frac 1 a 4 y 5 a 7

**Figura 25.** Compatibilidades agua de formación CH-26 vs filtrados pruebas de compatibilidad fluido- roca (arenas Libertad Norte-1)



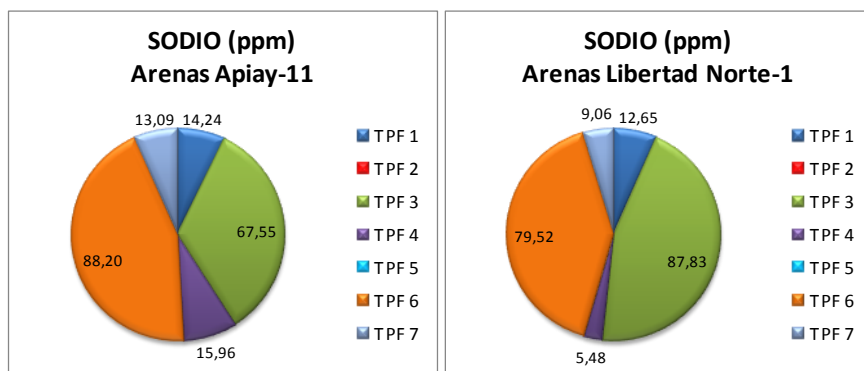
De izquierda a derecha tratamiento pos-frac 1 a 4 y 5 a 7

Los filtrados de los tratamientos pos-frac obtenidos de las pruebas de compatibilidad con los minerales de la formación fueron analizados químicamente (ver anexo 1, Tabla 19. Análisis químico de los filtrados de las pruebas de compatibilidad fluido roca, arenas Apiay-11 y Tabla 20. Análisis químico de los filtrados de las pruebas de compatibilidad fluido roca, arenas Libertad Norte-1).

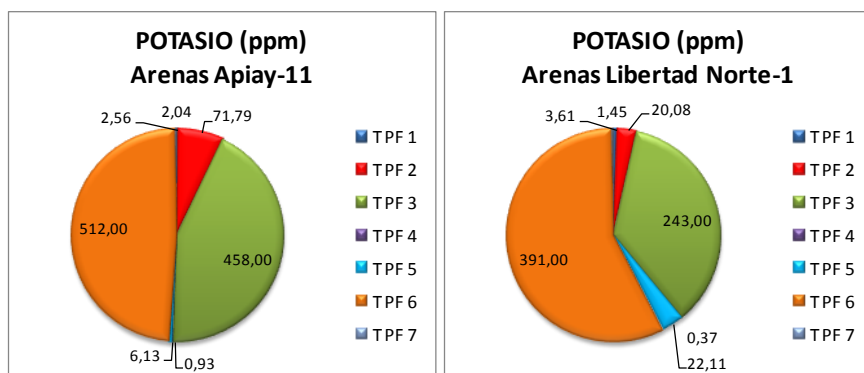
Las figuras 26 a 32 muestran las variaciones en concentración de los iones analizados en los filtrados de los tratamientos pos-frac después de realizadas las pruebas de compatibilidad fluido-roca.

En la figura 26 se observa que los tratamientos 3 y 6 presentaron la mayor reactividad con el sodio presente en los minerales de las muestras de roca. Las concentraciones de sodio halladas en estos dos tratamientos variaron entre 70 y 90 ppm, aproximadamente. Los demás tratamientos presentaron reactividad moderada.

**Figura 26.** Contenido de sodio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca

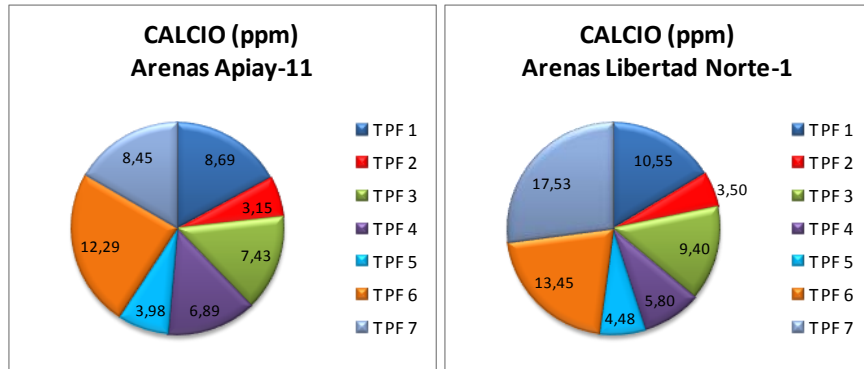


**Figura 27.** Contenido de potasio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca



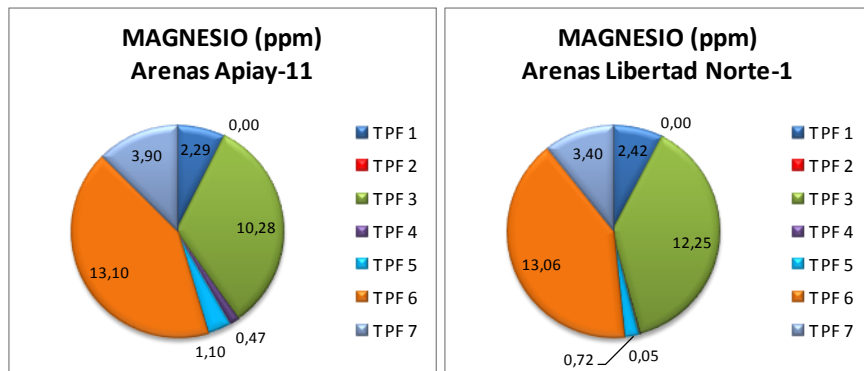
Respecto al potasio, se observa que los tratamientos 3 y 6 disolvieron altas cantidades del metal presente en las muestras de los minerales de arenas de los pozos Apiay-11 y Libertad Norte-1 (ver Figura 27. Contenido de potasio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca). Estas concentraciones variaron entre 250 y 500 ppm. El tratamiento pos frac 2 también reaccionó con el potasio, aunque no tan notoriamente como los tratamientos 2 y 6, disolviendo entre 20 y 70 ppm de potasio. Los demás tratamientos presentaron reactividad moderada o nula.

**Figura 28.**Contenido de calcio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca



La mayor reactividad con el calcio presente en las muestras de minerales se evidenció con el tratamiento pos frac 7 (ver Figura 28.Contenido de calcio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca), seguido del tratamiento pos frac 6. Los demás tratamientos presentaron reactividad moderada.

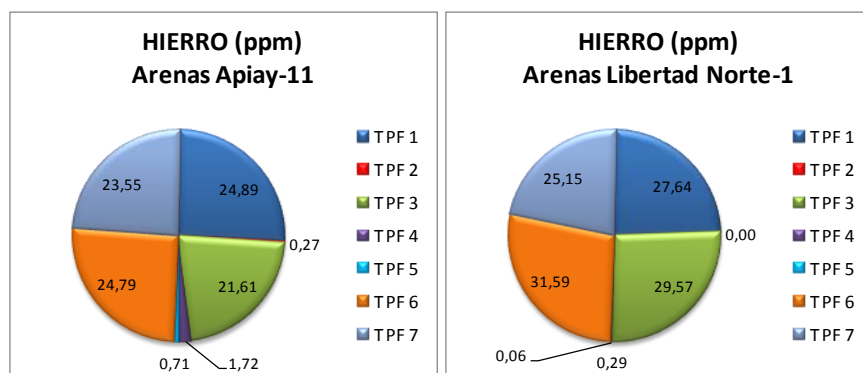
**Figura 29.** Contenido de magnesio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca



Los tratamientos pos frac 3 y 6, aunque moderada, presentaron la mayor reactividad con el magnesio de las muestras de roca de los pozos Apiay-11 y

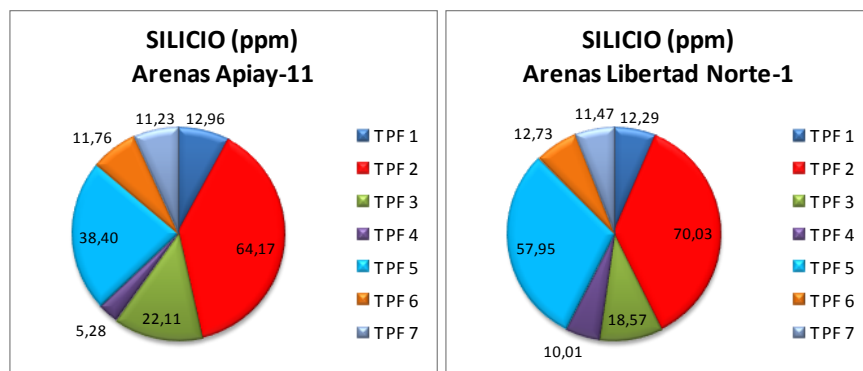
Libertad Norte-1 (ver Figura 30. Contenido de hierro en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca). Las cantidades de magnesio en solución no superaron los 13 ppm.

**Figura 30.** Contenido de hierro en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca



Únicamente en los tratamientos con pH ácido se encontraron concentraciones de hierro moderadas. No obstante, la concentración promedio de hierro en estos tratamientos no fue mayor de 30 ppm.

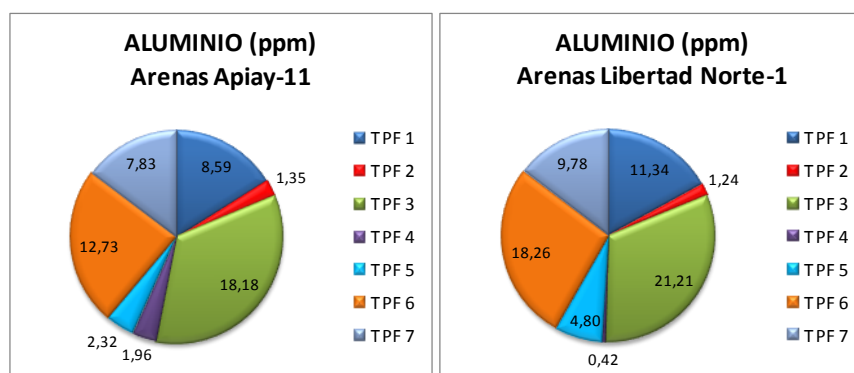
**Figura 31.** Contenido de silicio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca



Las mayores concentraciones de silicio fueron halladas en los tratamientos pos frac 2 y 5, respectivamente (ver Figura 31. Contenido de silicio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca). En el tratamiento 2 la concentración promedio de silicio fue de 67 ppm. Particularmente, este resultado es interesante ya que la disolución de la sílice no es fácil. Sin embargo, dependiendo de la estructura cristalina en que se encuentre la sílice y de condiciones especiales de temperatura y presión la disolución de la sílice puede ser posible.

Análisis químicos posteriores fueron realizados al agua con el fin de evidenciar anomalías en las concentraciones de silicio. La concentración la sílice fue indetectable. Como consecuencia de este resultado, se puede concluir que el tratamiento pos frac 2, a las condiciones de la prueba, es capaz de solubilizar parte de la sílice de los diferentes minerales que lo contiene en las dos muestras de arena.

**Figura 32.** Contenido de aluminio en los tratamientos pos-frac después de la pruebas de compatibilidad fluido-roca



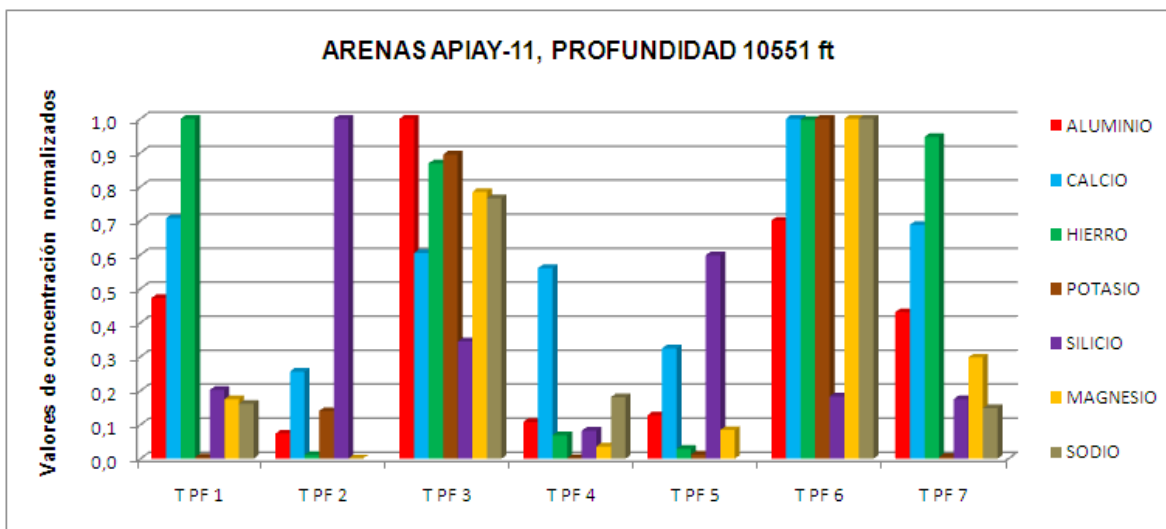
En la figura 32 se puede observar que los tratamientos 3, 6, 1 y 7, respectivamente, presentaron las mayores reactividades con el aluminio presente

en los minerales. Sin embargo, estas concentraciones fueron moderadas, en términos generales no superaron los 20 ppm de aluminio en solución.

Los resultados anteriores de los análisis químicos de los filtrados de los tratamientos pos-frac obtenidos de las pruebas de compatibilidad con los minerales de la formación fueron normalizados y, con el fin de realizar una comparación entre las reactividades de los tratamientos con las muestras de arenas, fueron graficados. Las figuras 33 y 34 muestran los resultados obtenidos.

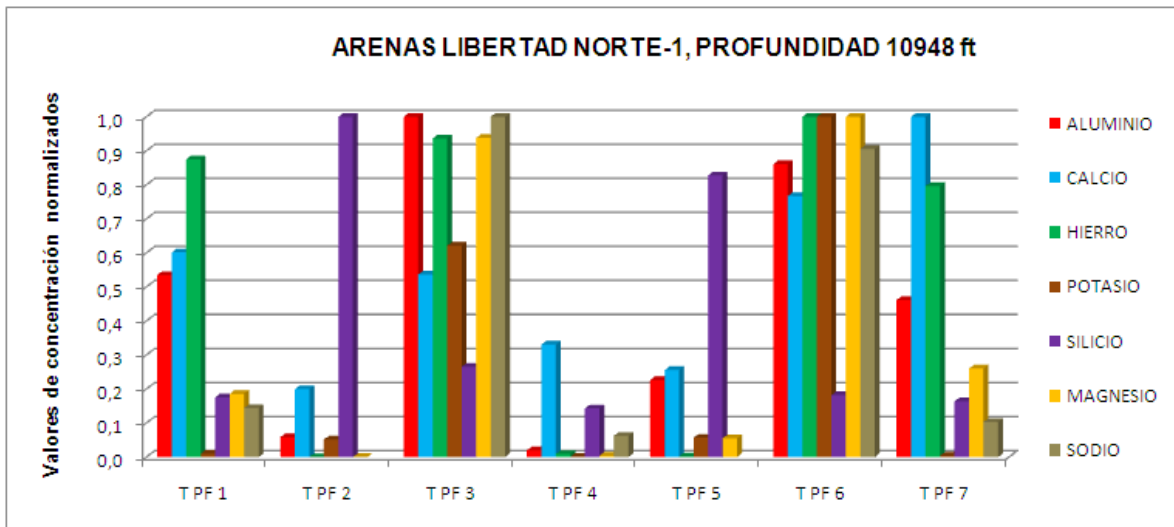
En términos generales, se puede observar que las tendencias de reactividad entre los tratamientos pos-frac y las arenas de los pozos Apiay-11 y Libertad Norte-1 fueron similares. Además, se evidenció que los tratamientos con pH ácido presentaron mayor reactividad con los minerales de las muestras de arena.

