

Evaluación de nanopartículas de óxidos metálicos funcionalizadas con óxido de grafeno como aditivos para el control de filtrado en un fluido de perforación base agua

Nicolás Cárdenas Acevedo

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Director

Enrique Mejía Ospino

PhD. Ciencias Químicas

Codirector

Emiliano Ariza León

PhD. Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos

Bucaramanga

2024

### **Dedicatoria**

A Dios, fuente de sabiduría y guía en cada paso de mi camino académico, dedico este trabajo con profunda gratitud y humildad.

A mis queridos padres Luz y Fernando dedico este logro con todo mi cariño y reconocimiento por su inquebrantable apoyo.

A mi hermano Sebastián, por su compañía, aliento y comprensión a lo largo de este recorrido, dedico este logro con la certeza de que su apoyo ha sido fundamental en mi crecimiento personal y profesional.

Este trabajo también está dedicado a todos aquellos que, de alguna manera, contribuyeron con su tiempo, conocimiento y ánimo para hacer posible este sueño.

### **Agradecimientos**

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas y organizaciones que han contribuido significativamente al desarrollo de este proyecto de grado:

En primer lugar, agradezco sinceramente a mis directores, Dr. Enrique Mejía y Dr. Emiliano Ariza por su constante apoyo, orientación y valiosas sugerencias que han sido fundamentales en cada etapa de este proceso de investigación. Sus aportaciones y consejos han enriquecido enormemente el contenido de esta investigación.

Por su apoyo logístico y científico durante todo el proceso de investigación, un agradecimiento especial a los grupos de investigación LEAM (Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular) bajo la dirección del profesor Rafael Cabanzo y GIT (Grupo de Investigación en Tomografía Computarizada) liderado por el profesor Nicolás Santos.

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander (UIS) por brindarme el ambiente académico y los recursos necesarios para llevar a cabo esta Maestría. Asimismo, agradezco al Parque Tecnológico Guatiguará por facilitar el acceso a las instalaciones y equipos necesarios para la realización de los experimentos. Especialmente, extendo mi agradecimiento a los laboratorios: Laboratorio de Rayos X, Laboratorio de Ciencia de Superficies – SurfLab, Laboratorio de Microscopía, y Laboratorio de Lodos de Perforación por permitirme utilizar sus instalaciones y equipos para realizar los análisis y pruebas necesarias para este proyecto.

**Tabla de Contenido**

	Pág.
Introducción .....	15
1. Objetivos .....	18
1.1. Objetivo General .....	18
1.2. Objetivos Específicos .....	18
2. Fundamentos teóricos de la implementación de nanotecnología en lodos de perforación para yacimientos depletados .....	19
2.1. Yacimientos depletados.....	19
2.1.1. Problemas ocasionados .....	19
2.1.2. Pérdidas de circulación.....	21
2.1.3. Programa integral para pérdidas de circulación .....	22
2.1.4. Medidas preventivas y buenas prácticas .....	23
2.1.5. Tecnologías alternativas .....	25
2.1.6. Caso de estudio: Campo Castilla.....	27
2.2 Lodos de perforación.....	29
2.2.1. Funciones .....	30
2.2.2. Aditivos .....	32
2.2.3. Viscosidad y modelos reológicos .....	38

2.2.4. Tixotropía y esfuerzo de gel.....	41
2.2.5. Filtrado .....	42
2.2.6. Lodos Drill-in.....	43
2.3. Nanotecnología.....	44
2.3.1. Definiciones y generalidades .....	44
2.3.2. Óxido de grafeno.....	48
2.3.3. Magnetita.....	50
2.3.4. Óxido de zinc .....	51
2.4. Caracterización de nanomateriales.....	52
2.4.1. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).....	53
2.4.2. Dispersión dinámica de luz (DLS).....	53
2.4.3. Difracción de rayos X (DRX) .....	53
2.4.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	55
2.4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	55
2.5. Antecedentes .....	55
2.5.1. Análisis bibliométrico .....	55
2.5.2. Lodos de perforación con óxido de grafeno.....	57
2.5.3. Lodos de perforación con nano-óxido de zinc .....	59
2.5.4. Lodos de perforación con nano-magnetita.....	61
3. Metodología .....	63
3.1. Diseño del lodo de perforación .....	63
3.2. Síntesis de nanomateriales .....	67

3.2.1. Nanohojas de óxido de grafeno.....	67
3.2.2. Compositos de óxido de grafeno y óxido de zinc .....	70
3.2.3. Compositos de óxido de grafeno y magnetita .....	71
3.3. Preparación de nanosuspensiones .....	72
3.4. Preparación del lodo de perforación.....	73
3.5. Pruebas de reología .....	73
3.6. Filtrado LPLT.....	74
3.7. Filtrado HPHT .....	75
4. Análisis de resultados.....	75
4.1. Caracterización de nanomateriales.....	75
4.1.1. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).....	75
4.1.2. Dispersión dinámica de luz (DLS) .....	76
4.1.3. Difracción de rayos X (DRX) .....	77
4.1.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	79
4.1.5. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDX) .....	82
4.2. Evaluación de lodos de perforación .....	85
4.2.1. Comportamiento de los polímeros presentes en el fluido de perforación. ....	85
4.2.2. Evaluación y selección del fluido de perforación base .....	88
4.2.3. Evaluación de los fluidos de perforación reforzados con nanomateriales .....	96
5. Conclusiones .....	108

6. Recomendaciones.....113

Referencias Bibliográficas .....114

### Lista de Tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Características de la formación Guadalupe.....	28
Tabla 2. Resumen del reporte de mudlogging de dos pozos del campo castilla atravesando la formación K1.....	29
Tabla 3. Materiales densificantes del fluido de perforación .....	33
Tabla 4. Materiales viscosificantes del fluido de perforación.....	34
Tabla 5. Material para control de filtrado en los fluidos de perforación.....	36
Tabla 6. Materiales dispersantes o adelgazantes para el fluido de perforación. ....	37
Tabla 7. Modelos reológicos empleados en los fluidos de perforación .....	40
Tabla 8. Señales de difracción de rayos X para las estructuras de interés. ....	54
Tabla 9. Matrices de búsqueda empleadas en la herramienta Scopus y su respectivo número de artículos encontrados.....	56
Tabla 10. Screening de lodos de perforación tipo drill-in estudiados en Colombia .....	63
Tabla 11. Concentraciones de nanofluidos preparados.....	72
Tabla 12. Tabla de conversión de rpm a $s^{-1}$ .....	74
Tabla 13. Información estructural de los nanomateriales sintetizados.....	79
Tabla 14. Propiedades reológicas de los fluidos base formulados.....	89
Tabla 15. Parámetros reológicos ajustados al lodo base A. ....	90
Tabla 16. Parámetros reológicos ajustados al lodo base B. ....	91
Tabla 17. Propiedades reológicas del lodo base A <sub>0</sub> a diferentes temperaturas. ....	93
Tabla 18. Propiedades reológicas del lodo base B <sub>0</sub> a diferentes temperaturas. ....	93

Tabla 19. Parámetros reológicos de los lodos $A_0$ y $B_0$ según el modelo Herschel-Bukley. ....	94
Tabla 20. Nomenclatura empleada para designar los fluidos con nanomateriales a diferentes concentraciones. ....	97
Tabla 21. Análisis de varianza para la viscosidad plástica y el esfuerzo cedente de los lodos reforzados con óxido de grafeno. ....	100
Tabla 22. Análisis de varianza para la viscosidad plástica y el esfuerzo cedente de los lodos reforzados con nanocompuestos de óxido de grafeno y magnetita. ....	101
Tabla 23. Análisis de varianza para la viscosidad plástica y el esfuerzo cedente de los lodos reforzados con nanocompuestos de óxido de grafeno y óxido de zinc. ....	103

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. ¿Por qué seguir perforando campos maduros? .....	15
Figura 2. Redistribución de esfuerzos en la arena productora por efecto del depletamiento.....	16
Figura 3. Ilustración del problema de pérdidas de circulación .....	21
Figura 4. Programa integral de manejo del fenómeno de pérdida de circulación. ....	23
Figura 5. Distribución de las pérdidas de circulación en el campo Castilla.....	27
Figura 6. Modelo estructural del óxido de grafeno. ....	49
Figura 7. Estructura cristalina de la magnetita. ....	51
Figura 8. Diferentes nano-estructuras de óxido de zinc. ....	52
Figura 9. Número de artículos publicados al año relacionados a nanotecnología y fluidos de perforación. ....	56
Figura 10. Exfoliación de cristales de grafito. ....	67
Figura 11. Etapas de la síntesis de óxido de grafeno .....	69
Figura 12. Esquema del montaje experimental de la síntesis de óxido de grafeno funcionalizado con óxido de zinc.....	70
Figura 13. Esquema del montaje experimental de la síntesis de óxido de grafeno decorado con magnetita. ....	71
Figura 14. Espectros UV-Vis de los tres tipos de nanomateriales sintetizados: óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno funcionalizado con óxido de zinc (OG-ZnO) y con magnetita (OG-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ). ....	76
Figura 15. Distribución de tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de luz.....	77

Figura 16. Difractogramas de nanoláminas de óxido de grafeno (OG) y nanocompositos con óxido de zinc (OG-ZnO) y magnetita (OG-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ). .....	79
Figura 17. Espectro XPS y deconvoluciones del pico C1s del óxido de grafeno sintetizado. ....	81
Figura 18. Espectro XPS y deconvoluciones del pico C1s de los nanocompuestos de óxido de grafeno con óxido de zinc (OG-ZnO) y magnetita (OG-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ). .....	82
Figura 19. Micrografías y espectro SEM-EDS del óxido de grafeno sintetizado. ....	83
Figura 20. Micrografías y espectro SEM-EDS del nanocompuesto de óxido de grafeno y óxido de zinc sintetizado. ....	84
Figura 21. Micrografías y espectro SEM-EDS del nanocompuesto de óxido de grafeno y magnetita sintetizado. ....	85
Figura 22. Comportamiento reológico de soluciones de celulosa polianiónica de baja viscosidad (PAC-L).....	87
Figura 23. Comportamiento reológico de una solución de goma xantana a diferentes temperaturas. ....	88
Figura 24. Curvas de comportamiento reológico de los lodos drill-in base.....	89
Figura 25. Curvas de los modelos reológicos ajustados al lodo base A.....	90
Figura 26. Curvas de los modelos reológicos ajustados al lodo base B.....	91
Figura 27. Efecto de la temperatura sobre la reología del lodo base A <sub>0</sub> . ....	92
Figura 28. Efecto de la temperatura sobre la reología del lodo base B <sub>0</sub> . ....	93
Figura 29. Volumen filtrado por los lodos A <sub>0</sub> y B <sub>0</sub> empleando filtroprensa API a temperatura ambiente. ....	95
Figura 30. Filtrado y tortas de lodo: A <sub>0</sub> (izquierda) y B <sub>0</sub> (derecha). ....	96
Figura 31. Efecto de los nanomateriales sobre las propiedades reológicas y tixotrópicas del lodo de perforación.....	98

Figura 32. Viscosidad plástica y esfuerzo cedente vs temperatura en fluidos de perforación con óxido de grafeno.....	100
Figura 33. Viscosidad plástica y esfuerzo cedente vs temperatura en fluidos de perforación con óxido de grafeno y magnetita.....	102
Figura 34. Viscosidad plástica y esfuerzo cedente vs temperatura en fluidos de perforación con nanocompuestos de óxido de grafeno y óxido de zinc.....	103
Figura 35. Resultados de la prueba de filtrado API de los lodos reforzados con nanomateriales. .....	104
Figura 36. Volumen filtrado por los lodos B0 y B3 a diferentes condiciones de presión y temperatura.....	106
Figura 37. Muestras de torta de lodo obtenidas de la prueba de filtrado HPHT.....	107

## Resumen

**Título:** Evaluación de nanopartículas de óxidos metálicos funcionalizadas con óxido de grafeno como aditivos para el control de filtrado en un fluido de perforación base agua \*

**Autor:** Nicolás Cárdenas Acevedo\*\*

**Palabras Clave:** Fluido de perforación, Magnetita, Nanotecnología, Óxido de grafeno, Óxido de zinc, Yacimientos depletados.

**Descripción:** Este trabajo de investigación evalúa el desempeño del óxido de grafeno (OG) y dos nanocompositos de óxidos metálicos (óxido de zinc y magnetita) cuando se emplean en un fluido de perforación tipo drill-in. El OG se sintetizó mediante el método de Hummer modificado. La síntesis del nanocompuesto OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> consistió en la oxidación parcial de Fe<sup>+2</sup>. El nanocompuesto OG-ZnO se sintetiza mediante método sol-gel. Se comprobó la obtención exitosa de las estructuras de OG, magnetita y wurtzita mediante los espectros UV-Vis. Empleando DRX se encontró que la distancia interlaminar del OG es de 0.96 nm y para los nanocompositos el tamaño de cristalito fue de 0.25 nm. Mediante XPS, se observó una reducción de los grupos funcionales oxigenados en los nanocompuestos en comparación con el OG prístino. La microscopía SEM permitió visualizar la morfología de velo de seda del OG, así como estructuras de escamas de ZnO y cuboides de magnetita. Se implementó una metodología para diseñar un fluido de perforación drill-in. Se analizó el campo maduro Castilla, marcado por filtrados excesivos y una ventana de lodo estrecha debido al depletamiento. Mediante un screening se seleccionaron los componentes y se evaluaron dos fluidos (lodos A y B) encontrando que el B tuvo propiedades más favorables. Se analizó el impacto de los nanomateriales sobre este último y se observó que el OG aumentó las propiedades reológicas y tixotrópicas, y que redujo notablemente el volumen filtrado, a diferencia de los nanocompuestos. Adicionalmente, el filtrado HPHT se redujo notablemente por el uso del nanomaterial, respaldando la eficacia del óxido de grafeno en mejorar el fluido de perforación y demostrando que la presencia de abundantes grupos oxigenados como hidroxilos, epóxidos, carbonilos y ácidos carboxílicos, jugaron un papel crucial en las propiedades químicas y físicas del OG por su capacidad de interactuar con el fluido de perforación.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Enrique Mejía Ospino. Doctor en Ciencias Químicas. Codirector: Emiliano Ariza León. Doctor en Ingeniería Química.

### Abstract

**Title:** Evaluation of graphene oxide–metal oxide nanocomposites as additives for filtration control in a water-based drill-in fluid \*

**Author:** Nicolás Cárdenas Acevedo<sup>1</sup>

**Key Words:** Depleted reservoir, Drilling fluid, Graphene oxide, Magnetite, Nanomaterials, Zinc oxide

**Description:** This research work evaluates the performance of graphene oxide (GO) and two metal oxide nanocomposites (zinc oxide and magnetite) when used in a drill-in fluid. GO was synthesized by the modified Hummers method. The synthesis of GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> consists of the partial oxidation of Fe<sup>+2</sup> and GO-ZnO nanocomposite is synthesized by sol-gel method. The successful obtaining of the GO, magnetite, and wurtzite structures was verified using UV-Vis spectra. Using XRD, it was found that the interlaminar distance of GO is 0.96 nm and for the nanocomposites, the crystallite size was 0.25 nm. Using XPS, a reduction in oxygen functional groups was observed in the nanocomposites compared to pristine GO. SEM microscopy allowed visualization of the silk veil-like morphology of the GO, as well as ZnO flakes and magnetite cuboids. A methodology was implemented to design a drill-in fluid. Castilla, a Colombian mature oil field was analyzed, marked by excessive filtration and narrow mud windows due to depletion. The components were selected through a screening, and two fluids (muds A and B) were evaluated, finding that B had more favorable properties. The impact of nanomaterials on the latter was analyzed. It was observed that GO increased the rheological and thixotropic properties and notably reduced the filtered volume, unlike nanocomposites. Additionally, HPHT filtration was remarkably reduced using the nanomaterial, supporting the effectiveness of graphene oxide in improving the drilling fluid and demonstrating that the presence of abundant oxygenated groups such as hydroxyls, epoxides, carbonyls, and carboxylic acids, play a crucial role on the chemical and physical properties of GO and its ability to interact with the drilling fluid.

---

\* Degree Work

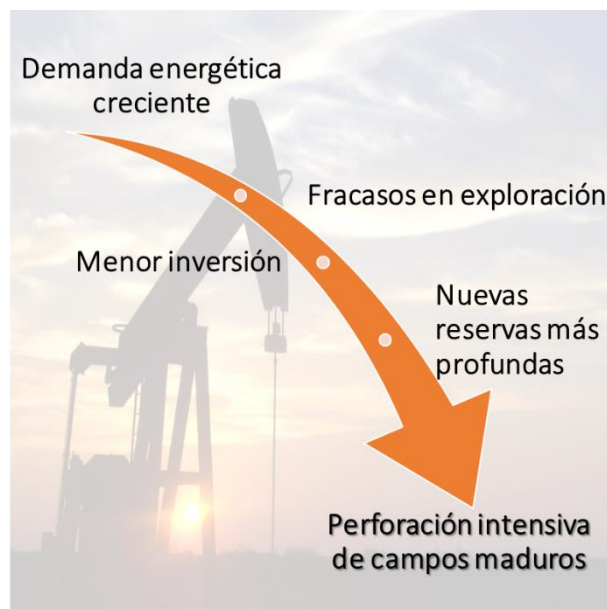
<sup>1</sup> Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Enrique Mejía Ospino. PhD in Chemical Sciences. Co-director: Emiliano Ariza León. PhD in Chemical Engineering.

## Introducción

La creciente demanda energética y el fracaso en las campañas de exploración por encontrar nuevos yacimientos han llevado al desarrollo intensivo de los campos maduros (figura 1), por lo cual las actividades de perforación en zonas productoras de baja presión, depletadas o agotadas se hacen cada vez más frecuentes. Esto representa un desafío para los perforadores de todo el mundo, ya que la presión de poro es aún la presión inicial en zonas de shale (debido a su baja permeabilidad) mientras que en las arenas productoras se presenta una reducción considerable de la presión de poro, y por ende del gradiente de fractura (figura 2).

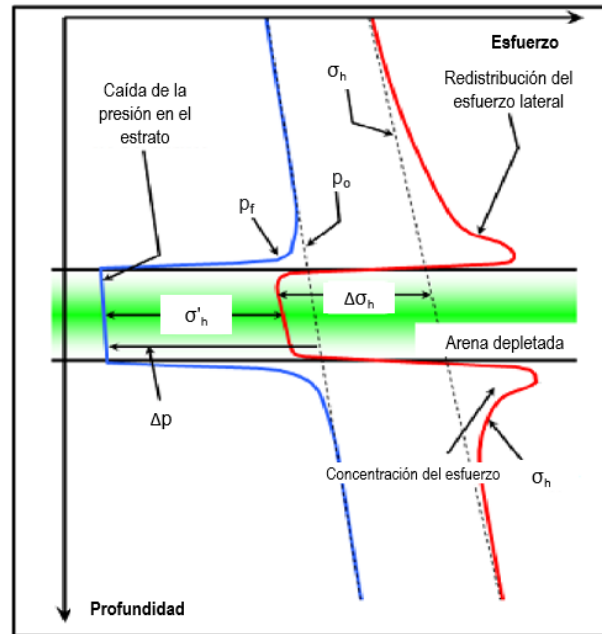
### Figura 1.

*¿Por qué seguir perforando campos maduros?*



**Figura 2.**

*Redistribución de esfuerzos en la arena productora por efecto del depletamiento.*



*Nota.* Tomado de Fekete et al., (2013)

Estas diferencias abruptas en los esfuerzos a lo largo del pozo se traducen en una ventana de lodo muy estrecha, en la cual, por un lado, se deben contener las lutitas sobrepresionadas, mientras que por otro se debe evitar fracturar la formación depletada. Por esta razón, emplear técnicas convencionales de perforación en este tipo de yacimientos puede provocar problemas de pérdidas de circulación, pegas diferenciales, derrumbes o el colapso del pozo, entre otros.

Adicionalmente, en años recientes se han estudiado lodos de perforación modificados con óxido de grafeno, los cuales han demostrado una gran efectividad en el mejoramiento de propiedades tales como reología, filtrado y estabilidad de arcillas reactivas, entre otras. En el 2012, Kosynkin et al., hicieron una de las primeras contribuciones, comprobando que el óxido de grafeno (junto con goma xantana) es un buen aditivo para el control de filtrado, en concentraciones tan bajas como un 0.2 % (peso/peso) de contenido de carbono. Se documentó,

que el óxido de grafeno estudiado poseía flexibilidad y exfoliación, con lo cual tuvo un mejor desempeño que un lodo preparado con arcilla, logrando un menor volumen filtrado, así como un espesor de torta más delgado ( $\sim 280$  vs  $\sim 20$   $\mu\text{m}$ ). Otros autores, como A Aftab, Ismail, & Ibupoto, (2016), estudiaron el óxido de grafeno, en comparación con otros nanomateriales, en un sistema de lodo de cloruro de potasio (KCl). Sus resultados concluyeron que el óxido de grafeno era la mejor opción para mejorar el desempeño del lodo base agua empleado, gracias a su capacidad de inhibición de arcillas, propiedades reológicas y reducción del filtrado API y HPHT. Por su parte, otros nanomateriales, como los óxidos metálicos, también han demostrado un buen desempeño en los lodos de perforación, dando propiedades adicionales, como conductividad eléctrica, térmica, magnetismo o remoción de contaminantes (Vryzas et al., 2018; William et al., 2014).

Además de las ventajas previamente mencionadas que ofrece el óxido de grafeno, este material puede formar fácilmente estructuras más complejas con otros materiales, como los óxidos metálicos, formando así nanocompuestos o nanocompositos. Una de las pocas aplicaciones de este tipo de compositos en lodos de perforación, es la de Ghayedi & Khosravi (2019), quienes estudiaron el efecto de nanocompositos de óxido de grafeno y óxido de zinc sobre un lodo base agua. En su investigación, encontraron que este nanocomposito incrementaba las propiedades reológicas y disminuía el filtrado; además, tenía la capacidad de eliminar ácido sulfhídrico en un tiempo menor que el óxido de zinc bruto.

No obstante, a pesar de las características anteriormente descritas, son escasas las implementaciones de compuestos basados en óxido de grafeno en sistemas de lodos diseñados para perforar formaciones de baja presión o depletadas. Es por esta razón y motivado por los buenos resultados demostrados en otros sistemas de lodos, que se decide estudiar la aplicación de nanocompositos de óxido de grafeno y óxidos metálicos sobre un lodo de perforación tipo drill-in.

## **1. Objetivos**

### **1.1. Objetivo General**

Evaluar experimentalmente nanopartículas de óxidos metálicos funcionalizadas con óxido de grafeno (nanocompuestos), para determinar su efecto como aditivos en un lodo de perforación base agua con el fin de reducir las pérdidas de filtrado.

### **1.2. Objetivos Específicos**

- Funcionalizar en el laboratorio nanopartículas de óxidos metálicos comerciales o sintetizadas junto con nanohojas de óxido de grafeno para obtener los nanocompuestos requeridos.
- Caracterizar las estructuras de los nanocompuestos funcionalizados mediante técnicas espectroscópicas para entender mejor su comportamiento.
- Evaluar las propiedades de filtrado de un lodo de perforación base agua reforzado con nanocompuestos al variar el tipo de nanocompuesto y su concentración.

## **2. Fundamentos teóricos de la implementación de nanotecnología en lodos de perforación para yacimientos depletados**

### **2.1. Yacimientos depletados**

El depletamiento es la disminución en la presión promedio del yacimiento debido a la producción de los fluidos almacenados. Perforar una zona depletada representa un desafío ya que la presión de poro de las zonas adyacentes es generalmente mayor, creando problemas de inestabilidad en el pozo, fracturas inducidas, pérdidas de circulación o pegas diferenciales, entre otros. Estos inconvenientes repercuten en mayores costos en la operación debido a un aumento en los tiempos no productivos, pérdidas en el fluido de perforación, operaciones de sidetrack, o incluso el abandono del pozo (Cook et al., 2011).

#### **2.1.1. Problemas ocasionados**

Los inconvenientes más comunes durante la perforación de una formación depletada, incluyen: la inestabilidad del pozo, pegas diferenciales, daño a formación y pérdidas de circulación, entre otros (Zakaria, 2013). A continuación, se describen sus principales causas.

- **Inestabilidad del pozo.** La inestabilidad es causada por un cambio radical en los esfuerzos mecánicos alrededor del pozo, así como del ambiente físico o químico cuando es perforado. La presencia de lutitas o shales sobrepresionados, incluso en los yacimientos depletados, requiere de un aumento apropiado en el peso del lodo que permita contener el desequilibrio en los esfuerzos. Para controlar la inestabilidad del pozo, también es importante ajustar características del lodo tales como viscosidad, filtrado, arrastre y torque. (MI-SWACO, 1998).

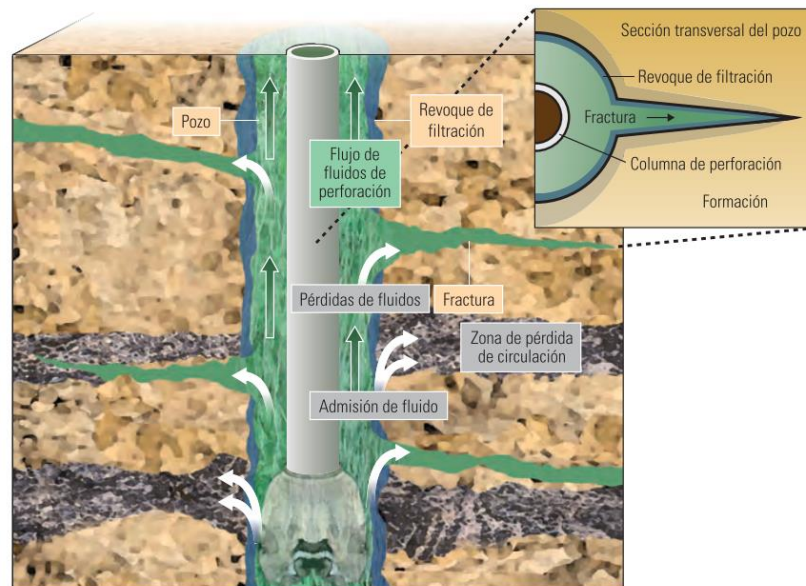
- Atrapamiento de la tubería. El problema de atrapamiento de tubería asociado a los yacimientos depletados, normalmente está relacionado con una pega diferencial. Este tipo de pegas usualmente ocurre cuando la tubería se encuentra estática y se dan dos condiciones: 1) la presión hidrostática excede la presión de la formación, 2) la tubería se encuentra frente a una formación porosa y permeable. Para reducir las probabilidades de una pega diferencial es recomendable: 1) reducir la presión de sobrebalance al mínimo posible, 2) reducir el área de contacto entre el pozo y la tubería, es decir, reducir el número de drill collars, 3) reducir el espesor de la torta de filtrado, lo cual también reduce el área de contacto, 4) mantener una tasa de filtrado baja, 5) controlar el exceso de ROP para limitar la concentración de sólidos y aumento de densidad de lodo en el anular, 6) minimizar el coeficiente de fricción del lodo, 7) mantener la tubería en movimiento. (MI-SWACO, 1998).
- Daño a formación. En este caso, el daño a formación se entiende como una reducción en la permeabilidad y la porosidad de la zona invadida por el lodo de perforación. Casi cualquier operación de perforación genera un daño a formación debido a la invasión de sólidos, los cuales a su vez pueden interactuar con el yacimiento causando bloqueos que repercutirán en la producción del pozo. Este problema es aún más grave en una formación depletada en donde la invasión del lodo puede ser excesiva. (Zakaria, 2013).
- Pérdidas de circulación. Se le conoce así a un flujo incontrolado de lodo de perforación hacia una formación perforada. Un excesivo peso del lodo y una torta de lodo deficientes son las principales causas de pérdida de circulación en formaciones depletadas. Para formar un revoque de lodo eficaz, se deben emplear agentes puenteantes o materiales sellantes particulares a cada caso. (MI-SWACO, 1998; Mitchell & Miska, 2011).