**Figura 33.** Análisis químicos normalizados de los filtrados de las pruebas de compatibilidad fluido roca, arenas Apiay-11



TPF: Tratamiento pos-frac

**Figura 34.** Análisis químicos normalizados de los filtrados de las pruebas de compatibilidad fluido roca, arenas Libertad Norte-1



TPF: Tratamiento pos-frac

Los tratamientos pos-frac 3 y 6 presentaron la mayor reactividad con los minerales de la formación. Este hecho indica que las arenas de esta formación son sensibles a los ácidos ya que estos tratamientos son basados en ácidos inorgánicos y orgánicos, respectivamente.

Por otra parte, los tratamientos pos-frac 2, 4 y 5 presentaron menor reactividad. La menor reactividad se evidenció con el uso del tratamiento pos-frac 4, correspondiente al sistema enzimático, el cual es inocuo y específico para el polímero del fluido de fractura.

El tratamiento pos frac 7, en comparación con los demás tratamientos pos frac, presentó resultados interesantes de reactividad química con los minerales de la formación, ya que su mayor reactividad se evidenció con el calcio. El calcio es el

responsable, entre otros, de daños en la formación por formación de escamas, las cuales producen bloqueos del sistema poroso. Esto podría hacer del tratamiento pos frac 7 un tratamiento dual, tanto para degradar el polímero del fluido de fractura como para atacar y solubilizar el carbonato de calcio presente en la formación.

Finalizado el análisis físico y químico de las muestras de arena y de los filtrados de los tratamientos pos frac, las arenas fueron pesadas y comparadas con el peso inicial (ver Tabla 6. Disolución de arenas en tratamientos pos-frac). Se encontró que el porcentaje de disolución de las arenas de Apiay-11 y Libertad Norte-1 en el tratamiento 3 fue mayor del 1%. Considerando que este valor superó el límite establecido, el tratamiento pos frac 3 fue descartado debido a la posibilidad de daños a la formación.

El tratamiento pos frac 6 disolvió alrededor de 0,7% de la masa de las arenas, su uso potencial como tratamiento pos-frac, para la formación K-1 del campo Chichimene, no se descarta ya que no superó el límite de disolución establecido. Sin embargo, debe considerarse su alta reactividad con los minerales de las muestras de arena de la formación de interés.

**Tabla 6.** Disolución de arenas en tratamientos pos-frac

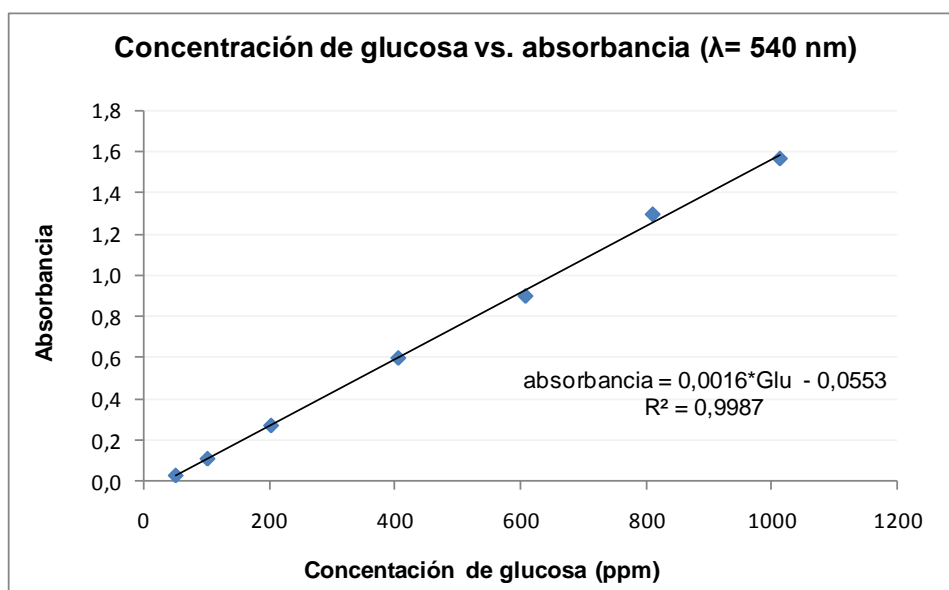
		TRATAMIENTO POS FRAC						
		1	2	3	4	5	6	7
DISOLUCIÓN DE ARENA (%P)	ARENAS APIAY-11	0,22	0,20	1,18	0,05	0,11	0,66	0,23
	ARENAS LIBERTAD NORTE-1	0,16	0,19	1,24	0,04	0,18	0,54	0,17

### 6.3 DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO DEL FLUIDO DE FRACTURA

Los tratamientos pos frac 3 y 8 no fueron considerados en las siguientes evaluaciones debido a que no fueron compatibles con los minerales de la formación K-1 del campo Chichimene.

Los resultados de la calibración del método del DNS se pueden observar en la Figura 35. Información complementaria se puede encontrar en el anexo 2, Tabla 21. Calibración del método del DNS.

Figura 35. Curva de calibración del DNS



El coeficiente de correlación  $R^2$  obtenido en la calibración del DNS fue 0,9987, con lo cual se aseguró la linealidad del método. Todas las medidas de degradación del polímero se expresaron como concentración equivalente de glucosa en solución.

**6.3.1 Polímero en suspensión: gel lineal.** Las pruebas de degradación del polímero en suspensión fueron realizadas por triplicado para garantizar la

reproducibilidad de los resultados. Se obtuvieron valores de desviación estándar menores que 10, indicando la reproducibilidad de los resultados (ver anexo 2, Tabla 25. Desviación estándar de las mediciones de degradación del polímero en suspensión).

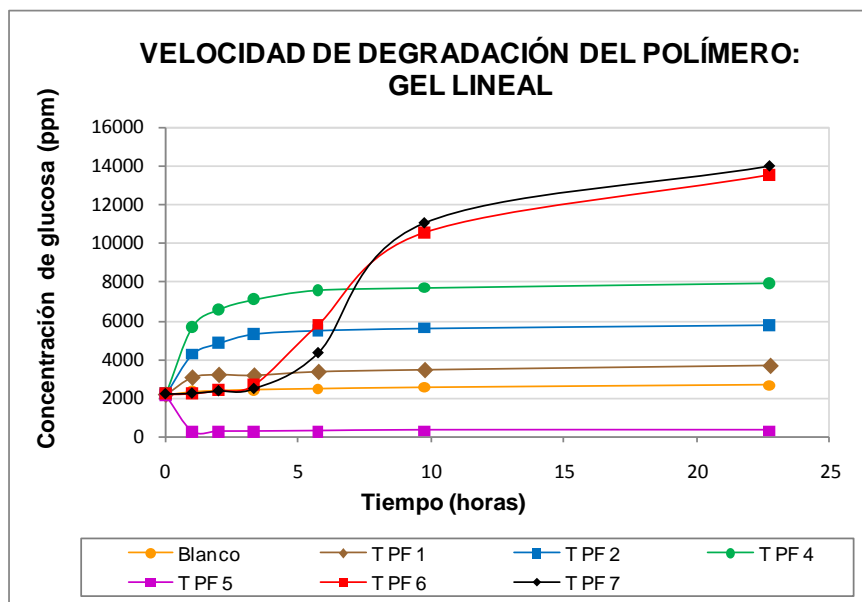
La tabla 7 y la figura 36 muestran los valores promedio de concentración de glucosa de las pruebas de degradación del polímero en el gel lineal realizadas a 100°C y sus respectivas curvas de velocidad de degradación del polímero.

**Tabla 7.** Valores promedio de las medidas de velocidad de degradación del polímero del fluido de fractura: gel lineal

	<b>VALOR PROMEDIO GLUCOSA (g/L)</b>						
<b>TIEMPO (h)</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3,33</b>	<b>5,75</b>	<b>9,75</b>	<b>23</b>
<b>TPF 1</b>	2,18	3,04	3,18	3,15	3,33	3,42	3,64
<b>TPF 2</b>	2,18	4,26	4,85	5,33	5,52	5,64	5,81
<b>TPF 4</b>	2,18	5,66	6,58	7,09	7,59	7,70	7,95
<b>TPF 5</b>	2,18	0,25	0,25	0,25	0,29	0,32	0,32
<b>TPF 6</b>	2,18	2,21	2,37	2,65	5,78	10,55	13,54
<b>TPF 7</b>	2,18	2,21	2,33	2,45	4,31	11,05	14,01
<b>Blanco</b>	2,18	2,32	2,38	2,42	2,46	2,52	2,64

TPF: Tratamiento pos-frac

**Figura 36.** Velocidad de degradación del polímero: gel lineal



TPF: Tratamiento pos-frac

A partir de los resultados es posible concluir que el blanco, gel lineal sin tratamiento pos frac, no es estable a la temperatura de la prueba ya que después de 23 horas a  $T_y$  produjo alrededor de un 20% de incremento en la respuesta. Considerando lo anterior, los análisis de los resultados obtenidos con cada uno de los tratamientos pos frac se realizaron con base en los valores obtenidos a las 23 horas de reacción de degradación del blanco.

El tratamiento 1 reaccionó totalmente antes de una hora, incrementando el valor de la respuesta más de un 20% respecto al blanco.

Durante las primeras tres horas de reacción los tratamientos 2 y 4 mantuvieron su actividad química e incrementaron el valor de la respuesta en un 55 y 65% respecto al blanco.

El tratamiento pos frac 5, contrario a los demás tratamientos, disminuyó la cantidad de polímero en solución. Al mezclar este compuesto con el gel lineal se produjo sinéresis del polímero, lo cual disminuyó drásticamente su solubilidad y formó agregados densos de polímero. Este tratamiento no sería recomendable utilizarlo para recuperar el polímero retenido en la zona fracturada ya que la aglomeración del polímero dificulta su paso a través de los poros y su posterior recuperación en superficie.

Durante las tres primeras horas de reacción los tratamientos 6 y 7 no degradaron el polímero. Después de este tiempo la respuesta se incremento de forma logarítmica hasta alcanzar un incremento en la respuesta del 80% respecto al blanco.

**6.3.2 Polímero en suspensión: fluido de fractura roto.** Las pruebas de degradación del polímero en suspensión (fluido de fractura roto) fueron realizadas por triplicado para garantizar la reproducibilidad de los resultados. Se obtuvieron valores de desviación estándar menores que 10, indicando la reproducibilidad de los resultados (ver anexo 2, Tabla 29. Desviación estándar de las mediciones de degradación del polímero del en suspensión: fluido de fractura).

La tabla 8 y la figura 37 muestran los valores promedio de concentración de glucosa de las pruebas de degradación del polímero en el gel lineal realizadas a 100°C y sus respectivas curvas de velocidad de degradación del polímero.

En términos generales, se obtuvieron tendencias de degradación del polímero similares a las obtenidas con el gel lineal. El blanco, fluido de fractura roto sin

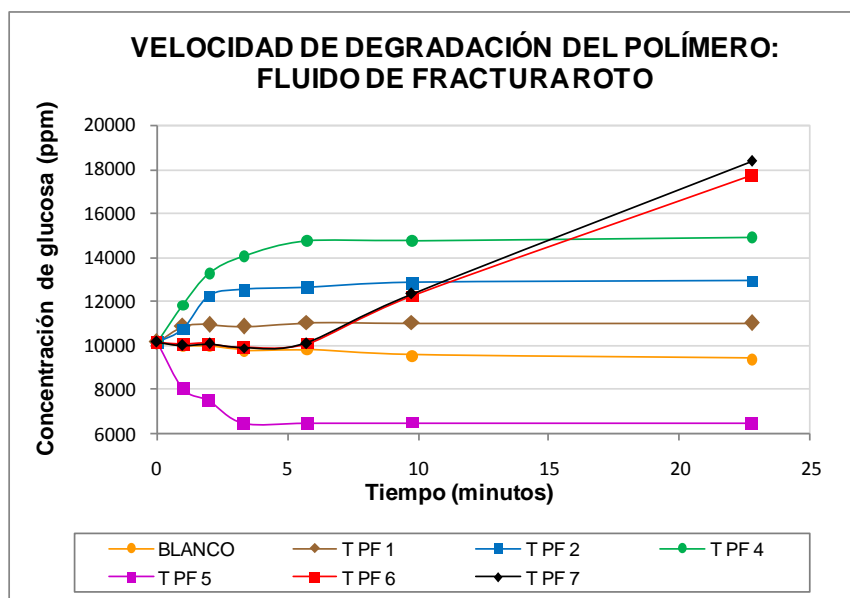
tratamiento pos frac, presentó leve aglomeración del polímero, lo cual se reflejó en una leve disminución en la respuesta.

**Tabla 8.** Valores promedio de las medidas de velocidad de degradación del polímero del fluido de fractura: fluido de fractura roto

TIEMPO	VALOR PROMEDIO GLUCOSA (g/L)						
	0	1	2	3,33	5,75	9,75	23
TPF 1	10,18	10,87	10,97	10,87	11,06	11,05	11,05
TPF 2	10,18	10,79	12,27	12,56	12,67	12,87	12,96
TPF 4	10,18	11,87	13,29	14,10	14,77	14,79	14,96
TPF 5	10,18	8,06	7,51	6,488	6,49	6,52	6,51
TPF 6	10,18	10,09	10,11	9,95	10,12	12,25	17,76
TPF 7	10,18	10,08	10,10	9,92	10,13	12,38	18,38
BLANCO	10,18	10,02	10,00	9,81	9,84	9,58	9,43

TPF: Tratamiento pos-frac

**Figura 37.** Velocidad de degradación del polímero: fluido de fractura roto



TPF: Tratamiento pos-frac

Los tratamientos 1, 2 y 4 incrementaron la respuesta en 17, 37 y 59% en relación al valor del inicial, respectivamente. Los componentes principales de los tratamientos 1 y 2 son agentes oxidantes, por esta razón se observa que degradan el polímero hasta alcanzar un valor máximo, cuando han reaccionado y se han agotado totalmente, y posteriormente no producen mayor degradación del polímero.

El tratamiento pos frac 4 es un tratamiento enzimático que, según las pruebas realizadas, no se afecta por la composición química de los diferentes aditivos del fluido de fractura. Sin embargo, se observó, tanto en las pruebas con el gel lineal como con el fluido roto, que la enzima se desnaturaliza aproximadamente a las 5 horas de reacción a causa, presumiblemente, de la temperatura de la prueba y no continúa catalizando la hidrólisis del polímero.

El tratamiento 5 produjo una disminución del 31% en el valor inicial de la respuesta. Del mismo modo como sucedió con el gel lineal, este tratamiento produjo aglomeración del polímero del fluido de fractura (sinéresis).