### 2.1.2. Pérdidas de circulación

La pérdida de circulación o pérdida de retorno describe la pérdida total o parcial de fluido a la formación como resultado de una presión hidrostática excesiva y una caída de presión anular. La pérdida de circulación se caracteriza por una reducción en la tasa de retorno de lodo del pozo en comparación con la tasa a la que se bombea en el fondo del pozo. (BAROID, 1998).

#### Figura 3.

*Ilustración del problema de pérdidas de circulación*



*Nota.* Tomado de: Cook et al. (2011)

Las pérdidas de circulación pueden clasificarse en cuatro clases según la severidad de la pérdida: filtración (menor a 10 bbl/h), parcial (entre 10 y 100 bbl/h), severa (más de 100 bbl/h) y total (no hay retorno de fluido a superficie) (Cook et al., 2011).

Además, una pérdida de circulación sucede por la ocurrencia de dos circunstancias: 1) existen canales de flujo que permiten el paso de fluidos desde el pozo y 2) existe un sobrebalance o un diferencial de presión positivo entre el pozo y la formación (Mitchell & Miska, 2011). Las pérdidas de circulación pueden ocurrir en las siguientes formaciones:

- Zonas altamente permeables. Algunos tipos de roca, debido a su alta porosidad y permeabilidad primarias son más propensas a los problemas de pérdidas. Las formaciones no consolidadas, someras, gravas, conglomerados, y las areniscas depletadas se han identificado como zonas con tendencia natural a las pérdidas de circulación. En ellas, las pérdidas se suelen manifestar como una caída gradual en el nivel de los tanques de lodo, aunque un tiempo de perforación prolongado puede resultar en pérdidas parciales o severas.
- Formaciones cavernosas o vugulares. Estas zonas están asociadas a formaciones de carbonatos (calizas o dolomitas) de baja presión. Cuando la broca perfora estas zonas, la sarta cae libremente atravesando el espacio vacío y se experimenta una pérdida repentina de lodo.
- Fracturas naturales. La porosidad y permeabilidad secundarias en areniscas naturalmente fracturadas, lutitas o carbonatos, también favorecen las pérdidas de circulación.
- Fracturas inducidas. También se pueden generar pérdidas de lodo a la formación, debido a un fracturamiento hidráulico causado por una alta presión inducida. La inducción de fracturas puede ocasionarse por: 1) asentar el casing intermedio de manera errónea, es decir, demasiado arriba de la zona de transición a una formación sobrepresionada, lo cual provocaría el fracturamiento de la formación más debilitada. 2) exceso de presión de fondo.

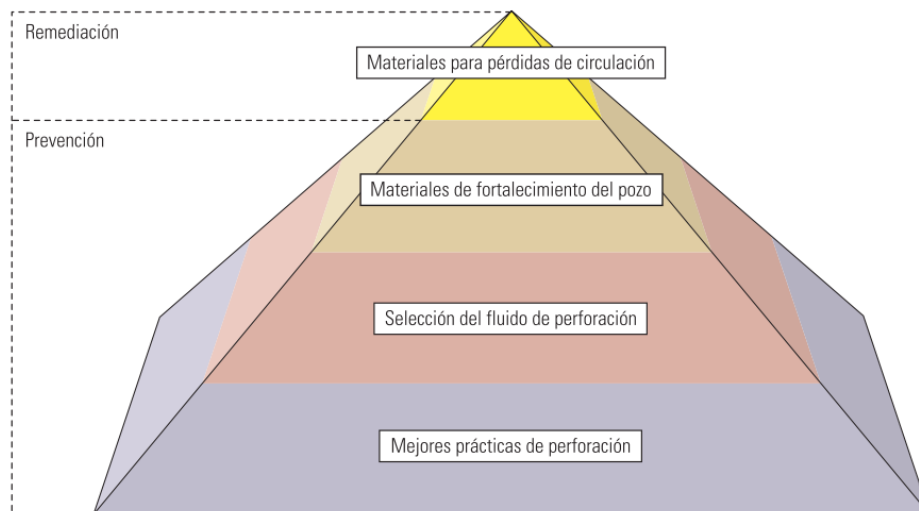
### ***2.1.3. Programa integral para pérdidas de circulación***

De acuerdo con Cook et al. (2012), para contrarrestar el problema de pérdidas de circulación se debe aplicar un programa integral para manejar este fenómeno, el cual es en un procedimiento de mitigación en etapas que dependen de la severidad del problema. Esta

estrategia comprende cuatro niveles en los cuales se adoptan medidas de prevención y remediación (Figura 3). Las mejores prácticas de perforación comprenden la base de la pirámide, en donde se incluyen la implementación de modelos geomecánicos que calculen el riesgo de pérdidas o de colapso del pozo, así como el uso de técnicas de perforación con revestimiento o con manejo de la presión de fondo, entre otros. En cuanto a la selección del fluido de perforación, esta debe hacerse con las propiedades reológicas adecuadas y para minimizar o reparar las pérdidas. Por su parte, el uso de materiales de fortalecimiento del pozo debe ser especialmente formulados con base en las dimensiones de la fractura generando un aislamiento en la cara del pozo. Finalmente, el nivel superior de la pirámide comprende la remediación mediante el uso de materiales para pérdidas de circulación, como píldoras viscosas.

#### Figura 4.

*Programa integral de manejo del fenómeno de pérdida de circulación.*



*Nota.* Tomado de: Cook et al. (2011)

#### **2.1.4. Medidas preventivas y buenas prácticas**

Para prevenir o minimizar los problemas relacionados con las pérdidas de circulación es indispensable realizar una correcta planeación y ejecutar buenas prácticas de perforación. Si de

antemano se tiene conocimiento de que se va a atravesar una formación de baja presión, es importante minimizar la presión de fondo, para lo cual se pueden tomar las siguientes precauciones (MI-SWACO, 1998):

- El movimiento de la sarta no debe exceder las velocidades críticas cuando se hacen viajes de tubería. Esto, con el fin de evitar una surgencia o el efecto pistón. La longitud de la tubería afecta este aumento de presión; es decir, cuanto más profundo sea el pozo, mayor será el efecto pistón. Un espacio anular limitado también aumenta este efecto.
- Un rápido movimiento de la sarta mientras se circula, también puede aumentar la presión de fondo. Esto ocurre, generalmente, cuando se repasa el pozo para ensancharlo.
- Una tasa de penetración (ROP, por sus siglas en inglés) demasiado alta puede generar un exceso de recortes en el pozo, los cuales aumentan la ECD. Por ello, es importante controlar las ROPs y circular el pozo antes de hacer conexiones cuando la ECD se acerque a la presión de fractura.
- Un arranque o una parada repentina de las bombas de lodo pueden provocar aumentos de presión, los cuales se generan para romper la estructura de gel del lodo. Rotar la tubería cuando inicia la circulación, ayuda a disminuir el esfuerzo del gel. Además, es clave iniciar o apagar las bombas de manera gradual.
- Evitar las patadas de pozo, ya que un cierre de presión en superficie puede repercutir en un fracturamiento en fondo. Si se debe cerrar el pozo, es fundamental aplicar los procedimientos adecuados que permitan matar el pozo y mantener la presión de fondo constante.

- Control de las propiedades del lodo. A) Una viscosidad y esfuerzo de gel altos aumentan la presión de fondo cada vez que se interrumpe o inicia la circulación del lodo. Es primordial optimizar estas propiedades para asegurar la limpieza del pozo y la suspensión de sólidos, al tiempo que se minimiza la ECD, la surgencia y el suaveo. B) si el lodo permite un filtrado excesivo, se formará una torta de lodo gruesa que puede reducir el espacio anular, aumentando la ECD. Por lo cual, el filtrado y el espesor del revoque deben ser mínimos. Un lodo capaz de formar una torta de lodo delgada y resistente es muy eficaz en la reducción de las pérdidas de circulación en pequeñas fracturas o poros. C) perforar con la menor densidad de lodo posible, no solo disminuye la ECD, sino que mejora la ROP. D) una selección apropiada de tamaños del agente puenteante ayuda a reducir y eliminar las pérdidas en formaciones porosas. La selección del agente puenteante dependerá de las características de la formación.

### ***2.1.5. Tecnologías alternativas***

Además de realizar las mejores prácticas de perforación, los ingenieros han desarrollado los siguientes métodos para mitigar el problema de pérdidas de circulación: la perforación bajo balance, la perforación con revestimiento, y técnicas para fortalecer la cara del pozo, entre otros. (Monroy-Ordoñez & Maestre-Urbe, 2014).

La perforación bajo balance es una técnica significativamente más costosa que la perforación convencional. Se requieren de equipos adicionales y es un proceso que necesita de una planificación más integral, ya que de no ejecutarse adecuadamente puede haber un mayor daño a formación que con técnicas convencionales.

Por otra parte, la perforación con revestimiento puede proporcionar resistencia a la cara del pozo, mitigar el daño a formación y eliminar los NPT (tiempos no productivos, por sus siglas

en inglés). No obstante, esta tecnología tiene varias limitaciones operacionales. Entre ellas se destaca la estructura de los recortes de perforación, el cambio de broca y BHA, la dificultad para evaluar formaciones y la conexión entre revestimientos. Además, se debe perforar con bajo torque y peso sobre la broca.

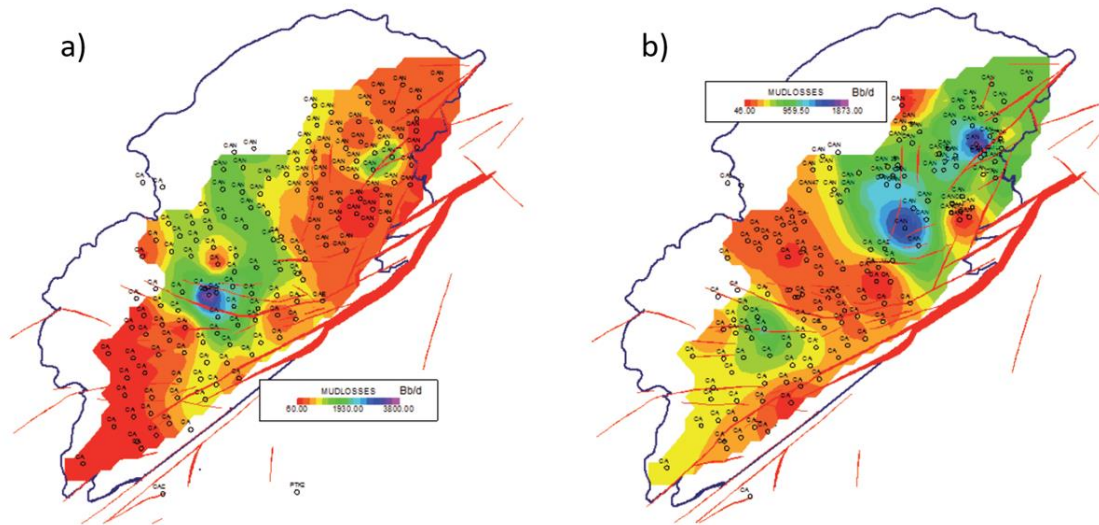
Por último, se encuentran las técnicas para el fortalecimiento de la cara del pozo (*wellbore strengthening*). Dentro de esta categoría se encuentra 4 técnicas específicas: la teoría de resistencia de propagación de la fractura, el incremento artificial del esfuerzo tangencial, la técnica de esfuerzos de cierre de fractura y el aislamiento del pozo (Cook et al., 2011). A continuación, se describe brevemente cada una de ellas:

- La resistencia a la propagación de las fracturas busca aislar la punta de las fracturas existentes e incrementar mecánicamente la presión de reapertura, lo que a su vez evita su propagación.
- El mejoramiento de los esfuerzos tangenciales aumenta los esfuerzos de la región vecina al pozo, aumentando la presión de ruptura.
- La técnica de esfuerzos de cierre de la fractura pretende rellenar y expandir las fracturas de manera controlada, con el fin de aislar la punta de las fracturas e incrementar los esfuerzos en la región vecina al pozo.
- El aislamiento del pozo consiste en reducir la permeabilidad de la roca hasta que alcance un valor cercano a cero mediante el relleno de la roca con un material de igual o mayor resistencia a la tracción. El efecto consiste en formar un revestimiento similar a un cemento en la pared del pozo. Esta barrera sirve para aislar el pozo tanto de la invasión de fluidos como de la presión del pozo.

### 2.1.6. Caso de estudio: Campo Castilla.

#### Figura 5.

*Distribución de las pérdidas de circulación en el campo Castilla.*



*Nota.* Los mapas de calor ilustran la distribución de las pérdidas de circulación a lo largo del campo Castilla ocurridas en las formaciones (a) San Fernando T2 y (b) Guadalupe K2. Tomado de: Lozano Salazar et al. (2011).