Los tratamientos pos frac 6 y 7 degradaron el polímero del fluido de fractura roto después de 5 horas de reacción. En el caso del tratamiento 6 este hecho podría ser contraproducente ya que en las pruebas de reactividad con los minerales de la formación presentó alta reactividad y la disolución de las arenas fue del 0,7% en cuatro horas de reacción. Los componentes principales de estos tratamientos son ácidos débiles, lo cual quiere decir que no se disocian totalmente para producir los iones  $H^+$  altamente reactivos. Por esta razón estos tratamientos no degradan el polímero en las primeras horas de reacción. Después de 23 horas de reacción los

tratamientos 6 y 7 degradaron alrededor del 95% del polímero, respecto al valor inicial.

**6.3.3 Polímero concentrado: *filter cake*.** Inicialmente se realizaron pruebas de generación del *cake* con fluidos de fractura preparados inmediatamente antes de realizar la prueba pero los *cakes* obtenidos presentaban diferencias en aspecto y cantidad de *cake* formado. Con el fin de obtener muestras homogéneas se decidió preparar suficiente gel lineal para preparar los fluidos de fractura utilizando el mismo fluido base. Sin embargo, el resultado nuevamente no fue satisfactorio.

Finalmente se resolvió formar tres *cakes* en un mismo día y utilizando el mismo gel lineal para preparar el fluido de fractura y así eliminar la variabilidad operativa. A pesar de lo anterior, el resultado de nuevo no fue satisfactorio. La figura 38 presenta los resultados del *filter cake* obtenidos en un mismo día y utilizando el mismo gel línea para preparar el fluido de fractura.

**Figura 38.** *Filter cake* generado con fluido de fractura de 30 Lb



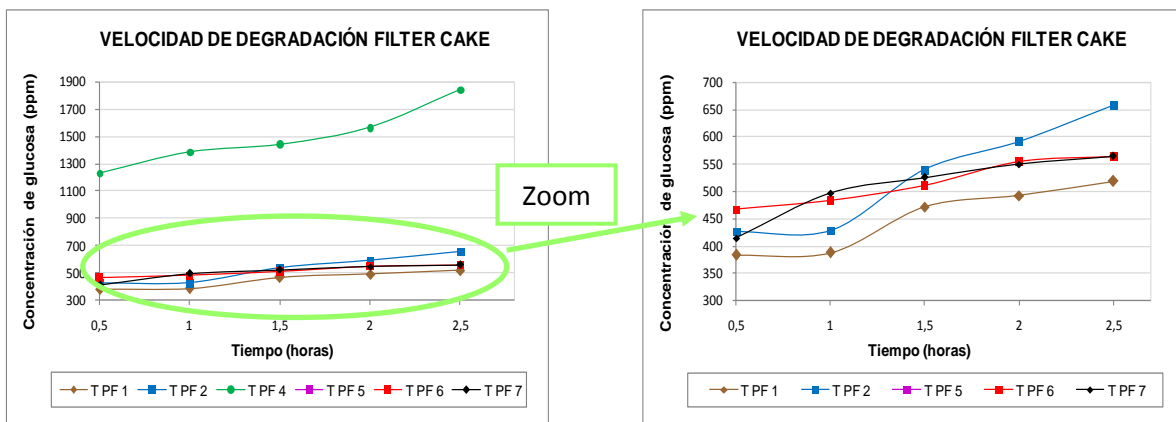
Considerando la imposibilidad de obtener muestras homogéneas, se decidió utilizar el *filter cake* generado sobre un disco y fraccionarlo en diferentes partes para realizar las diferentes pruebas. Finalmente, los resultados obtenidos de la medición con el DNS se normalizaron con base en el peso de la fracción de *filter cake*. La tabla 9 y la figura 39 presentan los resultados obtenidos. Además, la tabla 9 muestra resultados cualitativos de estas pruebas.

**Tabla 9.** Valores obtenidos de la velocidad de degradación del polímero del fluido de fractura concentrado: *filter cake*

TIEMPO (min)	GLUCOSA (ppm/ g cake)				
	30	60	90	120	150
TPF 1	383	388	472	493	519
TPF 2	426	429	541	593	660
TPF 4	1233	1391	1450	1569	1845
TPF 5	0	0	0	0	0
TPF 6	467	483	512	555	564
TPF 7	414	498	526	550	564

TPF: Tratamiento pos-frac

**Figura 39.** Velocidad de degradación del polímero concentrado: *filter cake*



TPF: Tratamiento pos-frac

La imagen de la derecha presenta las medidas cinéticas de degradación del *filter cake* eliminando la respuesta del tratamiento pos frac 4.

El tratamiento pos frac 4 produjo la mayor concentración de azúcar en solución. Sin embargo, las observaciones visuales (Tabla 10) indican que este tratamiento no degradó el *cake*. El alto valor en la concentración de glucosa puede haberse debido a la interacción de este tratamiento con mínimas cantidades de polímero que posteriormente pudieron haber sido hidrolizadas.

**Tabla 10.** Observaciones visuales de la degradación del *filter cake*

	<b>OBSERVACIONES</b>
<b>TPF 1</b>	Después de 30 minutos de reacción se observó el disco limpio. Finalizada la prueba la turbidez de la solución era moderada y con gránulos de polímero en suspensión
<b>TPF 2</b>	La limpieza del disco fue gradual en el tiempo. Al finalizar la prueba en la solución no se observaron gránulos. La turbidez de la solución era baja
<b>TPF 4</b>	Al finalizar la prueba se observó el disco con el <i>cake</i> formado, sin señales de degradación
<b>TPF 5</b>	No se evidenció degradación sobre el <i>cake</i>
<b>TPF 6</b>	La limpieza del disco fue gradual, aunque al final se encontró parcialmente limpio. La solución final presentó baja turbidez y con presencia de gránulos de polímero en suspensión
<b>TPF 7</b>	La limpieza del disco fue gradual, aunque al final se encontró parcialmente limpio. La solución final presentó baja turbidez y con presencia de gránulos de polímero en suspensión

El tratamiento pos frac 4 es un tratamiento enzimático que requiere que el polímero se encuentre en suspensión para catalizar su hidrólisis. En el caso del *filter cake* el polímero se encuentra aglomerado, y esto disminuye, o inhibe, la acción catalítica de la enzima.

El tratamiento pos frac 1 presentó buenos resultados en la degradación del *filter cake*. La concentración de glucosa en solución fue similar a la de los tratamientos 6 y 7. Sin embargo, finalizada la evaluación, los tratamientos 6 y 7 no degradaron totalmente el *cake*.

Los resultados obtenidos indican que el tratamiento pos frac 2 fue el más efectivo para degradar el polímero del fluido de fractura en forma de *filter cake*.

El tratamiento pos frac 5 no degradó el polímero del *filter cake*. Considerando los resultados obtenidos en las diferentes pruebas de degradación del polímero se descartó el posible uso del tratamiento 5 como tratamiento pos frac.

**6.3.3.1 Diseño factorial de experimentos.** Las pruebas realizadas hasta el momento indicaban la posibilidad de uso de los tratamientos 1, 2, 4, 6 y 7 como tratamientos pos-frac para degradar el polímero del fluido de fractura retenido.

El tratamiento pos-frac 2, contrario a los tratamientos 1, 6 y 7, es de carácter básico; por tal motivo, no es posible combinarlo con los otros tratamientos debido a reacciones de tipo ácido-base entre los componentes principales de los tratamientos.

Los tratamientos 6 y 7 presentaron resultados similares en las pruebas de degradación del polímero del fluido de fractura. Considerando los resultados anteriores y los resultados obtenidos en las pruebas de compatibilidad fluido-roca, se realizó un diseño experimental utilizando los tratamientos 1 y 7 para investigar si la mezcla de estos tratamientos podría mejorar la degradación del polímero del fluido de fractura en forma de *filter cake*.

La tabla 11 muestra el diseño experimental realizado y las respuestas obtenidas.

**Tabla 11.** Diseño factorial de experimentos

Experimento	Niveles		Glucosa (ppm/gramos filter cake)
	TPF 1	TPF 7	
1	0	0	468
2	0	0	455
3	1	0	822
4	0	0	460
5	0	1	483
6	1	1	845
7	-1	0	307
8	1	-1	794
9	0	-1	439
10	0	0	463
11	-1	1	347
12	-1	-1	295

TPF: Tratamiento pos-frac

La tabla 12 presenta los análisis ANOVA de varianza en la que se descompone la variabilidad de la respuesta en las contribuciones debidas a cada uno de los factores. La suma de cuadrados de los efectos representa la significancia de cada

uno de los efectos sobre la respuesta. Según estos resultados el factor TPF 1 y la interacción TPF 1<sup>2</sup> presentan la mayor significancia sobre la degradación del polímero del *filter cake*. La interacción de los factores TPF 1 y 7 presentan una significancia mínima sobre la respuesta. El factor TPF7 presenta una interacción 106 veces menor que la del TPF 1.

**Tabla 12.** Análisis ANOVA de varianza

EFFECTOS	SUMA DE CUADRADOS	G.L.	CUADRADO PROMEDIO	Radio-F	Valor-P
<b>A:TPF 7</b>	3601,5	1	3601,5	96,2	0,0001
<b>B:TPF 1</b>	381024,0	1	381024,0	10181,4	0,0000
<b>AA</b>	18,4	1	18,4	0,5	0,5097
<b>AB</b>	0,2	1	0,2	0,0	0,9375
<b>BB</b>	30033,4	1	30033,4	802,5	0,0000
Total error	224,5	6	37,4		
Total (corr.)	419216,0	11			

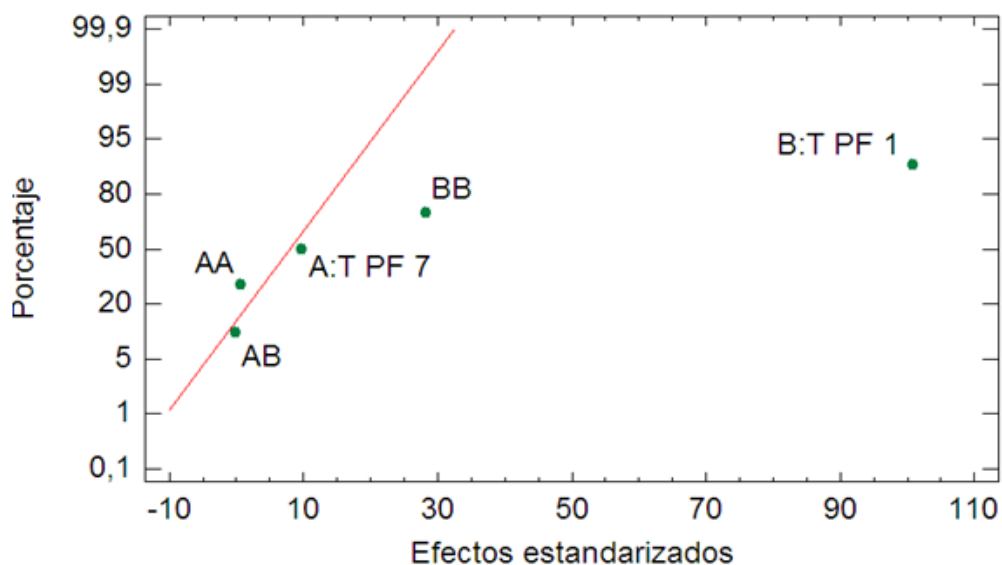
G.L. Grados de libertad

Los factores estadístico Radio-F y valor-P determinan la significancia de cada uno de los factores. El estadístico Radio-F indica que los factores TPF 1 y TPF 1<sup>2</sup> presentan la mayor significancia mientras que la combinación de los factores TPF 1 y 7 presentan la menor significancia sobre la respuesta.

El valor estadístico P indica que solo los factores TPF 1, TPF 7 y TPF 1<sup>2</sup> tienen una significancia estadística mayor al 95% del nivel de confianza en la respuesta.

La grafica de probabilidad normalizada (ver Figura 40. Efectos de la probabilidad normalizada en la respuesta). Esta figura es particularmente usada cuando hay pocos grados de libertad o cuando no hay para estimar el error experimental. En la grafica se presenta un punto por cada efecto en el modelo. Los efectos que no son reales, que son solo manifestaciones de ruido, se comportan como una distribución normal centrada en cero. La figura es presentada a escala, por tanto los efectos que no son reales se encuentran aproximadamente a lo largo de la línea de color rojo que se encuentra superpuesta en la figura; mientras que los efectos reales, como TPF 1 y TPF 1<sup>2</sup> se encuentran fuera de la línea.

**Figura 40.** Efectos de la probabilidad normalizada en la respuesta



En la tabla 13 se observan los efectos estimados y sus interacciones. También se observa el error estándar para cada uno de los efectos, los cuales miden el error experimental.

El factor V.I.F., por sus siglas en inglés, corresponde al factor de inflación de varianza. Factores de V.I.F. iguales o mayores a 10 son usualmente interpretados como serios indicadores de confusión de los efectos. En este caso el valor más alto es de 1,125, indicando que no existe confusión de los efectos.

**Tabla 13.** Efectos estimados de la respuesta concentración de glucosa

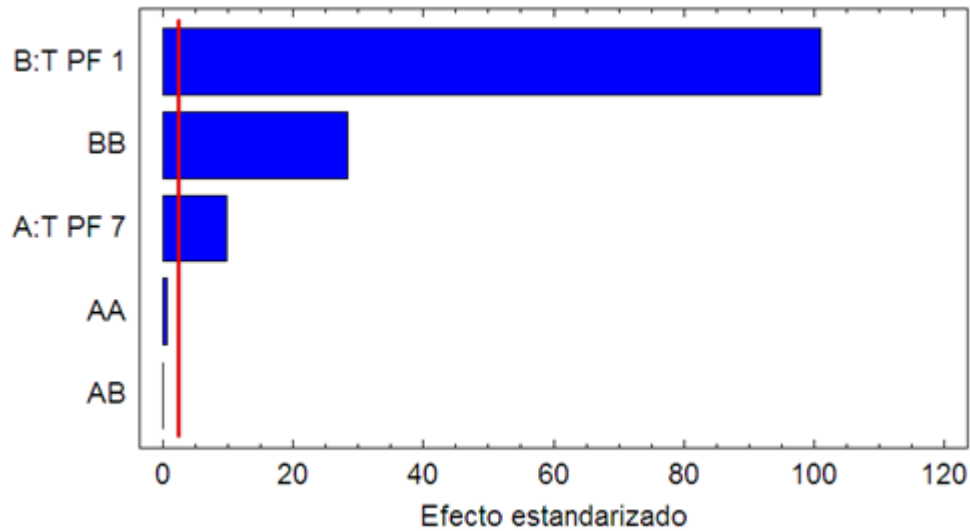
EFFECTO	ESTIMADO	ERROR ESTÁNDAR	V.I.F.
<b>Promedio</b>	460,5	2,8	
<b>A:TPF 7</b>	49,0	5,0	1,0
<b>B:TPF 1</b>	504,0	5,0	1,0
<b>AA</b>	5,2	7,5	1,125
<b>AB</b>	-0,5	6,1	1,0
<b>BB</b>	212,2	7,5	1,125

El error estándar es basado en 6 grados de libertad

La figura 41 muestra la carta de Pareto. Esta presenta el estimado de cada efecto en orden decreciente de magnitud. La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado, el cual es el efecto estimado dividido por su error estándar. Esto es equivalente a calcular el valor estadístico-t para cada efecto.

La línea vertical roja es utilizada para determinar cuáles efectos son estadísticamente significantes. Cualquier barra que se extienda más allá de la línea roja corresponde a un nivel de significancia del 95%. En este caso, tres efectos son significantes.

**Figura 41.** Carta de Pareto normalizada



Los resultados del diseño experimental fueron utilizados para realizar una regresión múltiple y obtener un modelo matemático. La ecuación del modelo matemático es:

**Ecuación 1.** Modelo matemático obtenido

$$\text{Glucosa} = 460,5 + 24,5 \cdot \text{TPF 7} + 252,0 \cdot \text{TPF 1} + 2,6 \cdot \text{TPF 7}^2 - 0,2 \cdot \text{TPF 7} \cdot \text{TPF 1} + 106,1 \cdot \text{TPF 1}^2$$

El valor estadístico R-cuadrado del modelo matemático explica el 99,9% de la variabilidad en los resultados. El valor estadístico de R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 99,9%.

Los valores de concentración de glucosa experimentales y los calculados con el modelo matemático son presentados en la tabla 14. El error estándar de las respuestas calculadas representa la desviación estándar de los residuales. El error absoluto promedio es igual a 3,6. Este es el valor promedio de los residuales.

Los valores calculados de concentración de glucosa con el modelo matemático se encuentran dentro del rango de confiabilidad del 95%; por tanto el modelo matemático corresponde al 95% de confianza.

**Tabla 14.** Resultados estimados de la concentración de glucosa

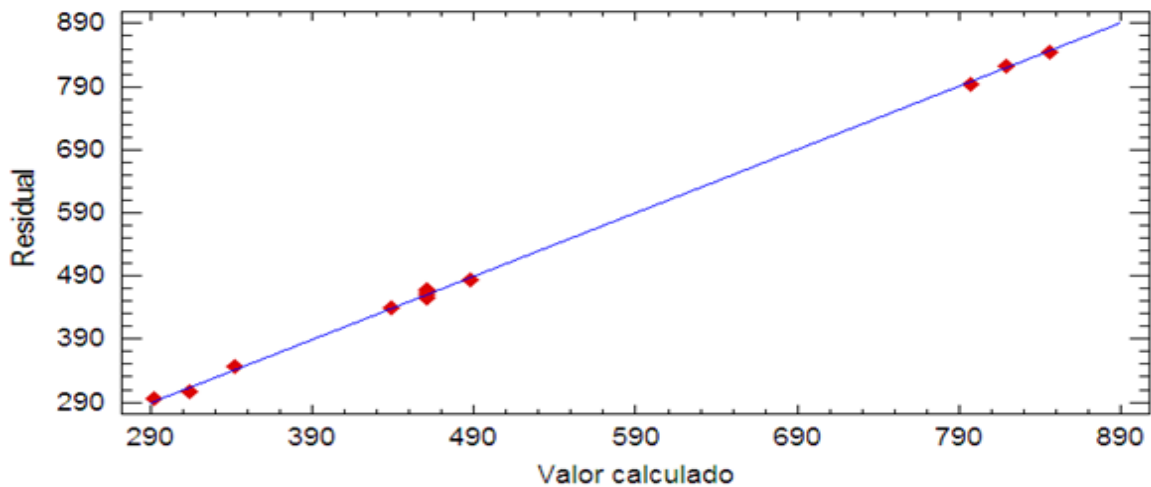
<b>Experimento</b>	<b>Valor experimental</b>	<b>Valor calculado</b>	<b>Residual</b>	<b>Error estándar</b>	<b>Límite inferior (95,0%)</b>	<b>Límite superior (95,0%)</b>
1	468,0	460,4	7,5	6,7	453,6	467,3
2	455,0	460,5	-5,4	6,7	453,6	467,3
3	822,0	818,6	3,4	7,5	808,0	829,2
4	460,0	460,4	-0,5	6,7	453,6	467,3
5	483,0	487,6	-4,6	7,5	477,0	498,2
6	845,0	845,5	-0,46	8,2	832,1	858,8
7	307,0	314,6	-7,6	7,5	304,0	325,7
8	794,0	797,0	-3,0	8,2	783,6	810,3
9	439,0	438,6	0,4	7,5	428,0	449,2
10	463,0	460,458	2,5	6,7	453,6	467,3
11	347,0	342,0	5,1	8,2	328,6	355,3
12	295,0	292,5	2,5	8,2	279,1	305,8

Los valores de concentración de glucosa calculados con el modelo matemático contra los valores de glucosa obtenidos experimentalmente son mostrados en la

figura 42. Entre más cercanos se encuentren los puntos a la línea diagonal mejor será el modelo calculando los valores observados.

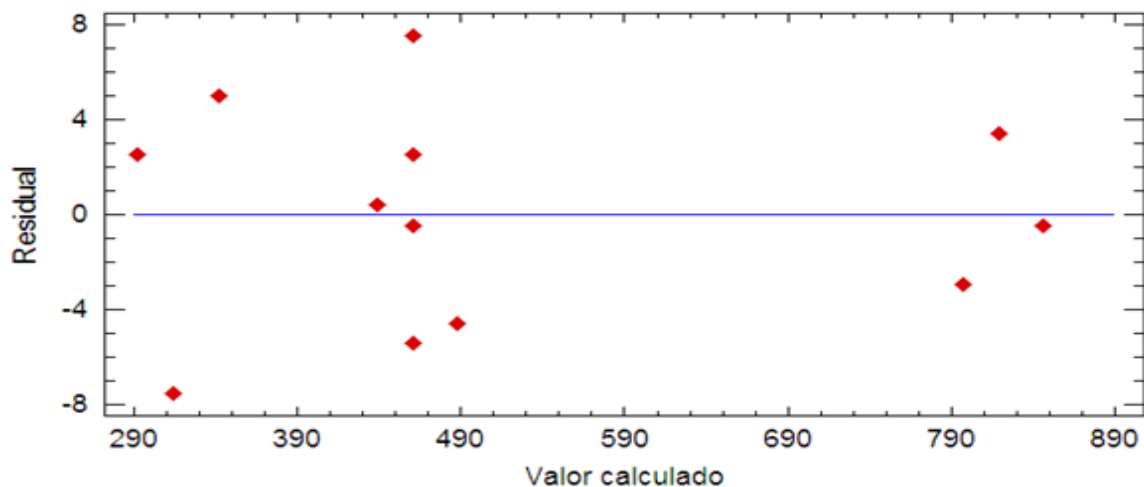
Este tipo de gráfico es particularmente efectivo para verificar anomalías en la variabilidad de la respuesta o para identificar datos anómalos (“*outliers*”) los cuales se encontrarían alejados de la línea diagonal.

**Figura 42.** Valores calculados vs. Valores experimentales de concentración de glucosa



La figura 43 muestra los valores calculados de concentración de glucosa con el modelo matemático contra los residuales.

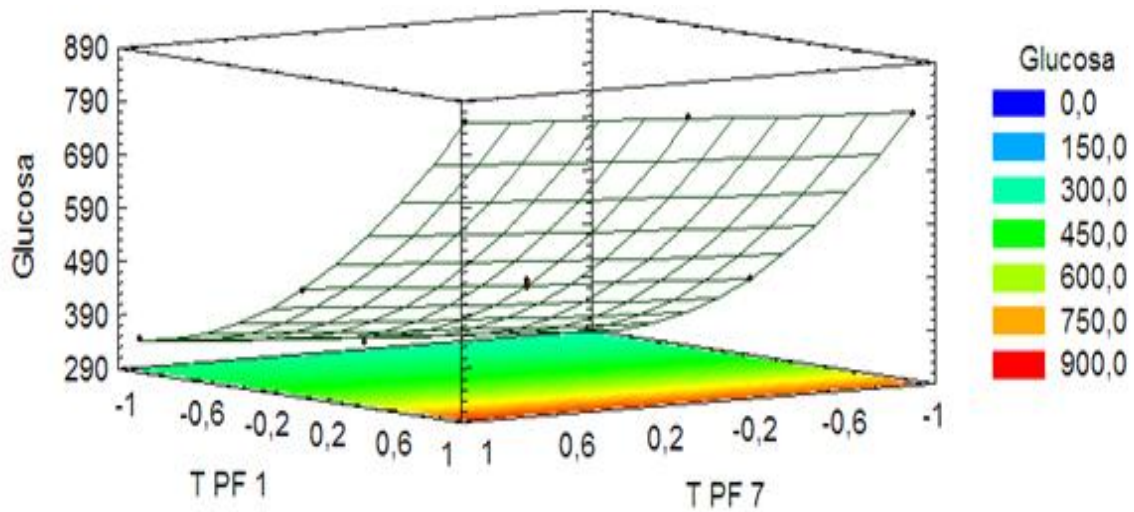
**Figura 43.** Residuales vs valor calculado



Cualquier falta de aleatoriedad en la figura indicaría que el modelo no es adecuado para describir adecuadamente los resultados obtenidos. Esta figura es especialmente buena ya que los residuales cambian en la medida en que los valores de la variable dependiente cambian.

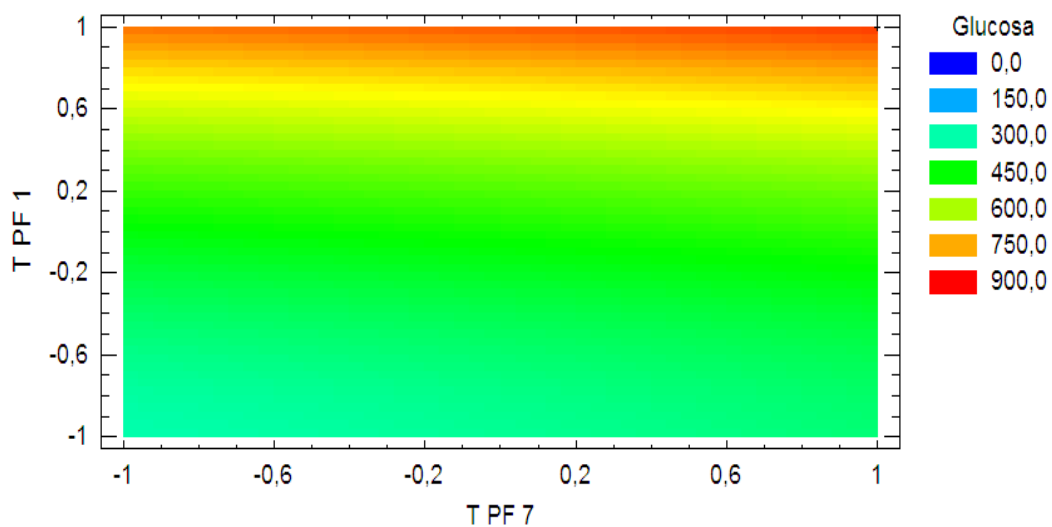
Después de comprobar la validez del modelo matemático obtenido, se graficó el modelo en tres dimensiones obteniéndose la superficie de respuesta (ver Figura 44. Superficie de respuesta estimada). Esta es una herramienta grafica que permite visualizar la variación de la concentración de glucosa en función de los factores.

**Figura 44.** Superficie de respuesta estimada



El contorno de la superficie de respuesta es un gráfico en dos dimensiones que presenta la concentración de glucosa en función de los factores TPF 1 y TPF 7 (ver Figura 45. Contorno de la superficie de respuesta estimada).

**Figura 45.** Contorno de la superficie de respuesta estimada



De los resultados obtenidos, y para el tiempo de reacción utilizado, se puede afirmar que:

- ✓ El factor TPF 1 presenta la mayor significancia sobre la respuesta independiente, degradación del polímero.
- ✓ El factor TPF 7 no contribuye significativamente al valor de la respuesta degradación del polímero.
- ✓ No se evidenció interacción entre los factores TPF 1 y TPF 7 que contribuyan significativamente en la degradación del polímero del fluido de fractura concentrado: *filter cake*.
- ✓ La aplicación conjunta de los tratamientos pos frac 1 y 7 solo incrementaría los costos económicos sin repercutir benéficamente en la degradación del polímero del fluido de fractura.
- ✓ Considerando la similitud de los tratamientos 6 y 7 para degradar el polímero del fluido de fractura y la naturaleza química de sus componentes principales, se puede concluir que la combinación de los tratamientos 1 y 6 no contribuirán significativamente en la degradación del polímero concentrado en forma de *filter cake*.

#### **6.4 ACTIVIDAD DINÁMICA A Ty DE LOS TRATAMIENTOS POS-FRAC**

Los retornos de los tratamientos pos-frac desplazados a través de una berea fueron colectados y rotulados. La inspección visual (ver Figura 46. Retornos pruebas de interacción dinámica tratamientos pos-frac) muestra que los tratamientos 1, 6 y 7 interactuaron químicamente con la berea.

**Figura 46.** Retornos pruebas de interacción dinámica tratamientos pos-frac



**Retornos tratamiento pos-frac 1**



**Retornos tratamiento pos-frac 2**



**Retornos tratamiento pos-frac 4**

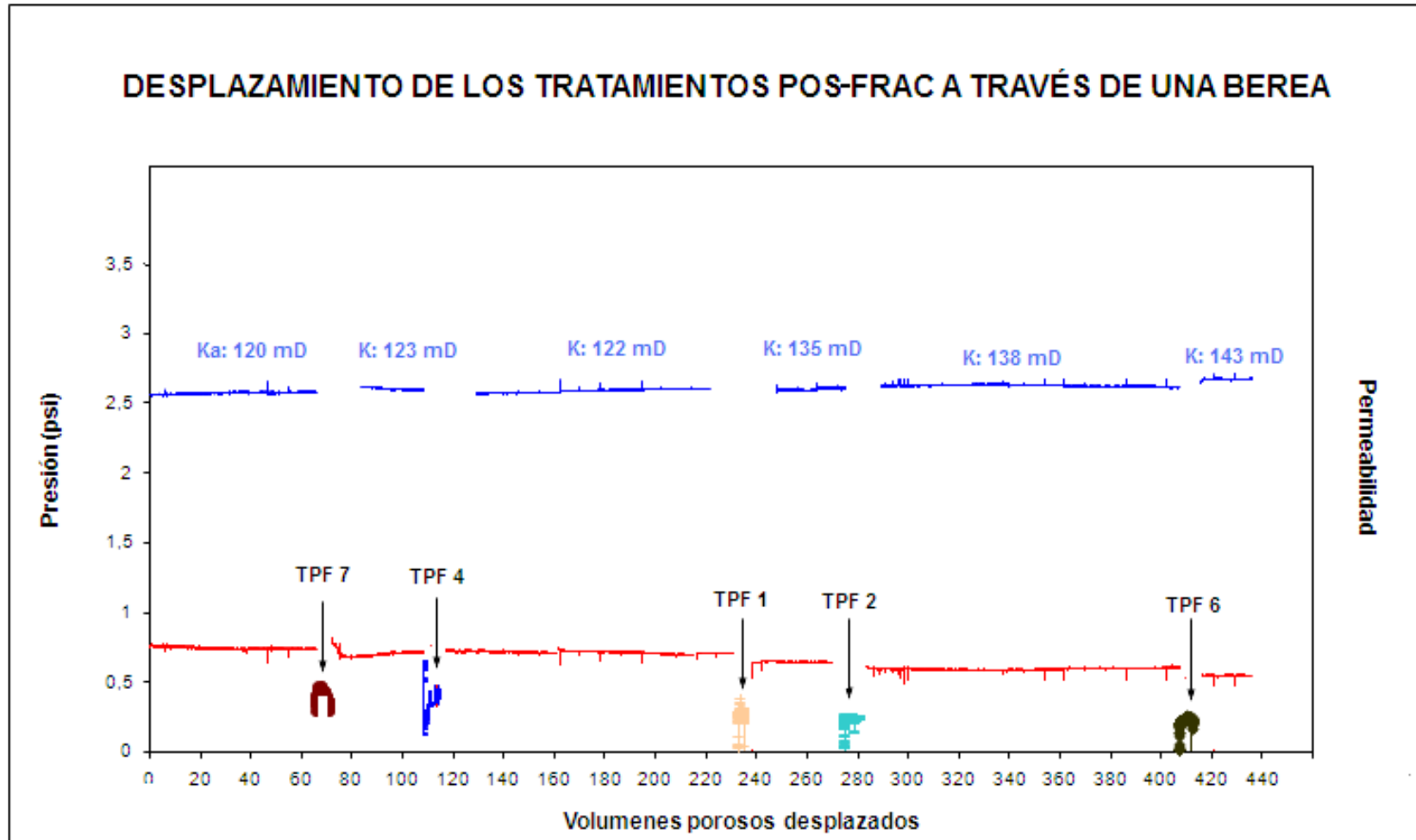


**Retornos tratamiento pos-frac 6**



**Retornos tratamiento pos-frac 7**

Figura 47. Evaluación retorno de permeabilidad de la interacción dinámica de los tratamientos pos frac con una breca



La figura 47 muestra los retornos de permeabilidad después de desplazar los tratamientos pos frac a través de la brecha. En esta figura se puede apreciar que el desplazamiento de los tratamientos 1 y 6 produjo incremento en el retorno de permeabilidad, indicando que estos tratamientos reaccionaron con la brecha estimulándola. El tratamiento 7, según el diferencial de presión, parece haber interactuado químicamente con la brecha; no obstante, al alcanzar estabilidad en el diferencial de presión no se observaron cambios en el retorno de permeabilidad. Por otra parte, el desplazamiento de los tratamientos 2 y 4 no alteró el retorno de permeabilidad.