En Colombia, uno de los campos depletados que presenta problemas de pérdidas de circulación durante la perforación es el campo Castilla (figura 4), el cual produce desde el año 1975. La principal roca almacén es la formación Guadalupe constituida por las unidades K1 y K2, donde la porosidad puede llegar hasta un 28%. La unidad K1 se caracteriza por contener arenas delgadas y arcillosas con intercalaciones de arcillolitas y limonitas y un grado de inestabilidad de moderado a alto (resistencia tensil promedio 800 psi). Por su parte, la unidad K2 presenta una arena limpia con grado de inestabilidad bajo (resistencia tensil promedio 1500-2500 psi) (Chacón Carrero & García Munévar, 2019). La Tabla 1 presenta las características del yacimiento.

**Tabla 1.***Características de la formación Guadalupe.*

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad K1</b>	<b>Unidad K2</b>
<b>Litofacies</b>	Arena laminada	Arena Homogénea
<b>Tipo de Crudo</b>	Aceite Negro	Aceite Negro
<b>Mecanismo de Empuje</b>	Gas en Solución	Acuífero Activo
<b>Fracturas Naturales</b>	No	Sí
<b>Permeabilidad, mD</b>	1– 1667	465 – 2423
<b>Porosidad, %</b>	10,8 – 28	13,9 – 23,4
<b>Saturación de Agua Inicial, %</b>	20	20
<b>Espesor Neto, ft</b>	39-109	203-528
<b>Presión Actual Promedio, psi</b>	2691	2691
<b>Riesgo de Inestabilidad</b>	Moderado	Bajo
<b>Temperatura, °F</b>	193	198
<b>Gravedad API</b>	13,7	20
<b>GOR, scf/stb</b>	100-300	100-300
<b>Presión de Burbuja, psi</b>	90	148

*Nota.* Adaptado de: Lozano Salazar et al. (2011)

Durante el 1 de enero de 2014 y el 30 de abril de 2015, se realizó una campaña de perforación en el Campo Castilla, en la cual se construyeron 63 pozos, los cuales presentaron un total de 13130 horas de tiempos no productivos, principalmente por evento de pegas (5425 horas) y problemas del hueco (4324.5 horas). Este tipo de eventos, están estrechamente relacionados con un filtrado excesivo y pérdidas severas de circulación, resultando en un aumento de costos

considerable. Para evitar este obstáculo, la formación K1 se perfora con un fluido de perforación de densidad entre 8.7 y 8.9 ppg, además, constantemente se bombean píldoras viscosas y/o pesadas con material de pérdida de circulación; no obstante, debido a la depleción de la zona productora K1, la presión de poro y el gradiente de fractura se han visto reducidos, hasta un valor de 3.3 ppg en algunas zonas. (Chacón Carrero & García Munévar, 2019).

La tabla 2 muestra el reporte final de mudlogging de dos pozos, denominados, pozo A y B, del campo en cuestión.

**Tabla 2.**

*Resumen del reporte de mudlogging de dos pozos del campo castilla atravesando la formación K1.*

<b>Formación</b>	<b>K1 inferior</b>	
<b>Pozo</b>	Pozo A	Pozo B
<b>Profundidad intervalo, ft</b>	6465-10101	7250-8811
<b>Peso del lodo, ppg</b>	8.7-8.9	9.0
<b>ECD, ppg</b>	9.9	9.3
<b>Presión de poro, ppg</b>	8.22	8.1-9.3
<b>Gradiente de fractura, ppg</b>	10.815	10.796

*Nota.* Adaptado de Chacón & García (2019)

## 2.2 Lodos de perforación

El fluido de perforación, comúnmente llamado lodo, es un líquido o gas que circula a través de la tubería de perforación, sale por las boquillas de la broca y retorna a superficie en donde pasa por el sistema de control de sólidos antes de ser recirculado. El lodo, es un

componente fundamental para una operación exitosa de perforación. Por esta razón, debe ser diseñado de acuerdo con las necesidades individuales de cada zona.

### **2.2.1. Funciones**

El fluido de perforación debe cumplir con una serie de funciones esenciales que garanticen el correcto desarrollo de la operación de perforación. Según Mitchell & Miska (2011), las funciones del lodo se pueden clasificar de la siguiente manera:

- i. Limpieza del pozo:** Es indispensable que el lodo tenga la capacidad de remover los fragmentos de roca debajo de la broca perforación, los transporte a superficie y permita su separación a través del sistema de control de sólidos. La densidad y la viscosidad son las propiedades del fluido que controlan el proceso de limpieza del pozo. El fluido, también debe tener la capacidad de formar una estructura de gel que le permita mantener en suspensión los recortes cuando se interrumpe la circulación.
- ii. Funciones fisicoquímicas:** El sistema de lodo debe permanecer estable cuando se expone a contaminantes y condiciones hostiles en el fondo del pozo. Algunos contaminantes que se pueden encontrar son: los gases ácidos corrosivos (P. ej. CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S), agua salada y formaciones de evaporitas (P. ej. yeso). El cemento empleado para revestir el pozo puede ser también un contaminante. Adicionalmente, algunos pozos pueden encontrar condiciones extremas de altas temperaturas (P. ej. 500°F) o estar localizados en zonas gélidas como Alaska.
- iii. Enfriar y lubricar la broca y la sarta de perforación:** El lodo debe tener la capacidad de absorber el calor generado por la fricción entre los componentes metálicos de la sarta y las paredes del pozo. Además, el lodo no debe perjudicar la vida útil de la broca, ni incrementar el torque y el arrastre entre la sarta y el pozo.

- iv. Controlar las pérdidas de filtrado:** Cuando los dientes de la broca perforan la roca, este soporte lateral es reemplazado por el fluido de perforación, hasta cuando se cementa el revestimiento. De esta manera, la estabilidad de la sección sin revestir se consigue gracias a la torta de lodo, que es un filtro delgado e impermeable el cual sella los poros y aberturas de la formación, minimizando las pérdidas de fluidos hacia formaciones permeables. Un control inadecuado del filtrado puede repercutir en una surgencia o un suaveo. Una pérdida de circulación genera un incremento en el costo del lodo de perforación y propicia un evento de control de pozo. Una viscosidad y un esfuerzo de gel altos pueden causar una presión excesiva en el pozo favoreciendo este problema. Adicionalmente, el lodo no debe afectar negativamente la producción de hidrocarburos. Por esto, el lodo es diseñado para reducir efectos adversos sobre la formación, es decir, reducir el daño a formación.
- v. Controlar las presiones del subsuelo:** El fluido de perforación equilibra o supera las presiones de formación en el pozo. Normalmente, esto se logra con agentes densificantes como la barita, aunque existen otros productos químicos que se pueden utilizar. Además, se puede ejercer una presión superficial para dar la presión equivalente necesaria para equilibrar la presión de formación. Cuando el fluido de perforación ejerce una presión más alta que la presión de formación ocurre un sobre-balance. Si, por el contrario, el fluido de perforación ejerce una presión más baja que la presión de formación ocurre una condición de bajo-balance.
- vi. Soportar parte del peso de la sarta de perforación y del revestimiento:** En situaciones de mucho peso, la "fuerza de flotabilidad" puede ayudar a compensar parte del peso de una sarta de perforación o una tubería de revestimiento. Esta compensación depende de la

densidad del fluido; los fluidos de mayor densidad dan más compensación y los fluidos de menor densidad (por ejemplo, aire) no ayudan mucho.

- vii. Garantizar una evaluación de formaciones adecuada:** El fluido de perforación tiene un gran impacto en las propiedades eléctricas y acústicas de la roca. Debido a que estas propiedades son las que miden las herramientas de registros, es imperativo que se realice la selección de la herramienta correcta para un fluido de perforación determinado. Además, el fluido de perforación debe facilitar la recuperación de información mediante el análisis de los recortes.
- viii. Transmitir energía hidráulica a la broca y a otros componentes de la sarta:** La fuerza hidráulica se transmite a la broca cuando el fluido se expulsa a través de las boquillas a una velocidad alta. Esta fuerza aleja los fragmentos de roca o cortes de la formación perforada debajo de la broca. En las operaciones de perforación direccional, la fuerza hidráulica acciona el motor hidráulico de fondo de pozo y hace girar los generadores de energía eléctrica (turbinas) de los equipos de MWD (Measurement-whiledrilling) y LWD (Logging-whiledrilling).

### **2.2.2. Aditivos**

Los lodos base agua son una mezcla de sólidos, líquidos y químicos, en donde el agua es la fase continua. Los sólidos pueden ser activos e inactivos. Los activos o hidrofílicos, tales como las arcillas hidratables, reaccionan con la fase acuosa, disolviendo los productos químicos y volviendo viscoso el lodo. Los sólidos inertes (hidrofóbicos), como la arena, no reaccionan con el agua y los productos químicos de manera significativa. Básicamente, los sólidos inertes dificultan el análisis y el control de los sólidos en el fluido de perforación (es decir, los sólidos inertes producen efectos indeseables). Hoy en día se utilizan amplias clases de aditivos para fluidos de

perforación a base de agua. Arcillas, polímeros, agentes densificantes, aditivos para el control de filtrado, dispersantes o diluyentes, productos químicos inorgánicos, materiales de pérdida de circulación y tensoactivos, entre muchos otros, son los tipos más comunes de aditivos utilizados en los lodos base agua. A continuación, se describen algunos de ellos (MI-SWACO, 1998; Mitchell & Miska, 2011).

- **Agentes densificantes.** Dentro de los materiales densificantes se encuentran la barita, la hematita y el carbonato de calcio, entre otros. La barita es un material inerte con el que es posible alcanzar densidades de 20 ppg; también es usado en zonas productoras cuando se requieren densidades mayores a 12 ppg, de lo contrario se usa carbonato de calcio. El carbonato de calcio es un sólido inerte, de baja gravedad específica, utilizado como material densificante en zonas productoras de hidrocarburos. Es totalmente soluble en HCl al 15%.

**Tabla 3.**

*Materiales densificantes del fluido de perforación*

<i>Material</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Gravedad específica</i>	<i>Acción específica</i>
<b>Sulfato de Bario</b> <b>(Barita)</b>	SO <sub>4</sub> Ba	4.2 – 4.5	Aumenta la densidad hasta 20 ppg
<b>Hematita</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9 – 5.3	Aumenta la densidad hasta 25 ppg
<b>Calcita</b> <b>(Carbonato de</b>	CaCO <sub>3</sub>	2.6 – 2.8	Agente densificante y puenteante soluble en ácido. Aumenta la densidad hasta 12

---

**calcio)** ppg

---

*Nota.* Adaptado de PDVSA (2002)

- **Agentes viscosificantes.** Estos productos son agregados a los fluidos para mejorar la habilidad de remover los recortes de roca perforados y suspender el material densificante durante la perforación de un pozo. Algunos de los más empleados son: arcillas como la bentonita, la atapulguita y sepiolita; y polímeros como la goma xantana o xántica, la goma guar y la hidroxietilcelulosa (HEC), entre otros.

**Tabla 4.**

*Materiales viscosificantes del fluido de perforación*

<i>Material</i>		<i>Componente principal</i>	<i>Acción principal</i>
<b>Arcillas</b>	Bentonita	Silicato de aluminio y sodio/calcio	Viscosidad y control de filtrado
	Atapulguita	Silicato de aluminio y magnesio	Viscosidad en lodos base agua salada
<b>Polímeros</b>	Goma Xántica	Derivado de goma xántica	Goma xantana producida por bacterias para viscosidad y suspensión en todos los lodos base agua

---

---

HEC - Hidroxietilcelulosa	Derivado de la celulosa	Viscosidad en fluidos y lodos base agua de rehabilitación/completación
<hr/>		
Goma Guar	Goma de polisacárido	Viscosidad y control de filtrado en lodos de bajo contenido de sólidos

---

*Nota.* Adaptado de PDVSA (2002)

- Controladores de filtrado.** Las arcillas, los dispersantes y los polímeros son ampliamente usados como controladores de filtrado. La montmorillonita sódica (bentonita) es el aditivo primario para controlar el filtrado en la mayoría de los lodos base agua, ya que sus partículas delgadas y en forma de hojas con gran superficie, permiten formar una torta compresible. Cuando las arcillas no pueden ser empleadas efectivamente, se recurre a los polímeros. Algunos polímeros empleados para este fin son: almidón de maíz, carboximetilcelulosa (CMC), poliacrilato de sodio y celulosa polianiónica (PAC). El mecanismo de reducción de filtrado de los polímeros se basa en: a) taponar las aberturas del revoque con partículas de polímero, b) encapsular los sólidos formando una capa o película deformable más grande que reduce la permeabilidad de la torta, y c) aumentar la viscosidad de la fase líquida. Por su parte, los adelgazantes reducen la tasa de filtrado mediante la desfloculación de la arcilla, lo cual incrementa la viscosidad del fluido y cambia la distribución de los sólidos presentes. Los lignitos y los lignosulfonatos son los dispersantes más comunes.