Los retornos colectados fueron utilizados posteriormente para determinar la variación en su capacidad para degradar el polímero del fluido de fractura.

Las medidas de variación en la degradación del polímero fueron realizadas utilizando polímero en suspensión en forma de gel lineal al 0,3% en polímero y los dos últimos volúmenes porosos, de cada tratamiento, colectados como efluentes de las pruebas dinámicas de interacción fluido- roca. La tabla 15 y la figura 48 presentan los resultados obtenidos.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los logrados en la evaluación de la velocidad de degradación del polímero en suspensión en forma de gel lineal (ver en resultados el numeral 3.1.). Estos resultados muestran que el tratamiento pos frac 1 disminuyó notoriamente su actividad química y su tendencia fue muy similar a la del blanco. Por otra parte, los tratamientos 2, 6 y 7 disminuyeron su capacidad para degradar el polímero del fluido de fractura en un 20%, aproximadamente.

Respecto a los tratamientos 6 y 7 se observó que estos degradaron desde la primera hora de reacción el polímero del fluido de fractura en suspensión en forma de gel lineal.

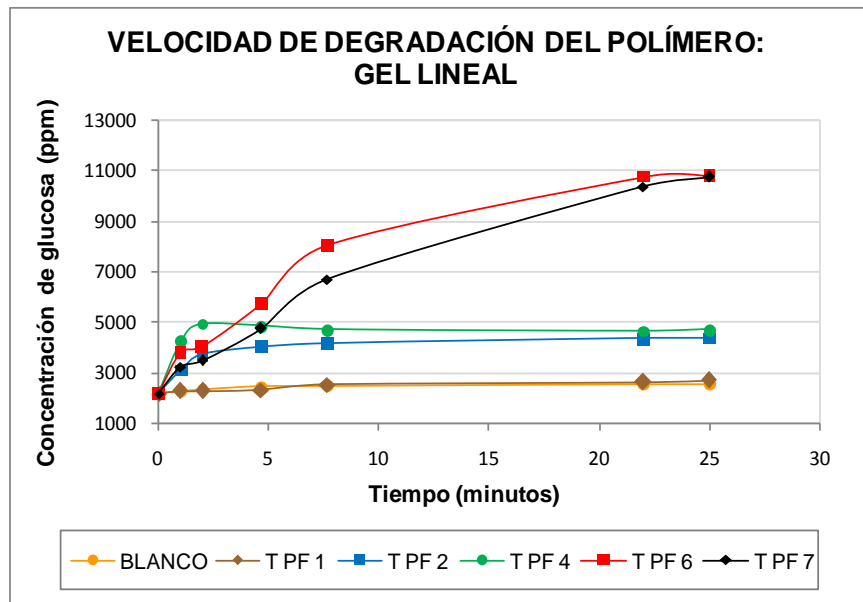
**Tabla 15.** Valores de las medidas de velocidad de degradación del polímero del fluido de fractura: gel lineal

TIEMPO (h)	GLUCOSA (ppm)						
	0	1	2	4,67	7,67	22	23
TPF 1	2179	2264	2264	2307	2522	2636	2707
TPF 2	2179	3093	3722	4064	4207	4350	4379
TPF 4	2179	4264	4936	4850	4707	4664	4707
TPF 5	2179	1407	1279	1322	1236	1207	1207
TPF 6	2179	3807	4036	5750	8064	10793	10836
TPF 7	2179	3236	3493	4764	6707	10393	10793
BLANCO	2179	2279	2364	2450	2493	2536	2564

El tratamiento pos frac 4 disminuyó en mayor grado su actividad catalítica del degradación del polímero, cerca del 40%. Además, se encontró que su actividad catalítica solo fue efectiva durante una hora de reacción.

Considerando que el tratamiento pos frac 1 en las pruebas de actividad dinámica disminuyó notoriamente su capacidad para degradar el polímero del fluido de fractura y que en el diseño factorial de experimentos no se evidenció interacción de este tratamiento con el tratamiento 7, se descartó el uso de este tratamiento en las siguientes evaluaciones.

**Figura 48.** Cinética de hidrólisis del polímero: gel lineal vs retornos tratamientos pos-frac



### 6.5 DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO RETENIDO EN UN MEDIO POROSO

Los medios porosos fueron preparados utilizando bereas de 9 centímetros de longitud, 3,6 cm de diámetro y permeabilidad absoluta al agua de 120 mD. Se simularon fracturas de 0,25 cm de espesor con longitud de 4,5 cm, la mitad de la longitud total de la berea (ver Figura 49. Preparación de los medios porosos). La fractura fue empacada usando Carbolite 20/40.

La figura 49 muestra los medios porosos utilizados. La permeabilidad absoluta al agua de las bereas utilizadas era de 120 mD y con la fractura creada y empacada con el apuntalante se obtuvieron permeabilidades que variaron entre 175 y 190 mD, incrementando la permeabilidad aproximadamente un 60%.

**Figura 49.** Preparación de los medios porosos



La figura 50 muestra los medios porosos utilizados y las figuras 51 y 52 muestran el fluido de fractura armado y roto, respectivamente, utilizado en las pruebas de desplazamiento a través de los medios porosos.

**Figura 50.** Medios porosos utilizados en las evaluaciones de degradación del polímero del fluido de fractura



**Figura 51.** Fluido de fractura armado utilizado en las pruebas de desplazamiento a través de los medios porosos

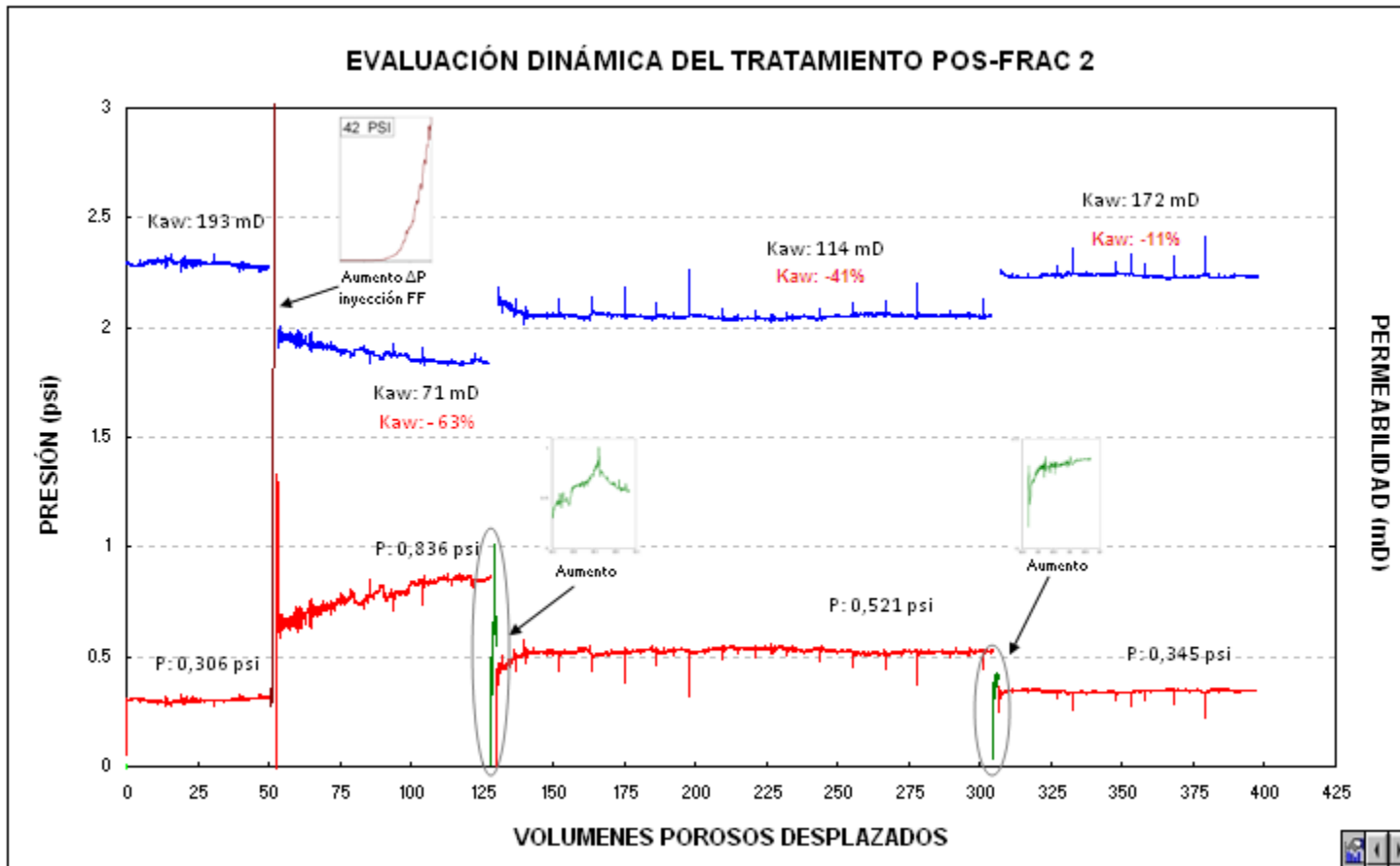


**Figura 52.** Fluido de fractura roto a condición estática (110°C)

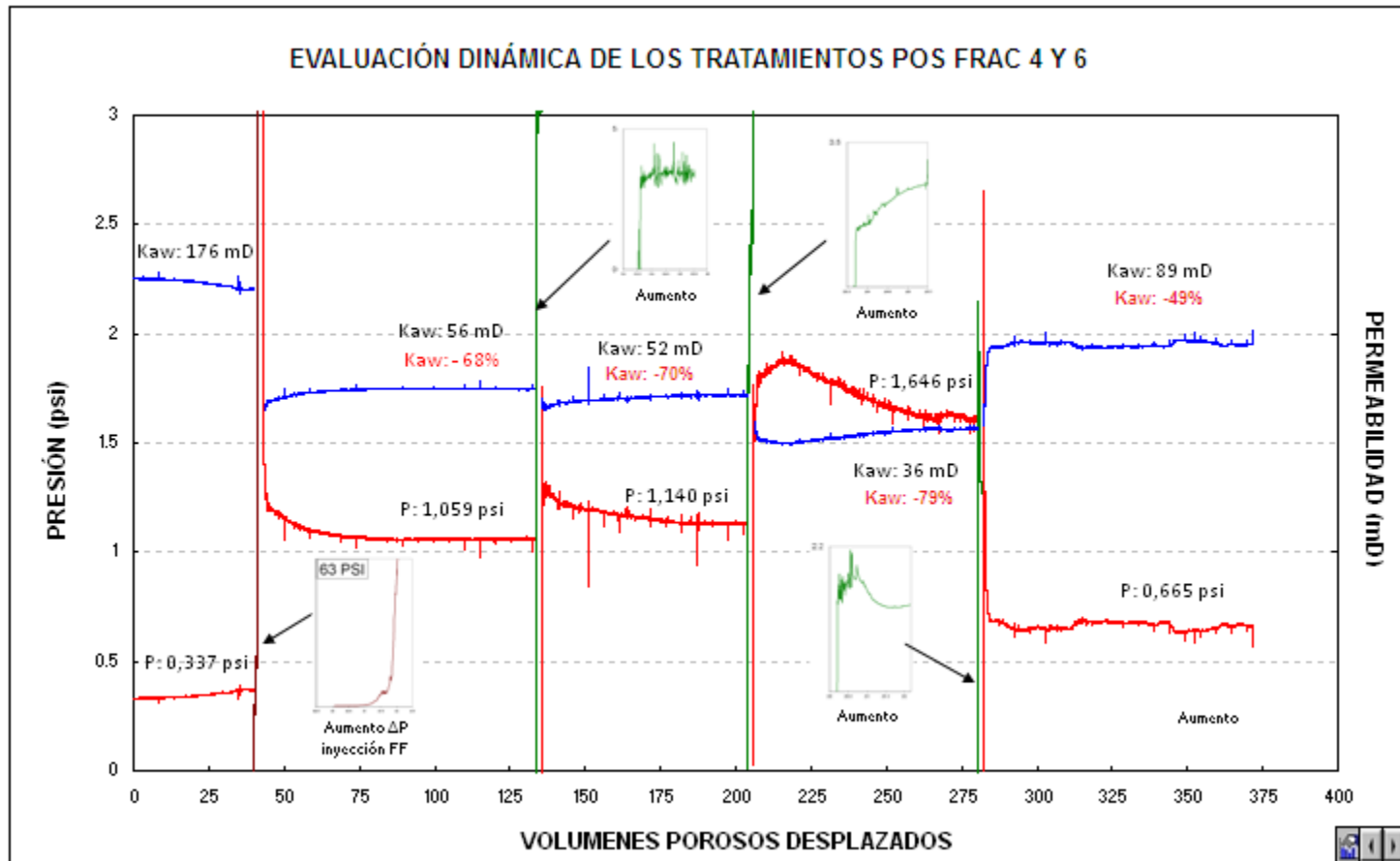


Las figuras 53 a 55 presentan los resultados obtenidos de las pruebas dinámicas de degradación del polímero del fluido de fractura retenido.

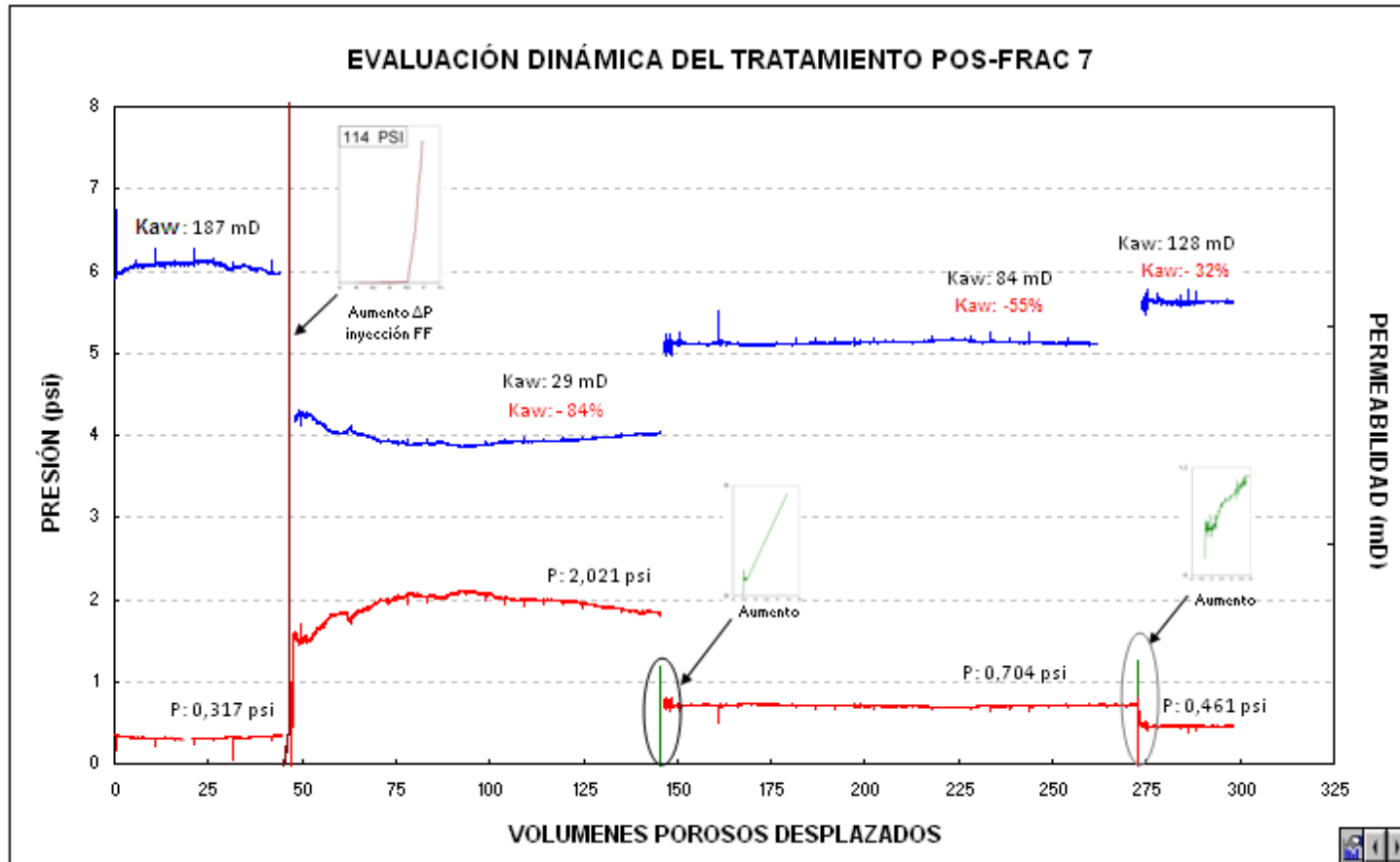
Figura 53. Evaluación a condición dinámica del tratamiento pos frac 2



**Figura 54.** Evaluación a condición dinámica de los tratamientos pos frac 4 y 6



**Figura 55.** Evaluación a condición dinámica del tratamiento pos frac 7



La tabla 16 presenta la cantidad de polímero recuperado en los retornos después de la inyección y desplazamiento del fluido de fractura, después del tiempo de cierre, y la cantidad de polímero recuperado después de la aplicación del tratamiento pos frac 2 así como los respectivos valores de permeabilidad retenida.

En esta tabla se puede observar que la recuperación, en los efluentes, del polímero del fluido de fractura por desplazamiento de salmuera de KCl (SP) fue alrededor del 50% del total inyectado. El polímero sobrante fue retenido en el medio poroso y esto produjo la disminución en la permeabilidad de los diferentes sistemas.

**Tabla 16.** Recuperación del polímero del fluido de fractura después de la aplicación del tratamiento pos frac 2

FLUIDO DE FRACTURA RECUPERADO		PERMEABILIDAD	
		RETENIDA	mD
Retornos fluido de fractura	47%	37%	71
Aplicación tratamiento pos frac 2 (1ª vez)	19%	59%	114
Aplicación tratamiento pos frac 2 (2ª vez)	4%	89%	172

El tratamiento pos frac 2 se aplicó en dos oportunidades con el fin de evidenciar su influencia en las cantidades de polímero recuperado y los posteriores valores de permeabilidad. El tiempo de cierre para la degradación del polímero, después de la aplicación del tratamiento pos frac 2, fue de 3 horas, de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de degradación del polímero.

La primera aplicación del tratamiento pos frac 2 produjo la recuperación del 19% del total del polímero inyectado, equivalente al 35% del polímero retenido en el sistema poroso. Esta recuperación del polímero causó incremento en la permeabilidad retenida hasta obtener el valor de 59%, respecto al valor inicial de permeabilidad.

La segunda aplicación del tratamiento pos frac 2 promovió la recuperación de un 4% del total del polímero inyectado, equivalente al 8% del polímero retenido en el sistema poroso. Esta recuperación del polímero causó un incremento de la permeabilidad del 52% respecto al valor de permeabilidad después de la primera inyección del tratamiento y del 142%, respecto al valor de permeabilidad después de desplazar el fluido de fractura. El valor de la permeabilidad retenida fue del 89%.

**Tabla 17.** Recuperación del polímero del fluido de fractura después de la aplicación de los tratamientos pos frac 4 y 6

FLUIDO DE FRACTURA RECUPERADO		PERMEABILIDAD	
		RETENIDA	mD
Retornos fluido de fractura	49%	32%	56
Aplicación tratamiento pos frac 4 (1ª vez)	5%	29%	52
Aplicación tratamiento pos frac 4 (2ª vez)	1%	20%	36
Aplicación tratamiento pos frac 6	13%	51%	89

El tratamiento pos frac 4 se aplicó en dos oportunidades. El tiempo de cierre para la catálisis de hidrólisis del polímero, después de la aplicación del tratamiento pos frac, fue de 5 horas, de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de degradación del polímero.

La primera aplicación del tratamiento pos frac 4 ocasionó la recuperación de un 5% del total del polímero inyectado, equivalente al 9% del polímero retenido en el sistema poroso. No obstante a la recuperación de polímero, el desplazamiento del tratamiento pos frac 4 causó disminución en la permeabilidad del sistema poroso.

El tratamiento pos frac 4 fue aplicado por segunda vez recuperando 1% del total del polímero inyectado, equivalente al 2% del polímero retenido en el sistema poroso. Una vez más, el desplazamiento de este tratamiento provocó la disminución de la permeabilidad del sistema poroso, disminuyendo la permeabilidad retenida desde un 32%, después de la inyección y desplazamiento del fluido de fractura, hasta un 20%, después de la segunda aplicación del tratamiento.

Considerando que el tratamiento pos frac 4 es un tratamiento enzimático, con salmuera base de KCl al 1%, se aplicó el tratamiento pos frac 6 para evaluar su efectividad. Además, debido a su alta reactividad con los minerales de la formación, se aplicó solo una vez con un tiempo de cierre para degradación del polímero de 4 horas.

Las aplicación del tratamiento pos frac 6 promovió la recuperación del 13% del polímero total inyectado, 25% del polímero total retenido en el sistema poroso, incrementando la permeabilidad un 59% respecto al valor de permeabilidad después de inyectado y desplazado el fluido de fractura, alcanzando una permeabilidad retenida del 51%.

Los resultados anteriores indican que, aunque la disminución en permeabilidad es proporcional a la cantidad de polímero retenido en el sistema poroso, pequeñas

cantidades de polímero pueden afectar drásticamente los valores de permeabilidad. Cantidades mínimas de polímero pueden bloquear espacios de poro muy pequeños, bien sea del propante o de las gargantas de poro de la formación. Bloquear un espacio de poro equivale a disminuir el volumen de poro disponible para el flujo de fluidos. Los bloqueos poliméricos resultantes podrían bloquear un volumen efectivo para el flujo, de los fluidos de la formación, que son mucho más grandes que el volumen que físicamente ocupa el polímero.

**Tabla 18.** Recuperación del polímero del fluido de fractura después de la aplicación del tratamiento pos frac 7

FLUIDO DE FRACTURA RECUPERADO		PERMEABILIDAD	
		RETENIDA	mD
Retornos fluido de fractura	49%	16%	29
Aplicación tratamiento pos frac 7 (1ª vez)	8%	45%	84
Aplicación tratamiento pos frac 7 (2ª vez)	7%	68%	128

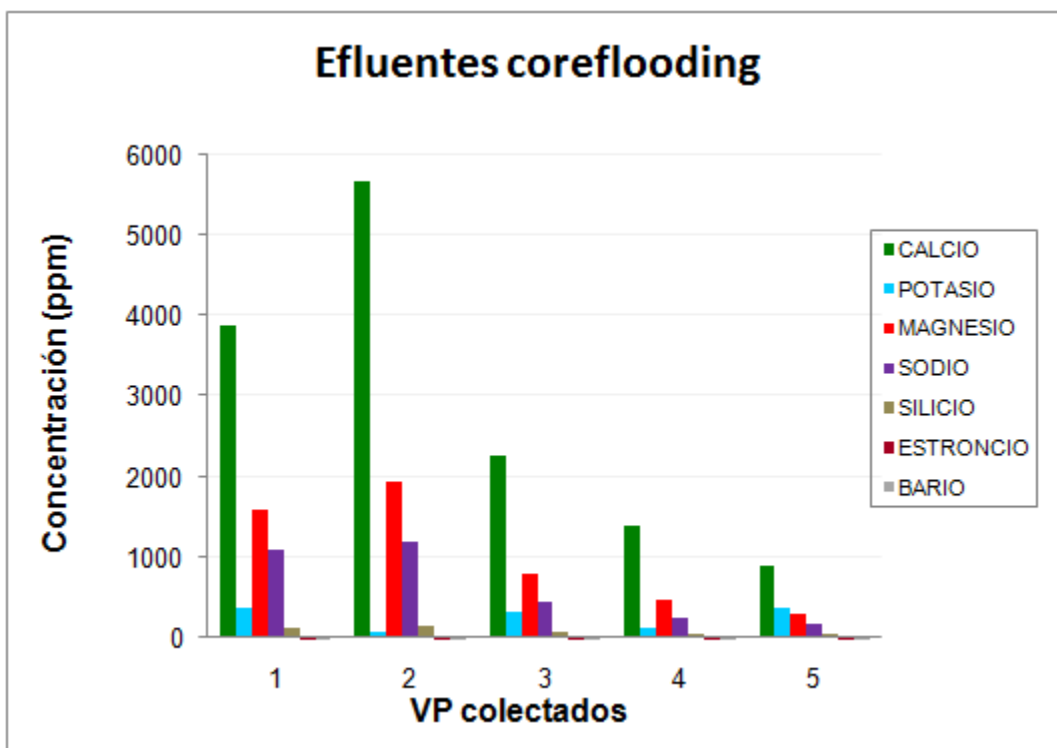
El tratamiento pos frac 7 también se aplicó en dos oportunidades. Con el fin de lograr una mayor degradación del polímero, según las pruebas de degradación del polímero, el tiempo de cierre, después de la aplicación del tratamiento pos frac 7, fue de 12 horas

La primera aplicación del tratamiento pos frac 7 mejoró la permeabilidad retenida, de 16% después de la aplicación del fluido de fractura a 45%. La recuperación de polímero fue del 8% del total inyectado, 16% de la cantidad de polímero retenido en el sistema poroso.

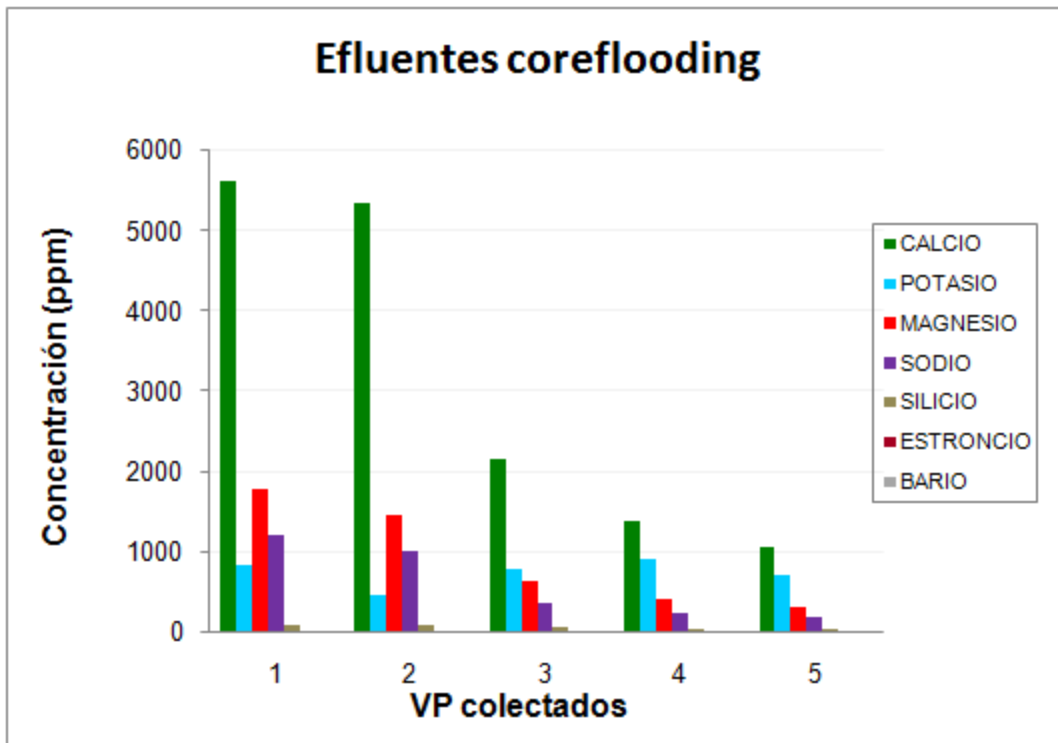
La segunda aplicación del tratamiento pos frac 7 logró la recuperación del 7% del total del polímero inyectado, equivalente al 15% del polímero retenido en el sistema poroso. Esta recuperación del polímero causó un incremento de la permeabilidad del 340% respecto al valor de permeabilidad después de inyección del fluido de fractura, obteniéndose un valor de permeabilidad retenida del 68%.

Considerando que los efluentes de la aplicación del tratamiento basado en el ácido glicólico presentaron alta turbidez y coloración oscura (similar a la obtenida en las pruebas de interacción dinámica fluido-roca), se analizaron fisicoquímicamente los efluentes de los cinco primeros volúmenes porosos de las pruebas de coreflooding. Los resultados se muestran en las figuras 56 y 57.