**Tabla 5.**

*Material para control de filtrado en los fluidos de perforación.*

<i>Material</i>	<i>Acción principal</i>
<b>Montmorillonita sódica - bentonita</b>	Sus partículas delgadas y en forma de hojas, con gran superficie, permiten formar una torta compresible.
<b>Celulosa Polianiónica - PAC</b>	Control de filtrado y viscosificador
<b>CMC – Carboximetilcelulosa de sodio</b>	Control de filtrado y viscosificador
<b>Lignito</b>	Diluyente, emulsificante y control de filtrado
<b>Lignosulfonato de cromo</b>	Diluyente, inhibidor, control de filtrado y estabilizador térmico

*Nota.* Adaptado de PDVSA (2002)

- **Adelgazantes o dispersantes.** Originalmente, el uso de los adelgazantes era el de reducir la resistencia al flujo y el desarrollo de gel (relacionado con la reducción de la viscosidad). Sin embargo, el uso moderno de dispersantes o diluyentes es mejorar el control de la pérdida de filtrado y reducir el espesor de la torta de lodo. Los materiales comúnmente utilizados como diluyentes en fluidos de perforación a base de arcilla se clasifican como: i) taninos vegetales, ii) materiales ligníticos, iii) lignosulfonatos y iv) polímeros sintéticos solubles en agua de bajo peso molecular

**Tabla 6.**

*Materiales dispersantes o adelgazantes para el fluido de perforación.*

<i>Material</i>	<i>Acción principal</i>
<b>Lignito</b>	Diluyente, emulsificante y control de filtrado
<b>Lignito caustizado</b>	Diluyente, emulsificante y control de filtrado para lodos de temperaturas elevadas
<b>Cromolignito</b>	Diluyente a temperaturas elevadas, emulsificante y control de filtrado
<b>Lignosulfonato de cromo</b>	Diluyente, inhibidor, control de filtrado y estabilizador térmico
<b>Mezcla de extractos de tanino</b>	Diluyente y control de filtrado para sistemas de bajo contenido de sólidos y pH alto, y lodos a base de cal
<b>Poliacrilato de bajo peso molecular</b>	Diluyente de polímero líquido a temperaturas elevadas

*Nota.* Adaptado de PDVSA (2002)

- **Materiales de Pérdidas de Circulación (LCM).** Las pérdidas de circulación se pueden generar en areniscas altamente permeables, fracturas de formación naturales o inducidas y zonas cavernosas; tal pérdida es generalmente inducida por presiones excesivas del fluido de perforación. Se han utilizado una inmensa diversidad de materiales de pérdida de circulación. Los materiales comúnmente utilizados incluyen: i) Materiales fibrosos, como fibra de madera, fibra de algodón, fibra mineral, llantas de automóvil trituradas, moneda

molida y pulpa de papel; ii) Material granular, como cáscara de nuez (fina, media y gruesa), carbonato de calcio (fino, medio y grueso), perlita expandida, mármol, formica y cáscaras de semillas de algodón; iii) Materiales en forma de escamas como escamas de mica, celofán triturado y trozos de plástico laminado. (MI-SWACO, 1998).

- **Surfactantes.** Los tensioactivos se utilizan en los lodos como emulsionantes, dispersantes, agentes humectantes, espumantes y antiespumantes, y para disminuir la hidratación de la superficie de la arcilla. El tipo de comportamiento del tensioactivo depende de los grupos estructurales de las moléculas.
- **Otros aditivos.** Existen una gran cantidad adicional de aditivos para fluidos de perforación. Algunos se utilizan para el control del pH y mitigar la corrosión de la sarta de perforación. También se encuentran bactericidas que se utilizan en fluidos con almidón (lodos salinos en particular). Además, hay varios reductores de contaminantes como el polifosfato ácido de sodio (SAPP) que se utilizan al perforar cemento para unir el calcio de los recortes de cemento. Otros aditivos son los antiespumantes, usados para eliminar la espuma y los agentes espumantes. Existen lubricantes para la reducción de torsión y arrastre, así como agentes liberadores de tuberías para cuando una sarta de perforación está atascada.

### ***2.2.3. Viscosidad y modelos reológicos***

Las propiedades reológicas de un fluido de perforación son de crucial importancia, ya que permiten describir la capacidad que tiene el lodo para limpiar el pozo y transportar los recortes a superficie. El término reología se refiere a la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. Tal deformación puede ser descrita por dos placas paralelas separadas a una cierta distancia. Por otro lado, en términos clásicos, la viscosidad se entiende como la resistencia de un

fluido al flujo. Matemáticamente, la viscosidad se puede expresar como la relación entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte. (Baker Hughes, 2006).

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F/A}{dv/dl}$$

Donde,

$\mu$  = viscosidad dinámica del fluido

$\tau$  = esfuerzo de corte

$\gamma$  = tasa de corte

F = fuerza aplicada

A = área transversal

v = velocidad

l = distancia interplanar

En un sistema de circulación, la tasa de corte depende de la velocidad promedio del fluido y de la geometría por la que está fluyendo. De manera que, la tasa de corte es mayor en geometrías pequeñas (como el interior de la tubería) o menor en geometrías grandes (como el espacio anular). Además, una mayor tasa de corte usualmente genera un mayor esfuerzo de corte. Por lo cual, el esfuerzo de corte en la interior de la tubería (donde hay mayor tasa de corte) es superior al del espacio anular (donde hay menor tasa de corte). Generalmente, se pueden asociar las pérdidas de presión del sistema (presión de las bombas) con el esfuerzo de corte, mientras que la tasa de bombeo se asocia con la tasa de corte (MI-SWACO, 1998).

La relación entre esfuerzo y tasa de corte define el comportamiento de flujo de un fluido. En algunos casos esta relación es lineal, por lo cual decimos que su viscosidad es constante y el fluido es newtoniano. En caso contrario tendremos un fluido no-newtoniano. La Tabla 7 presenta los modelos matemáticos más comunes que permiten describir el comportamiento de los fluidos.

**Tabla 7.***Modelos reológicos empleados en los fluidos de perforación*

<b>Tipo de fluido</b>	<b>Modelo matemático</b>	<b>Variables</b>
		$\tau$ = esfuerzo de corte
<b>Newtoniano</b>	$\tau = \mu * \gamma$	$\mu$ = viscosidad efectiva $\gamma$ = tasa de corte
<b>Plástico de Bingham</b>	$\tau = \tau_B + \mu_P * \gamma$	$\tau_B$ = esfuerzo cedente de Bingham $\mu_P$ = viscosidad plástica
<b>Ley de Potencia</b>	$\tau = K * \gamma^n$ $\log(\tau) = \log(K) + n \log(\gamma)$	$K$ = factor de consistencia $n$ = índice de comportamiento
<b>Casson</b>	$\tau = [\tau_0^{0.5} + (\mu_P \gamma)^{0.5}]^2$	$\tau_0$ = esfuerzo cedente $\mu_P$ = viscosidad plástica
<b>Robertson-Stiff</b>	$\tau = K * (\gamma_0 + \gamma)^n$	$\gamma_0$ = intercepto eje tasa corte
<b>Herschel-Bulkley</b>	$\tau = \tau_0 + K * \gamma^n$	

*Nota.* Adaptado de: Baker Hughes (2006).

En el modelo de Plásticos de Bingham, la pendiente de la curva representa la viscosidad plástica, la cual describe el menor valor posible de viscosidad efectiva posible cuando la tasa de corte incrementa hacia el infinito. La viscosidad plástica es considerada como la resistencia al flujo causada por fricción mecánica y es un indicador del tamaño, forma, distribución y cantidad de sólidos presentes en la fase líquida. Por su parte, el esfuerzo cedente es una medida de las fuerzas de atracción eléctricas bajo condiciones de flujo. No obstante, el esfuerzo cedente de Bingham es actualmente un término fuera de uso, debido a que no representa las condiciones reales del lodo de perforación.

El modelo de ley de potencia permite describir un comportamiento entre el newtoniano y el de plásticos de Bingham, el cual es conocido como pseudoplástico. El término  $K$  se relaciona con el espesor del fluido y es análogo a la viscosidad efectiva. Por otro lado, el término  $n$  indica el carácter no-newtoniano del fluido, es decir, cuando  $n$  se acerca a 1, el fluido es más newtoniano; si  $n$  es mayor a 1, el fluido pasaría a ser dilatante.

Adicionalmente, otros modelos matemáticos han sido desarrollados. Algunos de ellos son: el modelo de Casson, el de Robertson-Stiff y el de Herschel-Bulkley. El primero de ellos es ampliamente empleado en otras industrias, pero raramente usado para describir fluidos de perforación. Por el contrario, el modelo de Herschel-Bulkley, al ser una modificación de la ley de potencia es uno de los más usados porque al incluir un parámetro adicional es visto como más exacto. (Baker Hughes, 2006)

#### ***2.2.4. Tixotropía y esfuerzo de gel***

La tixotropía es la propiedad que presentan algunos fluidos de formar una estructura de gel bajo condiciones estáticas y luego fluir nuevamente cuando se aplica un esfuerzo. Los lodos de perforación presentan esta propiedad debido a la atracción de cargas electrostáticas presentes en las arcillas o por puentes de hidrógeno presentes en los polímeros que le dan rigidez al fluido (MI-SWACO, 1998).

La magnitud del esfuerzo de gel puede verse afectada por el tiempo. Por esta razón, se mide a 10 segundos, 10 minutos y 30 minutos. Algunos de los factores que afectan el esfuerzo de gel son: cantidad y tipo de sólidos en suspensión, tiempo, temperatura, y tratamiento químico (Baker Hughes, 2006).

No se deben confundir el esfuerzo de gel con el esfuerzo cedente, aunque están estrechamente relacionados. El primero es una propiedad estática, mientras que el segundo es una propiedad medida en condiciones dinámicas.

Es importante analizar la magnitud y el tipo de esfuerzo de gel, ya que de ello depende la suspensión de los recortes y sólidos del lodo. Un gel excesivamente alto puede generar inconvenientes como: entrapamiento de gas, reducción en la eficiencia del equipo de control de sólidos, presión muy alta para romper el gel, favorece un suaveo o una surgencia y dificultar la llegada de los registros a fondo. Adicionalmente, existen dos tipos de geles: progresivos y frágiles. Si un gel es progresivo, se dificultará el inicio de la circulación con el pasar del tiempo, además, puede ser un indicio de un incremento en el volumen de sólidos. Por esto, es más deseable una estructura de gel frágil, la cual se mantiene en magnitudes bajas y es relativamente constante en el tiempo (MI-SWACO, 1998).

### ***2.2.5. Filtrado***

El sistema de lodo al estar formado por una fase líquida y por un conjunto de partículas sólidas, tiene la capacidad de sellar zonas permeables mediante la formación de una torta de lodo. En zonas de alta permeabilidad, es necesario la presencia de agentes puenteantes que sirvan para formar la matriz sobre la cual se formará la torta de lodo. En general, una torta de lodo debe ser delgada, impermeable y removible (MI-SWACO, 1998).

La torta de lodo se forma bajo dos condiciones de filtrado: filtración dinámica y estática. La filtración dinámica ocurre cuando se está circulando fluido. La velocidad del lodo genera erosión en la torta de lodo depositada en la pared del pozo. Por lo anterior, habrá una tasa de formación de la torta y otra tasa de remoción o erosión de esta. Por otro lado, en condiciones estáticas, es decir, durante conexiones o viajes, no circula lodo, por lo cual no hay erosión de la torta de lodo. La filtración estática esta descrita por la ley de Darcy, la cual permite evidenciar los factores que afectan la tasa de filtrado. (MI-SWACO, 1998).

$$q = \frac{k * A * \Delta P}{\mu * h}$$

Donde,

$q$  = tasa de filtrado

$k$  = permeabilidad

$A$  = área transversal

$\Delta P$  = presión diferencial

$\mu$  = viscosidad

$h$  = espesor de la torta

Cuando las condiciones de permeabilidad, área, presión y viscosidad son constantes, la tasa de filtrado y la tasa de formación de la torta disminuyen con el tiempo. Por esta razón, es posible predecir el volumen filtrado a un determinado tiempo de interés empleando la siguiente fórmula:

$$V_2 = V_1 * \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}$$

Donde,

$V_2$  = volumen filtrado a tiempo 2

$V_1$  = volumen filtrado a tiempo 1

$t_2$  = tiempo de interés

$t_1$  = tiempo del volumen 1

### **2.2.6. Lodos Drill-in**

Los lodos tipo drill-in fueron pensados inicialmente para perforar pozos horizontales extendidos con completamientos *open hole* o hueco abierto. No obstante, debido a su efectividad evitando el filtrado excesivo de lodo y el daño a formación, estos fluidos están siendo empleados para atravesar las formaciones productoras, independientemente del tipo de pozo o

completamiento. De esta manera, se perfora con lodos convencionales hasta el tope de la formación productora, en donde el pozo es revestido y cementado. Luego, antes de iniciar a perforar el yacimiento, este lodo es reemplazado por el fluido drill-in. (Baker Hughes, 2006).

Un lodo tipo drill-in efectivo debe tener la capacidad de obturar o sellar los poros o fracturas de la roca, así como de formar exitosamente una torta de lodo no erosiva y ser de fácil remoción durante el completamiento. Todo esto, mientras garantiza unas propiedades de lodo óptimas. Para ello, estos lodos generalmente contienen polímeros, viscosificantes y partículas insolubles de una granulometría determinada. Estas partículas, denominadas agentes puenteantes, son sales como el carbonato de calcio o el cloruro de sodio, las cuales son solubles al ácido clorhídrico o al agua dulce, respetivamente.

El lodo tipo drill-in se diseña de acuerdo con el tipo de formación a perforar, su permeabilidad, así como el tipo de completamiento. Cuando se perfora una formación depleta, en donde las pérdidas de circulación, el daño a formación y la inestabilidad del pozo son los mayores inconvenientes, se puede emplear un sistema de lodo compuesto por viscosificantes como la goma xantana, controladores de filtrado como la celulosa polianiónica, agentes puenteantes y densificantes como el carbonato de calcio granular, y un modificador de pH como el hidróxido de sodio. El resultado es un lodo de densidad entre 8.5 y 14.5 lb/gal, que permite un excelente retorno de permeabilidad y una torta de lodo fácilmente removible con ácido clorhídrico, así como unas propiedades reológicas y tixotrópicas efectivas.