**Figura 566.** Análisis físico-químico efluentes coreflooding aplicación ácido glicólico, primera vez



**Figura 577.** Análisis físico-químico efluentes coreflooding aplicación ácido glicólico, segunda vez



En las figuras 56 y 57 se puede observar que el tratamiento basado en el ácido glicólico actuó disolviendo el calcio presente en la berea, alcanzando concentraciones que variaron entre 4000 y 5000 ppm de calcio en los dos primeros volúmenes porosos colectados (ver tablas 30 y 31 en anexos). Este resultado indica que este ácido presenta acción quelante sobre el calcio, con gran potencial en operaciones de estimulación matricial de formaciones bloqueadas con escamas de calcio.

## 7. CONCLUSIONES

Entre las alternativas planteadas en este trabajo como tratamientos pos-fracturamiento, los tratamientos novedosos presentaron la mayor eficiencia de degradación de polímero en suspensión, en comparación con los tradicionales.

El tratamiento pos fracturamiento hidráulico basado en el hipoclorito de sodio presentó resultados satisfactorios en las pruebas estáticas y dinámicas realizadas en este trabajo. Dependiendo de los volúmenes y etapas de aplicación puede contribuir en la remoción del 60 al 90% del polímero retenido en el sistema poroso.

El tratamiento basado en el sistema enzimático no es adecuado para degradar el polímero concentrado en forma de filter cake. Aunque este tratamiento puede contribuir con la recuperación del polímero retenido en el sistema poroso no produce mejoras en la permeabilidad retenida del sistema poroso.

La aplicación del tratamiento pos fracturamiento que combina los ácidos fórmico y acético promovió la recuperación del 25% del polímero retenido en el sistema poroso. Sin embargo, debido a su alta reactividad química con las muestras de arenas utilizadas, su aplicación al campo Chichimene debe limitarse a cortos periodos de tiempo.

El tratamiento pos fracturamiento hidráulico de ácido glicólico mostró resultados satisfactorios en las pruebas estáticas y dinámicas realizadas en este trabajo. Dependiendo de los volúmenes y etapas de aplicación puede contribuir en la

remoción del 15 al 30% del polímero retenido en el sistema poroso. Además, este tratamiento podría contribuir con la disolución y quelatos de escamas.

La cantidad de polímero retenido en los sistemas porosos, después de inyectado y desplazado el fluido de fractura, fue estadísticamente reproducible. Sin embargo, los retornos de permeabilidad fueron variables. Pequeñas cantidades de polímero retenido pueden bloquear pequeños volúmenes porosos que pueden representar grandes canales de flujo que alteran, significativamente, los retornos de permeabilidad.

La baja solubilidad del peróxido de calcio en agua limita su uso como agente principal de un tratamiento pos fracturamiento hidráulico ya que se podrían originar daños en la formación por migración de sólidos. Además, podría ser inefectivo para degradar el polímero retenido en la zona fracturada debido a que el componente reactivo, peróxido de calcio, no se encontraría homogéneamente distribuido en el tratamiento.

La sensibilidad al ácido clorhídrico de las muestras de arena de la formación K-1 de los pozos Apiay-11 y Libertad Norte-1, profundidades 10551 y 10948 ft, a las condiciones evaluadas en este trabajo, limita su uso como tratamiento posfracturamiento hidráulico para el campo Chichimene.

El perborato de sodio no promueve la degradación del polímero del fluido de fractura. Produce la disminución en la viscosidad de los fluidos de fractura mediante reacciones de aglomeración del polímero.

## 8. RECOMENDACIONES

Ampliar el estudio de los tratamientos basados en el hipoclorito de sodio, los ácidos fórmico-acético y el ácido glicólico como tratamientos pos-fracturamiento hidráulico en sistemas porosos que incluyan la presencia de hidrocarburos.

Realizar estudios sobre la capacidad del ácido glicólico como agente quelante del carbonato de calcio.

Debido a la rápida descomposición térmica del persulfato de amonio, no se recomienda su uso como tratamiento posfracturamiento hidráulico para remediar el daño por polímero en campos de alta temperatura.

No se recomienda el uso de ningún compuesto tipo borato, o que pueda generar iones boratos en solución, como rompedor de los fluidos de fractura base agua. Este tipo de rompedores no promueve la degradación del polímero, incrementan los daños en la zona fracturada.

Considerando las metodologías de medida de degradación del polímero del fluido de fractura realizada en este trabajo de grado, se recomienda realizar un estudio detallado de la efectividad de los diferentes rompedores usados por las empresas de servicios para degradar el polímero del fluido de fractura.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1 Tovar Aguirre Leyla. Paso a pozo: Una técnica para aumentar la producción de los yacimientos, que ya probó su éxito en los pozos de Guando, Cusiana, Cupiagua y San Francisco, se está aplicando cada vez más en campos maduros de Ecopetrol.

En [http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta\\_petrolera119/rev\\_tecnologia.htm](http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta_petrolera119/rev_tecnologia.htm)

2 Wang John, Holditch Stephen and McVay Duane. Effect on Gel Damage on Fractures Fluid Cleanup and Long Term Recovery in Tight Gas Reservoirs. Journal of Natural Gas science and Engineering 9, 108-118. 2012.

3 Mikhailov Dmitry, Economides Michael and Nikolaevskiy. Fluid Leak off Determines Hydraulic Fracture Dimension: Approximate Solution for non-Newtonian Fracturing Fluid. International Journal of engineering Science, 49, 809-822. 2011.

4 Wang John Y., Holditch Stephen A. and McVay Duane A. Simulation of Gel Damage on Fracture Fluid Cleanup and Long-Term Recovery in Tight Gas Reservoirs. Paper SPE 117444, presented at Society of Petroleum Engineers Eastern Regional/AAPG Eastern Section Joint Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania. 11-15 October 2008.

---

5 Marpaung F., Chen F., Pongthunya P., Zhu D. and Hill, A. D. Measurement of Gel Cleanup in a Propped Fracture With Dynamic Fracture Conductivity Experiments. Paper SPE 115653, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado. 21- 24 September, 2008.

6 Asadi Mahmoud and Woodroof Robert. Comparative Study of Flowback Analysis Using Polymer Concentrations and Fracturing Fluid Tracer Methods: A Field Study. Paper SPE 101614, presented at Society of Petroleum Engineers International Oil and Gas conference and Exhibition in China, Beijing, China. 5- 7 December 2006.

7 Wang John Y., Holditch Stephen A. and McVay Duane A. Simulation of Gel Damage on Fracture Fluid Cleanup and Long-Term Recovery in Tigh Gas Reservoirs. Paper SPE 117444, presented at Society of Petroleum Engineers Eastern Regional/AAPG Eastern Section Joint Meeting, Pittsburg, Pennsylvania. 11- 15 October 2008.

8 Xiance Yu and BoyunGuo. How Significant Is the Formation Damage in Multi-fractured Horizontal wells? Paper SPE 125905, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana. 10- 12 February 2010.

9 Gdanski Rick, Fulton Dwight and Shen Chun. Fracture Face Skin Evolution During Cleanup. Paper SPE 101083, presented at Society of Petroleum Engineers

---

Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas. 24- 27 September 2009.

10 Presentación del trabajo denominado Optimización fluidos de fractura. Cortesía del ingeniero Rubén Dario Castillo Nuñez. Empresa Colombiana de Petróleos, Ecopetrol S.A.

11 DeVine C., Tjon-Joe-Pin and Rickards A. Relationship Between Polymeric Fragment Damage and Damage Removal and the Original Rock and Proppant Pack Permeability. Paper SPE 52128, presented at Society of Petroleum Engineers Mid- Continent Operations Symposium, Oklahoma. 28- 31 March, 1999.

12 DeVine C. S., Tjon-Joe-Pin, Rickards A. R. and Carr M. Polymeric Damage and Cost effective Method for Damage Removal from Wells. Paper SPE 49249, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana. 27- 30 September 1998.

13 Carr Michelle A. and Yang Helena. Evaluation for Polymer Damage Aids in Candidate Selection for Removal Treatment. Paper SPE 39785, presented at Society of Petroleum Engineers Gas Technology Symposium, Calgary, Alberta, Canada. 15- 18 March 1998.

---

14 Brannon H.D. and Tjon-Joe-Pin. Application of Damage Removal Treatment Results in Multi-Fold Well Productivity Improvement: A Case study. Paper SPE 29677, presented at the Western Regional Meeting, Bakersfield, California. 8- 10 March 1995.

15 Park E. I., Bennett Scott, Powell Ron, Procyk A. and Griffin D. Application of a Concentrated Oxidizing Breaker Preflush in High-Permeability Frac-Pac Treatments. Paper SPE 68918, presented at Society of Petroleum Engineers European Formation Damage Conference, The Hague, The Netherlands. 21- 22 May 2001.

16 Donald Kidd. Fracturing. In Situ Technology. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

17 Rae Phill, Di Lulo Gino. Fracturing Fluids and Breaker Systems- A Review of the State of the Art. Paper SPE 37359, presented at Society of Petroleum Engineer Eastern Regional Meeting, Columbus, Ohio. 23- 25 October 1996.

18 Armstrong, C. D., Stevens, R. F., Le, H, Stephenson, C., Qu, Q. The Next Generation of Regenerative Catalytic Breakers for Use in Alkaline and High-Temperature Fracturing Fluids. Paper SPE 127936, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana. 10- 12 February, 2010.

---

19 Yajun Liu, PhaniGadde and Mukul M. Sharma. Proppant Placement Using Reverse Hybrid Fracs. Paper SPE 99580, presented at Society of Petroleum Engineers Gas Technology Symposium, Calgary. 15- 17 May 2007.

20 Al-Mohammed A.M., El-Din and Al-Aamri. Degradation of High pH Borates Gels. International Petroleum Technology Conference. IPTC 11585. 2007.

21 Sullivan R., Woodroof R., Fielder R., and Asadi M. Optimizing Fracturing Fluid Cleanup in the Bossier Sand Using Chemical Frac Tracers and Aggressive Gel Breaker Deployment. Paper SPE 90030, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas. 26- 29 September 2004.

22 Le Duc, Dabholkar Dinesh, Mahadevan Jagannathn and McQueen Ken. Removal of Fracturing Gel: A Laboratory and Modeling Investigation Accounting for Viscous fingering Channels. Journal of Petroleum Science and engineering 88-89. 2012.

23 Branno Harold and Joe Pin Robert. Characterization of Breaker Efficiency Based Upon Size Distribution of Polimeryc Fragments Resulting from Degradation of Crosslinked Fracturing Fluids. Paper SPE 36496, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Denver. 6- 9 October 1996.

---

24 Tayal Akash, Kelly Robert and Khan Saad. Viscosity Reduction of Hydraulic Fracturing Fluids Through Enzymatic Hydrolysis. Journal SPE 38432, Volume 2, June 1997.

25 Asadi Mahmoud, Woodroof Robert and Malone S. Monitoring Fracturing Fluid Flowback With Chemical Tracers: A Fiel Case Study. Paper SPE 77750, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas. 29 September- 2 October 2002.

26 Woodroof Robert, Asadi Mahmoud, and Warren Mark. Monitoring Fracturing Fluid Flowback and Optimizing Fracturing Fluid Cleanup Using Chemical Frac Tracers. Paper SPE 82221, presented at Society of Petroleum Engineers European Formation Damage Conference, The Hague, Netherlands. 13- 14 May 2003.

27 Woodroof R. A., Asadi M., and Leonard R. S. Monitoring Fracturing Fluid Flowback and Optimizing Fracturing Fluid Cleanup in the Bossier Sand Using Chemical Frac Tracers. Paper SPE 84486, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado. 5- 8 October 2003.

28 Ayoub J., Hutchins R., Van der Bas F., Cobianco S., Emiliani C., Glover M., Marino S., Nitters G., Norman D. and Turk G. New Results Improve Fracture Cleanup Characterization and damage Mitigation. Paper SPE 102326, presented

---

at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas. 24- 27 September 2006.

29 Kostenuk Natasha and Gagnon Pierre. Polymer Reduction Leads to Increased Success: A comparative Study. Paper SPE 100467, presented at Society of Petroleum Engineers Gas Technology Symposium, Calgary. 15- 17 May 2008.

30 Reinicke Andreas, Rybacki Erik, Stanchits Sergei, Huenges Ernst and Dresen Georg. 2010. Hydraulic fracturing stimulation techniques and formation damage mechanism- Implications from laboratory testing of tight sandstone- proppant system. *Chemie der Erde* 70, S3, 107-117.

31 Tjon-Joe-Pin Robert, DeVine Carolyn S. and Carr Michelle. Cost Effective Method for Improving Permeability in Damaged Wells. Paper SPE 39784, presented at Society of Petroleum Engineers Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, Midland, Texas. 25- 27 March 1998.

32 Seright R. S. Mechanism for Gel Propagation Through Fractures. Paper SPE 55628, presented at Society of Petroleum Engineers Rocky Mountain Regional Meeting, Gillette, Wyoming. 15- 18 May 1999.

33 Ghalambor Ali and Economides M. J. Formation Damage Abatement: A Quarter-Century Perspective. Paper SPE 58744, presented at Society of

---

Petroleum Engineers International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana. 23- 24 February 2000.

34 Ghalambor Ali and Economides M. J. Formation Damage Abatement: A Quarter-Century Perspective. Paper SPE 77304, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana. 23- 24 February 2000.

35 Flippen Michelle C and Yang Helena B. Improved Flowback Analysis: A Conclusive Evaluation for Polymer Damage. Paper SPE 38305, presented at Society of Petroleum Engineers Western Regional Meeting, Loan Beach, California. 25- 27 June 1997.

36 Yang Helena B. and Flippen Michelle C. Improved Flowback Analysis to Assess Polymer Damage. Paper SPE 37444, presented at Society of Petroleum Engineers Production Operations Symposium, Oklahoma City, Oklahoma. 9- 11 March 1997.

37 El Shaari N., Kedzierski M. and Gorham. Quantifying Guar Polymer Recovery Post Hydraulic Fracturing to determine the degree of Fracture Cleanup: A Field Study of the Point of Rocks Formation, California. Paper SPE 93912, presented at Society of Petroleum Engineers Western Regional Meeting, Irvine, CA. March 30- April 1, 2005.

---

38 Samuelson M. L., Constien V. G. and Dowell. Effects of High Temperature on Polymer Degradation and Cleanup. Paper SPE 36495, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado. 6- 9 October 1996.

39 Seright R. S. An Alternative View of Filter Cake Formation in Fractures Inspired by Cr (III)- Acetate- HPAM Gel Extrusion. Paper SPE/ DOE 81829, presented at Society of Petroleum Engineers Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa. 13- 17 April 2003.

40 Aggour T. and Economides M. Impact of Fluid Selection on High Permeability Fracturing. Paper SPE 36902, presented at Society of Petroleum Engineers European Petroleum Conference, Milan, Italy. 22- 24 October 1996.

41 Anderson Robert, Baker James. Use of Guar and Synthetic Cellulose in Oilfield Stimulation Fluids. Paper SPE 5005, presented at Society of Petroleum Engineers AIME, Houston, Texas. 6- 9 October 1974.

42 Vega Cantu Yadira, Huage Robert, Norman Lewis, Powell Ronald and Billups Edward. Effect of Magnesium and Iron on the Hydration and Hydrolysis of Guar Gum. Biomacromolecules 2006, 7, 441- 445.