## **2.3. Nanotecnología**

### ***2.3.1. Definiciones y generalidades***

Según la Organización Internacional de Estandarización (ISO, por sus siglas en inglés), un nanomaterial es aquel que posee al menos una de sus dimensiones externas en escala

nanométrica (1 a 100 nm) o que contiene una estructura interna o superficial en dicha escala (ISO/TS 80004-1:2015). En este sentido, podemos diferenciar dos términos básicos: nano-objetos y materiales nanoestructurados:

- Nano-objetos: cualquier unidad material con una, dos o tres dimensiones externas en la nanoescala.
- Materiales nanoestructurados: aquellos que poseen estructuras internas o superficiales en la nanoescala.

Adicionalmente, se pueden identificar diferentes tipos de nano-objetos de acuerdo con sus dimensiones externas. Algunos de estos nano-objetos son:

- Nanopartículas: todas sus dimensiones externas se encuentran en la nanoescala, donde las longitudes de los ejes más largo y corto no difieren significativamente (menos de 3 veces).
- Nanofibras: dos de sus dimensiones externas se encuentran en la nanoescala y la tercera es significativamente mayor. Dentro de esta categoría encontramos los nanotubos (nanofibras huecas) y los nanocables (nanofibras conductoras o semiconductoras de electricidad)
- Nanoplatos: una dimensión externa en la nanoescala y las otros dos son significativamente mayores. Dentro de los nanoplatos encontramos, nanohojas (nanoplatos con dimensiones laterales extendidas) y nano-hojuelas (nanoplatos con dimensiones laterales limitadas).

Por otra parte, también se pueden identificar diferentes tipos de materiales nanoestructurados. ISO, en su documento oficial ISO/TS 80004-4:2011, identifica 5 categorías:

- Polvo nanoestructurado: se compone de la unión de aglomerados (partículas débilmente unidas) o agregados (partículas fuertemente unidas) nanoestructurados u otras partículas nanoestructuradas.
- Nanocompuesto (nanocomposito): sólido que comprende una mezcla de dos o más materiales separados, en donde al menos uno es un nanomaterial. Según el tipo de matriz, se pueden encontrar nanocompositos de matriz polimérica, metálica o cerámica.
- Nanoespuma sólida: matriz sólida rellena con una segunda fase gaseosa, que normalmente da como resultado un material de densidad mucho menor, con una matriz nanoestructurada.
- Materiales nanoporosos: material sólido con nanoporos. El sólido puede ser amorfo, cristalino o una mezcla de ambos. Se diferencia de una nanoespuma sólida en cuanto que el volumen de esta está mayormente ocupado por poros, en cambio, un material nanoporoso tiene una fracción pequeña de poros.
- Nanodispersión en un fluido: es un material heterogéneo en el cual se encuentran nano-objetos dispersos en un fluido continuo con diferente composición. Si la fase dispersa es un sólido, entonces se denomina nanosuspensión. Dentro de esta categoría, también se encuentran nanoemulsiones, nanoespumas líquidas y nanoaerosoles.

La razón por la que los nanomateriales son ampliamente estudiados es debido a que los materiales a escala nanométrica poseen propiedades diferentes que a escalas mayores; esto se debe a la gran área superficial por unidad de volumen que poseen y a efectos cuánticos. Debido a los efectos cuánticos algunas propiedades de los materiales, tales como el punto de fusión, la

fluorescencia, la conductividad eléctrica, la permeabilidad magnética y la reactividad química, son dependientes del tamaño. Un ejemplo de lo anterior, son las nanopartículas de oro, las cuales a escala nanométrica son de color púrpura y no amarillo. Por otra parte, su gran área superficial por unidad de volumen las convierte en partículas más reactivas, que la misma partícula a un mayor tamaño. (Lau et al., 2016).

El auge de la nanotecnología en la actualidad no habría sido posible de no ser por el amplio aporte de la comunidad científica. A continuación, se mencionan algunos acontecimientos que pueden ser considerados como hitos en el campo de la nanotecnología (en especial con lo relacionado al óxido de grafeno), ya sea porque son contribuciones científicas, tecnológicas o culturales:

- 1857 – En este año Michael Faraday sintetiza partículas coloidales estables de oro. Estas muestras de oro se conservan hoy en el Museo Británico de Londres. Tienen la peculiaridad de ser de un color magenta rojizo, en lugar de dorado.
- 1915 – El químico Wolfgang Ostwald, publica su famoso libro “*Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*” o “El mundo de las dimensiones olvidadas”.
- 1931 – E. Ruska y M. Knoll desarrollan el primer microscopio electrónico.
- 1951 – E. Müller desarrolla el Microscopio de iones de campo, el cual permitió capturar la imagen de átomos.
- 1958 - William Hummers y Richard Offeman desarrollaron un método que hoy es ampliamente usado para sintetizar óxido de grafeno a partir de grafito.
- 1959 – Richard Feynman pronuncia su famosa conferencia “*There is Plenty of Room at the Bottom*” en donde señala las fascinantes posibilidades de la materia a escala reducida.

- 1970 – L. Esaki demuestra los efectos del tamaño cuántico (*QSE – quantum size effect*) sobre los semiconductores.
- 1985 – Robert F. Curl, Harold W. Kroto y Richard F. Smalley, descubren el fulereno (C<sub>60</sub>), una forma alotrópica del carbono. Hasta entonces el diamante y el grafito eran las únicas conocidas.
- 1986 - Gerd Binnig y Heinrich Rohrer ganan el Premio Nobel de Física por inventar el microscopio de efecto túnel que permite tomar imágenes de superficies a nivel atómico.
- 1989 – Don Eigler utiliza por primera vez un microscopio de efecto túnel manipular 35 átomos de xenón y escribir sobre una superficie las siglas de la compañía *IBM*
- 1991 – El físico Sumio Iijima descubre los nanotubos de carbono.
- 2004 - Konstantin Novoselov and Andre Geim reciben el premio Nobel de física al lograr por primera vez sintetizar grafeno. Curiosamente, emplearon cinta adhesiva para lograrlo.

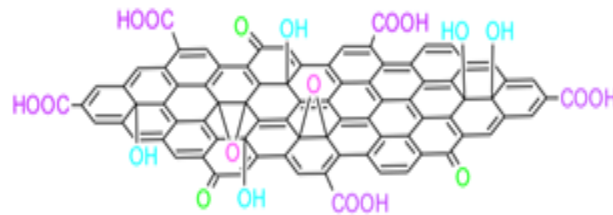
### 2.3.2. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno puede ser considerado como óxido de grafito con alto grado de exfoliación, hasta el punto en que las láminas que lo conforman pueden estar completamente separadas entre sí. Durante la oxidación del óxido de grafito, una fracción de los átomos de carbono establecen nuevos enlaces con átomos de oxígeno, dando origen a los grupos funcionales epóxido (-O-), hidroxilo (-OH), cetona (C=O) y carboxilo (-COOH). Tales grupos inducen el distanciamiento entre capas, el cual es de 3.35 Å en el caso del grafito y de 6.25 Å en el óxido de grafito; además, son responsables del alto grado de dispersión que posee el óxido de grafeno y de la facilidad de funcionalizarse con otros materiales formando nanocompuestos. Algunos modelos estructurales del óxido de grafeno indican que los grupos hidroxilo y epóxido se encuentran sobre

los planos basales de la red de carbono, mientras que los grupos ceto y carboxilo se ubican en la periferia (Figura 6). (Gómez, 2012).

### Figura 6.

*Modelo estructural del óxido de grafeno.*



*Nota.* Tomado de: Gómez (2012)

No obstante, cabe resaltar que la estructura química precisa del óxido de grafeno es aún tema de debate, ya que, entre otras razones, se ha demostrado que su estructura varía de acuerdo con su nivel de oxidación, el grafito empleado como precursor y el tratamiento usado. (Galpaya, 2015).

El óxido de grafeno posee propiedades superficiales únicas gracias a la presencia de los grupos funcionales oxigenados. El óxido de grafeno forma dispersiones estables en solventes polares como agua, etanol, tetrahidrofurano (THF) y dimetilformida (DMF), entre otros. En cuanto al balance hidrofílico/lipofílico, el óxido de grafeno es un material anfifílico, cuyos bordes son hidrofílicos y su superficie es más hidrofóbica. Por lo cual puede actuar como un surfactante con la capacidad de reducir la tensión interfacial y ser adsorbido en superficies; además de que puede formar emulsiones muy estables (Nebol'sin et al., 2020).

Otras propiedades, como el módulo de Young, se han reportado en el orden de  $207 \pm 23.4$  GPa (muy inferior al grafeno puro, cuyo valor es de 1.0 TPa). En cuanto a sus propiedades eléctricas, los grupos funcionales superficiales inhiben la conducción, haciéndolo resistivo

( $1.64 \times 10^4 \Omega \text{ m}$ ), en contraste con el grafeno cuya conductividad eléctrica es de  $6500 \text{ S m}^{-1}$ . Sin embargo, mediante la reducción del óxido de grafeno se puede llegar a tener una conductividad de  $2.98 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ . Por otro lado, el óxido de grafeno es también un mal conductor térmico (de  $0.5$  a  $1.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), a diferencia del grafeno cuya conductividad térmica es una de las mayores reportadas (de  $3000$  a  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Por su parte, el óxido de grafeno reducido puede aumentar la conductividad térmica hasta  $61 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Smith et al., 2019).

Algunos métodos de síntesis de óxido de grafeno comprenden los siguientes: el método de Brodie (1859), Staudenmaier (1899) y Hummers & Offeman (1958); no obstante, el método más ampliamente empleado es el de Hummers modificado (Marcano et al., 2010), el cual se resume a continuación:

1. Exfoliación de grafito en fase líquida empleando ultrasonido.
2. Oxidación del grafito en fase líquida adicionando  $\text{KMnO}_4$  para obtener óxido de grafito.
3. Reducción del agente oxidante residual empleando peróxido de hidrogeno.
4. Hidrolisis del óxido de grafito adicionando agua fría.
5. Purificación del óxido de grafito mediante lavado y centrifugado.
6. Conversión del óxido de grafito en óxido de grafeno empleando ultrasonido.

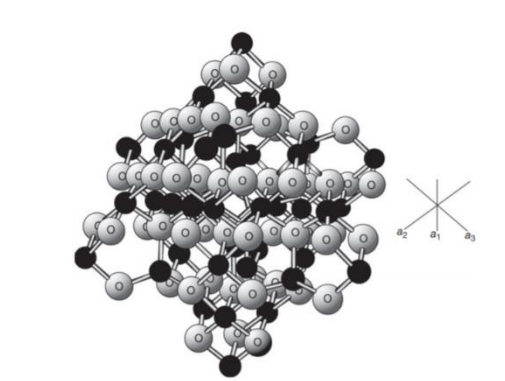
### **2.3.3. Magnetita**

La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), es un mineral magnético miembro del grupo espinel de minerales. Su fórmula molecular puede ser escrita como  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ , dado que posee tanto el ión ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) como el férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), lo cual le da propiedades conductivas. En la naturaleza se presenta en cristales octaédricos (cationes  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) y tetraédricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), como se observa en la Figura 7 (Skinner & Haven, 2014). Las nanopartículas de magnetita se caracterizan por poseer la capacidad del superparamagnetismo, es decir, muestran una alta magnetización solo en presencia

de un campo magnético y no retienen ninguna magnetización una vez que se elimina dicho campo. En otras palabras, no presentan histéresis magnética.

### Figura 7.

*Estructura cristalina de la magnetita.*



*Nota.* Tomado de: (Skinner & Haven, 2014)

En general, las nanopartículas de óxidos de hierro han sido empleadas en varias aplicaciones como catálisis, dispositivos electrónicos, almacenamiento de información, sensores, biomedicina, dispositivos de almacenamiento magnético y remediación ambiental. Dentro de ellas, la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ha destacado por su biocompatibilidad y propiedades magnéticas. (Alvear et al., 2017).

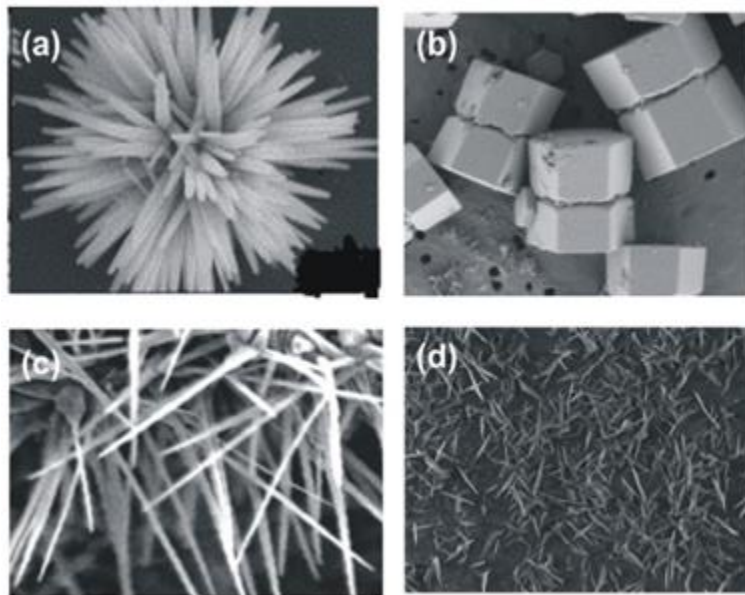
#### 2.3.4. Óxido de zinc

El óxido de zinc es considerado un material multifuncional gracias a sus propiedades físicas y químicas, tales como alta estabilidad química, alto coeficiente de acoplamiento, amplio rango de absorción de radiación y alta foto-estabilidad. Además, el óxido de zinc es clasificado como un semiconductor, el cual tiene una banda de energía amplia (3.37 eV), alta energía de enlace (60 meV) y alta estabilidad tanto térmica como mecánica. Adicionalmente, el óxido de zinc nanométrico puede encontrarse en estructuras de 1, 2 o 3 dimensiones (Figura 8). Dentro de

las estructuras unidimensionales encontramos nanobarras, -agujas, -resortes, -anillos, -tubos, -cables, -cinturones y -peines. En su estructura bidimensional podemos encontrar nanoplato/hojas y nanopellets. Y finalmente, en forma tridimensional están las flores, dientes de león, copos de nieve, coníferas con forma de erizo, etc. (Kołodziejczak-radzimska & Jesionowski, 2014).

### Figura 8.

*Diferentes nano-estructuras de óxido de zinc.*



*Nota.* Nano-estructuras de óxido de zinc: en forma de (a) flor, (b) barra, y (c y d) cables. Tomado de: Kołodziejczak-radzimska & Jesionowski (2014)

## 2.4. Caracterización de nanomateriales

La caracterización de nanomateriales puede realizarse mediante técnicas espectroscópicas como la UV-Vis, IR y XPS, entre otras, las cuales permiten estudiar la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Cada técnica difiere del espectro electromagnético en que se encuentre. Por otro lado, existen técnicas microscópicas que permiten hacer un análisis detallado

de la superficie sólida del material. Dentro de estas, encontramos la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Adicionalmente, existen una variedad de técnicas complementarias como la difracción de rayos x, empleada para identificar sólidos cristalinos, o el potencial z, el cual permite medir la repulsión o atracción electrostática entre las partículas.

#### ***2.4.1. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)***

La espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) permite identificar transiciones electrónicas mediante la absorción de radiación electromagnética entre los 160 y 780 nm de longitud de onda. Los picos de absorción obtenidos en el espectro UV-Vis se pueden correlacionar con los enlaces del compuesto de interés. De esta manera, el óxido de grafeno se caracteriza por presentar una absorbancia máxima a los 230 nm y un hombro a 300 nm, el cual es más visible en su forma reducida (rGO) (Gómez, 2012). En cuanto al óxido de zinc y la magnetita, estos presentan un pico de absorbancia en 375 y 238 nm, respectivamente. (Asoufi et al., 2018; Contreras Toloza, 2020).

#### ***2.4.2. Dispersión dinámica de luz (DLS)***

La dispersión dinámica de luz es una técnica que permite medir la distribución de tamaños de partículas presentes en un líquido. Para ello, aprovecha el movimiento Browniano de las partículas en suspensión, y la dispersión de luz cuando son bombardeadas por un haz. Asimismo, es posible determinar el grado de uniformidad de partículas empleando el índice de polidispersión (PDI), en donde valores menores a 0,05 indican que la distribución es uniforme o monodispersa, en cambio valores mayores a 0,7 señalan que es ampliamente polidispersa (ISO 22,412:2017).

#### ***2.4.3. Difracción de rayos X (DRX)***

La difracción de rayos x es una técnica de detección cristalográfica. Para el interés particular de esta investigación, permite la identificación de los cristales de wurtzita presente en

el ZnO, así como de magnetita. Además, permite cuantificar el tamaño de estos empleando la ecuación de Debye – Scherrer:

$$D = \frac{k * \lambda}{B * \cos(\theta)}$$

Donde: D es el tamaño del cristal (nm); k es la constante de Scherrer equivalente a 0.9; λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (0,15404 nm); B corresponde al ancho de la señal a la mitad de la altura y θ es el ángulo de difracción de la señal usado para el cálculo.

Para el caso del óxido de grafeno, este presenta un solo pico (como se observa en la tabla 8) y se puede calcular la distancia interlaminar a través de las ecuaciones de Bragg y Scherrer.

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 * \sin(\theta)}; L_{002} = \frac{k * \lambda}{B * \cos(\theta)}; N_c = \frac{L_{002}}{d_{002}}$$

Donde: λ = 0,15404 nm, θ es el ángulo de difracción del plano 002, k = 0,9 (factor de forma), B es el ancho a la mitad de la altura de la correspondiente señal en radianes; d<sub>002</sub> es la distancia interlaminar en nanómetros; L<sub>002</sub> es la altura de las láminas en nanómetros; N<sub>c</sub> es la cantidad de láminas (Contreras Toloza, 2020).

**Tabla 8.**

*Señales de difracción de rayos X para las estructuras de interés.*

<b>Material</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>Índices de Miller</b>
<b>Óxido de grafeno</b>	9.9	002
<b>Magnetita</b>	18.36, 30.15, 35.56, 37.17, 43.17, 53.59, 57.11, y 62.70	111, 220, 311, 222, 400, 422, 511 y 440
<b>Wurtzita</b>	31, 34, 36, 48, 56, 63, 66, 68 y 69	100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112 y 201

*Nota:* Tomado de Contreras Toloza (2020) y Gómez (2019)

#### ***2.4.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)***

La espectroscopía XPS, es una técnica que permite obtener información acerca de la composición elemental de un material en su superficie. Materiales como el óxido de grafeno presentan señales intensas en las posiciones 284.5 y 532 eV, las cuales corresponden a las emisiones del Carbono-1s y Oxígeno-1s, respectivamente. Por su parte, el óxido de zinc típicamente muestra dos picos intensos en la señal de 1022 y 1044 eV, correspondiente al  $Zn2p_{3/2}$  y  $Zn2p_{1/2}$ , respectivamente. Por su parte, la magnetita exhibe principalmente dos picos (711 y 725 eV), debido al metal hierro en la región Fe2p (Gómez, 2019) (Contreras Toloza, 2020).

#### ***2.4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)***

La microscopía electrónica de barrido, SEM, es una técnica que permite evaluar la superficie sólida de un material, arrojando información sobre su topología y composición. Para ello, produce una imagen gracias a un barrido de electrones generado por un haz de energía focalizada (Gómez, 2012).

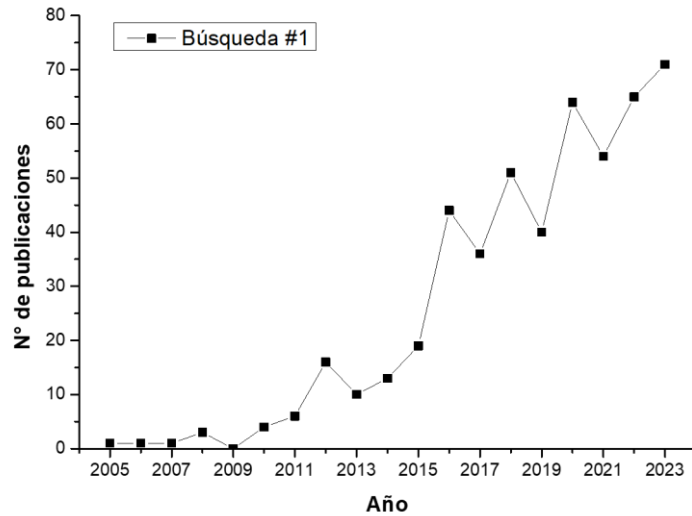
### **2.5. Antecedentes**

#### ***2.5.1. Análisis bibliométrico***

Empleando la herramienta Scopus, se puede observar que el interés en aplicar nanotecnología a los lodos de perforación ha sido creciente desde el año 2005 (figura 9). En total, al 2023, se publicaron 527 artículos cuyo título incluyen la palabra “nano” o relacionadas y las palabras “drilling fluid(s)”.

**Figura 9.**

*Número de artículos publicados al año relacionados a nanotecnología y fluidos de perforación.*



*Nota.* Búsqueda realizada empleando la herramienta Scopus y la matriz de búsqueda “TITLE ((nano\*) AND (drilling AND fluid OR drilling AND fluids))”.

Por otro lado, si dentro de esa búsqueda se agrega la palabra “Graphene”, el resultado se reduce a 25 artículos, para el caso del “ZnO” correspondería a 7 y para el “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>” a 10, como se observa en la Tabla 9.

**Tabla 9.**

*Matrices de búsqueda empleadas en la herramienta Scopus y su respectivo número de artículos encontrados.*

Búsqueda #	Matriz de búsqueda	Resultados
0	TITLE ((nano*))	1'641,685
1	TITLE ((nano*) AND (drilling AND fluid OR drilling AND fluids))	527
2	TITLE ((nano*) AND (drilling AND fluid OR drilling AND fluids) AND (graphene OR go))	25

3	TITLE ((nano*) AND (drilling AND fluid OR drilling AND fluids) AND (zno))	7
4	TITLE ((nano*) AND (drilling AND fluid OR drilling AND fluids) AND (fe3o4 OR magnetite))	10

No obstante, a pesar del interés creciente en la implementación y estudio de la nanotecnología en lodos de perforación, si se hace una comparación con respecto a las publicaciones totales relacionadas con nanotecnología (1'641,685), es claro que, en la perforación, la nanotecnología es aún un área de escasa investigación y por desarrollar.

### ***2.5.2. Lodos de perforación con óxido de grafeno***

En 2012, una de las primeras contribuciones en la materia fue aportada por Kosynkin et al., quienes demostraron que el óxido de grafeno es un controlador efectivo del filtrado en lodos base agua, superando una formulación estándar de bentonita y PolyPAC UL, ya que obtuvieron una menor tasa de filtrado y una torta sustancialmente más delgada. En 2014, Xuan et al., estudiaron el efecto de este nanomaterial sobre las propiedades reológicas del agua y un lodo de bentonita. Determinaron que, al aumentar la concentración de óxido de grafeno, la viscosidad plástica solo en dispersión acuosa incrementaba de 0.8 cP (agua + 0.2% OG) hasta 3.2 cP (agua + 0.6% OG); en cambio el yield point, y el esfuerzo de gel no se veían modificados significativamente, con lo cual se demostraría que no hay interacción entre estas nanopartículas (al menos a este rango de concentraciones) que formen una estructura reticular, como la de las arcillas. Sin embargo, en presencia de bentonita, no solo aumentó nuevamente la viscosidad plástica, pasando de 9.6 cP (bentonita + 0.2% OG) a 19.8cP (bentonita + 0.6% OG), sino que también lo hicieron el yielp point, que aumentó de 8.8 a 14.8 Pa, así como los esfuerzos de gel, con lo cual se demuestra una interacción arcilla-OG, debido a una atracción electrostática entre sus superficies. Por otro lado, este estudio también encontró una reducción dramática del

volumen filtrado, el cual pasó de 137 mL para la suspensión acuosa con concentración de 0.2% a 14.7 mL empleando el triple de OG. Con lo anterior, se evidencia el pobre desempeño que puede tener el OG por debajo de cierta concentración. Por otro lado, en este estudio, se también se comparó el filtrado del lodo de bentonita con diferentes aditivos (PAC, SPNH,  $\text{CaCO}_3$  y OG) y se consiguió el menor volumen de filtrado con el nanomaterial en cuestión (7 mL). Finalmente, también encontraron que el material era termoestable alrededor de los  $150^\circ\text{C}$ , ya que a partir de esa temperatura incrementaba sustancialmente el volumen filtrado.

El óxido de grafeno no solo puede llegar a ser un controlador de filtrado y un viscosificante adecuado, sino que también puede mejorar la lubricación. En este aspecto, la compañía de fluidos de perforación Scomi, desarrolló un lubricante mejorado con grafeno el cual es biodegradable, estable hasta los  $300^\circ\text{C}$  y apropiado para lodos salinos de aproximadamente 140.000 ppm en contenido de  $\text{Cl}^-$ . Así quedó evidenciado en el artículo “Nano Graphene Application Improving Drilling Fluids Performance” de Taha & Lee (2015), en donde describen su desempeño en el laboratorio y su posterior aplicación en campo. En resumen, todas las pruebas de laboratorio indicaron que debido al producto se consigue una mayor reducción en el torque, se mejoran las propiedades reológicas y de filtrado del lodo, se reduce la dispersión y el hinchamiento de arcillas y también se reduce el daño a formación por invasión del lodo. Posteriormente, el producto fue probado en un pozo HPHT ( $176^\circ\text{C}$ ), en donde se logró aumentar la tasa de penetración (ROP) en un 125%, reducir el torque en un 20% y mejorar la vida útil de la broca en más de un 75%, entre otros beneficios; con lo cual se redujeron los tiempos y costos del operador, gracias a la mejora en el rendimiento de perforación y la mayor vida útil de las brocas.

Adicionalmente, otros autores como Aftab et al. (2016), Ridha et al. (2018), Kusriani et al. (2018), Mohideen et al. (2019), Ibrahim et al. (2019), Aramendiz & Imqam (2019), Sabbaghi & Rezvani (2020), Kusriani et al. (2020), Medhi et al. (2021) y Betiha et al. (2021) han documentado

los beneficios de emplear óxido de grafeno dentro de diferentes sistemas de fluidos de perforación base agua. En general, los resultados encontrados concluyen que este material permite disminuir el volumen de filtrado debido a su geometría de nanoláminas, las cuales se apilan en los espacios porosos reduciendo la permeabilidad de la torta; además puede modificar las propiedades reológicas del lodo mejorando viscosidad plástica, viscosidad aparente, esfuerzo cedente y esfuerzo de geles.

### ***2.5.3. Lodos de perforación con nano-óxido de zinc***

El uso de nanopartículas de ZnO ha sido reportado por diversos investigadores como Danish & Abdo (2012), William et al. (2014), Ponmani et al. (2016), Aftab et al. (2016), Salehi et al. (2017), Perween et al. (2018), Dehtaradon et al. (2019), Aftab et al. (2020), Ghayedi & Khosravi (2020) y Medhi et al. (2021).