43 Hanes R., Parker M., Slabaugh, weaver J. and Walters. Analytical Methods for Maintaining Quality Assurance of Recycled Fracturing Fluids. Paper SPE 80221,

---

presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas. 5- 7 February, 2003.

44 Wientjes R. H., Duits M. H., Bakker J. W., Jongschaap R. J. and Mellema J. Linear Viscoelastic Behavior of Enzymatically Modified Guar Gum Solution: Structure, Relaxations and Gel Formation. *Macromolecules* 2001, 34, 6014-6023.

45 Fischer C., Navarrete R. C., Coffey M. D., and Asadi M. Novel Application of Synergistic Guar/Non-Acetylated Xanthan Gum Mixtures in Hydraulic Fracturing. Paper SPE 65037, presented at Society of Petroleum Engineers Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas. 13- 16 February 2001.

46 Wientjes Roland, Duits Michel, Jongschaao Rob and Mellema Jorrit. Linear Rheology of Guar Gum Solutions. *Macromolecules* 2000, 33, 9594-9605.

47 Duxenneuner Manuela R., Fischer Peter, Windhab Erich and Cooper White Justin. Extensional Properties of Hydroxipropyl Ether Guar Gum Solutions. *Biomacromolecules*. 2008, 9, 2989- 2996.

48 Kesavan Subramanian, Prud'homme R. K. and Parris M. D. Crosslinked Borate HPG Equilibria and Rheological Characterization. Paper SPE 25205, presented at the Society of Petroleum Engineers International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, LA, USA. 2- 5 March, 1993.

---

49 Weaver Jim, Gdanski Rick and KarcherArron. Guar Gum Degradation: A Kinetic Study. Paper SPE 80226, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas. 5- 7 February 2003.

50 Funkhouser Gary and Norman Lewis. Synthetic Polymer Fracturing Fluid for High Temperature Applications. Paper SPE 80236, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas. 5- 7 February 2003.

51 Harris P. C. and Sabhapondit A. Chemistry Applied to Fracture Stimulation of Petroleum wells. Paper SPE 120029, Presented at the 2009 SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference held at Bahrainm Bahrain, 15-18 March, 2009.

52 Dawson Jeffrey, Cramer David and Le Hoang. Reduced Polymer Based Fracturing Fluid: Is Less Really More?. Paper SPE 90851, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas. 26- 29 September 2004.

53 Alison M. Smith. 2001. The Biosynthesis of Starch Granules. *Biomacromolecules*, 2 (2), 335 –341.

54 Jean-Luc Putaux, Sonia Molina-Boisseau, Thomas Momaur, and Alain Dufresne. 2003. Platelet Nanocrystals Resulting from the Disruption of Waxy

---

Maize Starch Granules by Acid Hydrolysis. *Biomacromolecules*, 4 (5), 1198 – 1202.

55 Handler White Smith. 1982. *Principles of Biochemistry*. USA: McGraw-Hill. p. 49 – 50.

56 Yuan Yao, Jingmin Zhang, and Xiaolin Ding. 2002. Structure-Retrogradation Relationship of Rice Starch in Purified Starches and Cooked Rice Grains: A Statistical Investigation. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (25), 7420 –7425.

57 Shah S. N., Harris P. C. and Tan H. C. Rheological Characterization of Borate Crosslinked Fracturing. Paper SPE 18589, presented at Society of Petroleum Engineers Production Technology Symposium, New Mexico. 7- 8 November, 1988.

58 Shah Subhash N. and Watters Larry T. Time and Shear Effects on Rheological Properties of Crosslinked Fluids- And Evaluation Method. Paper SPE 12923, presented at Society of Petroleum Engineers Regional Meeting, Casper, WY. 21- 23 May, 1984.

59 Harris P. C. and Heath S. J. Rheological Properties of Low Gel Loading Borate Fracture Gels. Paper SPE 52399, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas. 5- 8 October, 1998.

---

60 Nimerick Kenneth H., Temple Harry L. and Card Roger. New pH Buffered Low Polymer Borate Crosslinked Fluids for Hydraulic Fracturing. Paper SPE 35638, presented at Society of Petroleum Engineers at the Gas Technology Conference, Alberta, Canada. 28 April- 1 May 1996.

61 Harris Phillip. Chemistry and Rheology of Borate- Crosslinked Fluids at Temperatures to 300 F. Paper SPE 24339, presented at Society of Petroleum Engineers Rocky Mountain Regional/ Low Permeability Reservoirs Symposium, Casper, WY. 18- 21 May, 1993.

62 Conway Michael W., Almond Stephen W., Briscoe James and Harris Lawrence E. Chemical Model for the Rheological Behavior of Crosslinked Fluid Systems. Paper SPE 9334, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas. 21- 24 September 1983.

63 Di Lullo Gino, Ahmad Atikan bte, Anaya Luis and Ariel Meli Ricardo. Toward Zero Damage: New fluid Points the Way. Paper SPE 69453, presented at Society of Petroleum Engineers Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Buenos Aires, Argentina. 25- 28 March 2001.

64 Albonico P. and Cobianco S., Bianchi D. and D'Aloisio D. New Oxidizing Breaker for Filter Cake Removal at Low Temperature. Paper SPE 107757, presented at the European Formation Damage Conference, Scheveningen, The Netherlands, 30 May- 1 June 2007.

---

65 Malone Mark, Nelson Scott and Jackson Randy. Enzyme Breaker Technology Increases Production, Grayburg- Jackson Field. Paper SPE 59709, presented at Society of Petroleum Engineers Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, Midland, Texas. 21- 23 March 2000.

66 Terracina J. M., McCabe M., Shuchart and Walker M. Novel Oxidizing Breaker for High Temperature Fracturing. Paper SPE 56278, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston. 18-21 February 1999.

67 Kurakake Masahiro, Sumida Takuya, Masuda Daisuke, Oonishi Saori and Komaki Toshiaki. Production of Galacto-manno-oligosacharides from Guar Gum by  $\beta$ - Mannanase from *Penicillium Oxalicum* SO.J. Agric. Chem. 2006, 54, 7885-7889.

68 Norma API RP 42: "Laboratory Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation, section 3: Interfacial Tension and Wettability", American Petroleum Institute. Second edition, 1977.

69 Norma API RP-58: "Recommended Practice for Testing Sand Using in Gravel Packing Operations, section 7: Evaluation of Sand Solubility in Acid" American Petroleum Institute. Second Edition, 1995.

## ANEXOS

### 1. ANÁLISIS QUÍMICOS DE LOS FILTRADOS DE LAS PRUEBAS DE COMPATIBILIDAD FLUIDO-ROCA

**Tabla 19.** Análisis químico de los filtrados de las pruebas de compatibilidad fluido roca, arenas Apiay-11

CATION (ppm)	TRATAMIENTO POS-FRAC						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>ALUMINIO</b>	8,59	1,35	18,18	1,96	2,32	12,73	7,83
<b>CALCIO</b>	8,69	3,15	7,43	6,89	3,98	12,29	8,45
<b>HIERRO</b>	24,89	0,27	21,61	1,72	0,71	24,79	23,55
<b>POTASIO</b>	2,04	71,79	458,00	0,93	6,13	512,00	2,56
<b>SILICIO</b>	12,96	64,17	22,11	5,28	38,40	11,76	11,23
<b>MAGNESIO</b>	2,29	0,00	10,28	0,47	1,10	13,10	3,90
<b>SODIO</b>	14,24	-	67,55	15,96	-	88,20	13,09

**Tabla 20;** Error! Sólo el documento principal.. Análisis químico de los filtrados de las pruebas de compatibilidad fluido roca, arenas Libertad Norte-1

CATION (ppm)	TRATAMIENTO POS-FRAC						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>ALUMINIO</b>	11,34	1,24	21,21	0,42	4,80	18,26	9,78
<b>CALCIO</b>	10,55	3,50	9,40	5,80	4,48	13,45	17,53
<b>HIERRO</b>	27,64	0,00	29,57	0,29	0,06	31,59	25,15
<b>POTASIO</b>	3,61	20,08	243,00	0,37	22,11	391,00	1,45
<b>SILICIO</b>	12,29	70,03	18,57	10,01	57,95	12,73	11,47
<b>MAGNESIO</b>	2,42	0,00	12,25	0,05	0,72	13,06	3,40
<b>SODIO</b>	12,65	-	87,83	5,48	-	79,52	9,06

## 2. RESULTADOS CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DEL POLÍMERO DEL FLUIDO DE FRACTURA

**Tabla 21.** Calibración del método del DNS

Patrón	Concentración de Glucosa (ppm)	Absorbancia ( $\lambda= 540$ nm)
1	51	0,029
2	101	0,110
3	202	0,271
4	405	0,598
5	607	0,898
6	810	1,294
7	1012	1,564

### 2.1. CINÉTICAS HIDRÓLISIS GEL LINEAL

**Tabla 22.** Medida de la degradación del polímero en suspensión: gel lineal (experimento 1)

TIEMPO (h)	GLUCOSA (ppm)						
	0	1	2	3,33	5,75	9,75	23
TPF 1	2179	3050	3179	3150	3336	3422	3636
TPF 2	2179	4269	4859	5340	5526	5640	5809
TPF 4	2179	5664	6584	7097	7576	7712	7954
TPF 5	2179	258	250	250	279	322	322
TPF 6	2179	2212	2375	2659	5793	10549	13539
TPF 7	2179	2212	2336	2444	4312	11055	14012
Blanco	2179	2330	2371	2422	2469	2529	2646

**Tabla 23.** Medida de la degradación del polímero en suspensión: gel lineal (experimento 2)

TIEMPO (h)	GLUCOSA (ppm)						
	0	1	2	3,33	5,75	9,75	23
TPF 1	2183	3040	3191	3144	3321	3431	3633
TPF 2	2183	4264	4844	5330	5520	5636	5799
TPF 4	2183	5659	6575	7093	7594	7703	7946
TPF 5	2183	240	250	250	279	322	322
TPF 6	2183	2207	2382	2647	5788	10553	13544
TPF 7	2183	2218	2326	2450	4315	11050	14009
Blanco	2183	2316	2378	2420	2458	2522	2636

**Tabla 24.** Medida de la degradación del polímero en suspensión: gel lineal (experimento 3)

TIEMPO (h)	GLUCOSA (ppm)						
	0	1	2	3,33	5,75	9,75	23
TPF 1	2176	3043	3175	3155	3336	3422	3648
TPF 2	2176	4259	4850	5336	5522	5631	5814
TPF 4	2176	5668	6579	7085	7588	7699	7950
TPF 5	2176	245	250	257	277	320	322
TPF 6	2176	2219	2370	2660	5775	10560	13536
TPF 7	2176	2203	2343	2461	4301	11052	14007
Blanco	2176	2322	2379	2422	2464	2519	2636

**Tabla 25.** Desviación estándar de las mediciones de degradación del polímero en suspensión: gel lineal

TIEMPO (h)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR						
	0	1	2	3,33	5,75	9,75	23
TPF 1	4	5	8	6	9	5	8
TPF 2	4	5	8	5	3	5	8
TPF 3	4	4	7	4	5	8	3
TPF 4	4	5	5	6	9	7	4
TPF 5	4	9	0	4	1	1	0
TPF 6	4	6	6	7	9	6	4
TPF 7	4	8	9	9	7	3	3
Blanco	4	7	4	1	6	5	6

## 2.2. CINÉTICAS HIDRÓLISIS FLUIDO DE FRACTURA ROTO

**Tabla 26.** Medida de la degradación del polímero en suspensión: fluido de fractura roto (experimento 1)

TIEMPO (h)	GLUCOSA (ppm)						
	0	1	2	3,33	5,75	9,75	23
TPF 1	10192	10883	10974	10867	11059	11058	11052
TPF 2	10192	10785	12280	12556	12673	12863	12958
TPF 3	10192	12817	14451	16455	17896	19941	21476
TPF 4	10192	11877	13297	14092	14783	14794	14954
TPF 5	10192	8054	7510	6486	6493	6530	6511
TPF 6	10192	10081	10115	9960	10122	12255	17754
TPF 7	10192	10022	10099	9925	10127	12383	18378
Blanco	10192	10032	10001	9820	9840	9594	9442

**Tabla 27.** Medida de la degradación del polímero en suspensión: fluido de fractura roto (experimento 2)

TIEMPO (h)	GLUCOSA (ppm)						
	0	1	2	3,33	5,75	9,75	23
TPF 1	10183	10866	10977	10881	11045	11049	11039
TPF 2	10183	10790	12262	12560	12665	12873	12964
TPF 3	10183	12819	14437	16434	17886	19924	21478
TPF 4	10183	11859	13286	14092	14772	14791	14962
TPF 5	10183	8068	7502	6489	6491	6519	6520
TPF 6	10183	10097	10105	9946	10113	12243	17756
TPF 7	10183	10011	10110	9915	10134	12375	18390
Blanco	10183	10018	9990	9817	9840	9580	9427

**Tabla 28.** Medida de la degradación del polímero en suspensión: fluido de fractura roto (experimento 3)

TIEMPO (h)	GLUCOSA (ppm)						
	0	1	2	3,33	5,75	9,75	23
TPF 1	10179	10867	10961	10877	11063	11048	11049
TPF 2	10179	10785	12278	12559	12665	12878	12968
TPF 3	10179	12822	14445	16454	17888	19919	21461
TPF 4	10179	11864	13302	14110	14770	14788	14959
TPF 5	10179	8059	7513	6489	6500	6518	6513
TPF 6	10179	10078	10104	9945	10131	12238	17770
TPF 7	10179	10016	10095	9914	10131	12388	18371
Blanco	10179	10017	10008	9807	9832	9574	9428

**Tabla 29.** Desviación estándar de las mediciones de degradación del polímero del en suspensión: fluido de fractura

TIEMPO (h)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR						
	0	1	2	3,33	5,75	9,75	23
TPF 1	7	10	9	7	9	6	7
TPF 2	7	3	10	2	5	8	5
TPF 3	7	3	7	12	5	12	9
TPF 4	7	9	8	10	7	3	4
TPF 5	7	7	6	2	5	7	4
TPF 6	7	10	6	8	9	9	9
TPF 7	7	6	8	6	4	7	10
Blanco	7	8	9	7	5	10	8

**Tabla 30.** Análisis fisicoquímico efluentes coreflooding aplicación ácido glicólico, primera vez

CATION (ppm)	EFLUENTES (VOLÚMENES POROSOS COLECTADOS)				
	1	2	3	4	5
<b>CALCIO</b>	3884	5672	2254	1396	906
<b>HIERRO</b>	6240	6614	2498	1468	866
<b>POTASIO</b>	372	68	336	116	372
<b>SILICIO</b>	113	143	72	56	52
<b>MAGNESIO</b>	1592	1944	786	476	302
<b>SODIO</b>	1084	1206	440	260	166

**Tabla 31.** Análisis fisicoquímico efluentes coreflooding aplicación ácido glicólico, segunda vez

CATION (ppm)	EFLUENTES (VOLÚMENES POROSOS COLECTADOS)				
	1	2	3	4	5
<b>CALCIO</b>	5610	5330	2152	1378	1040
<b>HIERRO</b>	5806	4250	1742	1152	838
<b>POTASIO</b>	824	452	760	908	692
<b>SILICIO</b>	83	72	38	29	26
<b>MAGNESIO</b>	1778	1454	616	406	300
<b>SODIO</b>	1206	988	360	228	168