En el primero de ellos, Danish & Abdo (2012) presentan una iniciativa para recubrir bentonita y atapulguita con nanopartículas de ZnO para mantener una suspensión coloidal más estable con resultados positivos. Posteriormente, William et al. (2014) estudiaron este nanomaterial en concentraciones de hasta 0.5%, preparado en solución acuosa de goma xantana. Se encontró que una mayor concentración del nanomaterial incrementó las conductividades térmica y eléctrica del fluido de perforación, alcanzando un aumento de hasta un 34 y 37%, respectivamente, en comparación con el lodo base. Una mejor conductividad térmica le permite al lodo enfriarse más rápidamente en su ascenso a superficie y previene la degradación térmica de sus propiedades reológicas. También se analizaron las propiedades reológicas a diferentes condiciones de presión (0.1 y 10 MPa) y temperatura (25, 70, 90 y 110°C), demostrando que los nanomateriales juegan un rol significativo en estabilizar la viscosidad a altas temperaturas. Adicionalmente, el modelo Herschel Bulkley fue el que mejor se ajustó a los resultados.

En el 2016, Ponmani et al. continuaron estudiando el uso de ZnO pero de diferentes tamaños: nanométrico (<50 nm) y micrométrico (<5  $\mu\text{m}$ ), y suspendidos sobre 3 fluidos (goma xantana, polietilenglicol - PEG y polivinilpirrolidona - PVP). Además de comprobar que un aumento en la concentración de ZnO (tanto nano como micrométrico) aumentaba las conductividades, también se encontró que el menor volumen filtrado y espesor de torta se obtuvo con la mayor cantidad de NPs de ZnO en PVP, con el cual, también se obtuvo el mayor aumento en la conductividad eléctrica (69.23%) y térmica (40.62%).

Por otro lado, Salehi et al. (2017), estudiaron por primera vez la aplicación de nano-ZnO para la remoción de  $\text{H}_2\text{S}$  del lodo de perforación, encontrando que con 0.67% (1g/150ml) de ZnO la presencia de 800ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  en el lodo disminuyó un 84.75% (menos de 150 ppm), mientras que con un composito de ZnO/TiO<sub>2</sub>, la remoción de  $\text{H}_2\text{S}$  fue de un 99.75% (menos de 5 ppm).

Más adelante, Dejtardon et al. (2019), también estudiaron la aplicación de nanopartículas (50nm) de ZnO (desde 0.1 hasta 1%) sobre las propiedades reológicas de un lodo a diferentes temperaturas (25, 50 y 80°C), así como el filtrado a alta presión y temperatura (500psi y 100°C). Los lodos con nanopartículas de ZnO lograron disminuir el filtrado en un 18.6% y el espesor de la torta de lodo en un 24.6%, aplicando 0.8% de los mismos. Adicionalmente, las propiedades reológicas, en general, fueron inferiores en comparación al lodo base. No obstante, se observó que la diferencia era menor cuando incrementaba la concentración y la temperatura. Finalmente, se analizó la torta de lodo mediante SEM determinando que las tortas eran más gruesas debido a un taponamiento deficiente.

Más recientemente, Ghayedi & Khosravi (2020), sintetizaron un nanocomposito de óxido de grafeno y óxido de zinc (GO/ZnO) con el cual se logró un aumento deseable de las propiedades reológicas, disminuir significativamente el volumen filtrado (hasta un 57%) y la remoción completa del  $\text{H}_2\text{S}$  en 15 minutos. En ese mismo año, Aftab et al. (2020), hicieron una

síntesis verde de un composito con surfactante no iónico Tween 80 y nano-ZnO (Tween 80/ZnO). El lodo con este nanocomposito logró aumentar en un 12% la viscosidad plástica, 71% el yield point, 54% el esfuerzo de gel y 7% la lubricidad. Por otra parte, el volumen filtrado disminuyó hasta un 17 y 30% a condiciones API y HPHT (500 psi y 250°F), respectivamente.

#### ***2.5.4. Lodos de perforación con nano-magnetita.***

Como se ha mencionado, las nanopartículas de magnetita se caracterizan por sus propiedades superparamagnéticas, es por esta razón que Wu et al. (2016) investigó el uso de un polímero de ácido poliacrílico (PAA) mejorado con nanopartículas de magnetita. Este compuesto ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}$ ) fue estable en soluciones salinas menores a 5% de NaCl, y tenían una excelente respuesta a un campo magnético, con la cual podrían movilizarse a una zona específica de la formación o ser retiradas fácilmente en superficie para su reutilización. Por otro lado, se realizaron pruebas de filtrado a temperatura ambiente y a 80°C, logrando reducir el volumen hasta en un 82.7% y 87.3%, respectivamente, empleando un 2.4% del material.

Por su parte, Vryzas et al. (2016) investigó la incorporación de este nanomaterial en un fluido de perforación preparado con bentonita. En su estudio encontraron que la presencia de 0.5% de nanomaterial incrementaba el esfuerzo cedente a diferentes condiciones de temperatura (25-70°C), adicionalmente, el filtrado LPLT se redujo en hasta un 25.7%, aunque el espesor de la torta creció un 5.5%; así mismo, en condiciones HPHT (300 psi & 250°F) el filtrado se redujo en hasta un 40% en comparación al fluido base. En un estudio posterior, realizado en 2017, Vryzas et al. realizaron curvas reológicas del lodo en presencia de un campo magnético perpendicular al flujo. Encontraron que, al aumentar la densidad de flujo magnético, se incrementaba significativamente el esfuerzo cedente y se conseguía una mayor viscosidad, pero con un comportamiento reológico más newtoniano. Del mismo modo, se analizó la reversibilidad de las

propiedades reológicas cuando se retiraba el campo magnético y se encontró que, a la mayor concentración de nanomaterial, la reología no se restauraba completamente.

En otro estudio, Rezaei et al. (2020), determinaron la aplicabilidad de las nanopartículas de magnetita en un lodo de bentonita con presencia de sales de NaCl, CaCl<sub>2</sub> y MgCl<sub>2</sub>. Encontraron que la presencia de los iones Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> desbalancea el equilibrio de las cargas de bentonita, favoreciendo su floculación, por lo cual, los cationes divalentes fueron los que más disminuyeron el esfuerzo de corte. Sin embargo, gracias a la presencia de nanopartículas de magnetita, se logró contrarrestar este efecto de manera que los lodos salados tuvieran propiedades reológicas cercanas o incluso superiores a las del lodo base. Así mismo, la presencia de sales afectó drásticamente el volumen filtrado, pasando de 13.5 mL sin sales a 26.8, 68.0 y 66.0 mL con NaCl, CaCl<sub>2</sub> y MgCl<sub>2</sub>, respectivamente. Cabe resaltar que, al incluir el nanomaterial solo en el lodo base, se aumentó el volumen filtrado y el espesor de la torta, debido a una floculación localizada de las láminas de bentonita. No obstante, la presencia de los nanomateriales en los lodos salados ayudó a reducir el filtrado, pero no lo suficiente como para contrarrestar el efecto negativo de las sales.

Otro estudio destacable, es el de Kamali et al. (2021), quienes sintetizaron un nanocomposito de carboximetil celulosa (CMC) junto con magnetita, en diferentes relaciones, para estudiar sus propiedades de filtrado y reológicas en lodos con y sin sal. Para ello, adicionaron bentonita al respectivo fluido base y luego las diferentes concentraciones de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CMC. Se determinó que bajo condiciones óptimas de concentración (0.57%) y relación magnetita-CMC (1:3), el nanocomposito conseguía una viscosidad y filtrado mejores en comparación al adicionar CMC puro, tanto en el lodo con sal como sin sal. Es decir, se logró pasar de 35 y 37.5 mL con el fluido base sin sal y con sal, respectivamente, a 6.8 y 8.5 mL

empleando el nanocomposito; lo cual fue incluso mejor que el CMC puro, el cual obtuvo un filtrado de 7.5 y 9.5 mL a las mismas condiciones de salinidad y concentración.

### 3. Metodología

#### 3.1. Diseño del lodo de perforación

Con el propósito de evaluar el efecto que pueden tener los nanomateriales sobre las propiedades de filtrado del lodo, se diseñó la siguiente metodología para el diseño del fluido de perforación tipo drill-in empleado en este estudio: 1. Selección y análisis de un campo colombiano, 2. Screening de lodos de perforación empleados y selección de los componentes base del lodo de perforación, 3. Identificación de la densidad empleada para perforar la zona de interés y cálculo de la concentración de densificante, 4. Identificación del diámetro poral de la zona de interés y cálculo de la distribución del tamaño de agente puenteante,.

Con base en lo anterior, el campo seleccionado como base de este estudio fue el Campo Castilla, el cual presenta el problema de pérdidas severas de circulación principalmente en las unidades productoras K1 y K2 de la formación Guadalupe.

A continuación, se describen algunos de los lodos que se encontraron en el screening.

**Tabla 10.**

*Screening de lodos de perforación tipo drill-in estudiados en Colombia*

Producto	Concentración, Lbs/bbleq	Autores
Goma xántica;	1;	(Chaparro & Villamil, 2017)
Almidón modifíco;	9.5;	
Celulosa polianiónica de baja viscosidad;	1;	
Inhibidor de arcillas;	2.5;	

Lubricante y reductor de torque de origen vegetal;	2.5;	
Carbonato de calcio DF25;	10;	
Carbonato de calcio DF50;	10;	
Soda caustica.	pH: 9.2	
Barazan D Plus;	1.5;	
Filterchek;	10.0;	
Pac L;	0.5;	
Pac R;	0.5;	
Clay Seal Plus;	4.0;	
Baracarb DF 5;	12.0;	
Baracarf DF 25;	8.0;	
Barolube Gold Seal;	6.0;	
Glutaraldehído;	0.5;	
Soda caustica;	pH: 9.0	

(Castro, 2012)

**Formulación de la compañía A**

Goma xantana;	2.3;	
Almidón de alta temperatura;	3.0;	
PAC LV;	2.0;	
Mejorador de ROP;	1%	
Controlador de filtrado;	1.0;	
Carbonato M200;	16.0;	
Carbonato M325;	25.0;	
Carbonato M1200;	5.0;	
Carbonato M40-100;	5.0;	
Soda caustica	pH: 9.6	

(Ramírez, 2021)

**Formulación de la compañía B**

Soda caustica;	0.15;	
Bactericida;	0.15;	
Goma Welan;	1.5;	
Almidón;	8.0;	
PAC;	1.0;	

Inhibidor de arcillas;	3.0;
Lubricante;	6.0;
Carbonato M600;	14.0;
Carbonato M325;	6.0;
Carbonato M40-100	5.0
<b>Formulación de la compañía C</b>	
Soda caustica;	pH: 9.5;
Bactericida;	1.5;
Goma xantana;	2.0;
Controlador de filtrado;	10.0;
PAC LV;	1.0;
Carbonato M600;	4.0;
Carbonato M325;	4.0;
Carbonato M200;	10.0;
Carbonato M40-100	2.0;
Almidón;	5.0;
Lurbicante	2%

En la tabla 10 se puede observar que la composición de estos lodos se basa en el uso de viscosificantes (principalmente la goma xantana), en cuanto al control del filtrado, los lodos de este campo emplean diversas combinaciones de PAC-L, PAC-R, filtercheck y/o almidones, así como un agente densificante y puenteante, que es el carbonato de calcio cuyas mallas van desde la 1200, siendo la más fina, hasta la 40-100; adicionalmente, emplean otros aditivos como inhibidores de arcilla, controladores de pH y bactericidas, entre otros.

Por otro lado, como se documentó en el marco teórico, las formaciones productoras se perforan empleando una densidad máxima de 9.0 ppg. Con esta información es posible calcular la concentración del agente densificante.

$$CaCO_3 = 945 * \frac{Wf - Wi}{22.5 - Wf}$$

$$CaCO_3 = 945 * \frac{9.0 - 8.34}{22.5 - 9.0} = 46.2 \frac{Lb}{bbl}$$

Con la anterior concentración de sólidos, se calcula el aumento de volumen, como sigue:

$$V_{adicional} = \frac{CaCO_3}{945} * 350 = \frac{46.2}{945} * 350 \cong 17.11 \text{ bbl}$$

Además, según un estudio hecho por Castro (2012), empleando 4 plugs de la formación Guadalupe K2, el radio de garganta moda se determinó en 41 micrones, con lo cual es posible realizar un cálculo de distribución de tamaño de agentes puenteantes óptimo con base en la teoría de Abrams, la cual indica que el material puenteante debe contener partículas de un diámetro igual o mayor a un tercio del tamaño de poro medio a una concentración de por lo menos el 5% de los sólidos del lodo.

$$D_{50} \geq \frac{1}{3} \phi_{poro}$$

$$\phi_{poro} = 41 \text{ micras} \rightarrow D_{50} \geq 13.7 \text{ micras}$$

Con base en lo anterior y para propósitos del estudio, se decide trabajar con un lodo que contenga 46 ppb<sup>2</sup> de carbonato de calcio, en la siguiente distribución, 20ppb M600, 20ppb M325 y 6ppb M200; así como 1.5ppb de goma xantana como agente viscosificante y celulosa polianiónica de bajo peso molecular (PAC-L) como controlador de filtrado en dos diferentes concentraciones (1.5 y 3.0ppb). Se elimina el uso de agentes controladores de pH y bactericidas puesto que no se estudian efectos de degradación del fluido con el tiempo. El lodo se prepara

---

<sup>2</sup> ppb corresponde a las siglas de *pounds per barrel* (libras por barril), las cuales son unidades de campo que en laboratorio corresponde directamente a 1 gramo de soluto por 350 mililitros de solvente.

inmediatamente antes de realizar las pruebas de interés y se emplea agua libre de iones (agua tipo 1), con lo cual se garantiza el estudio controlado de variables.

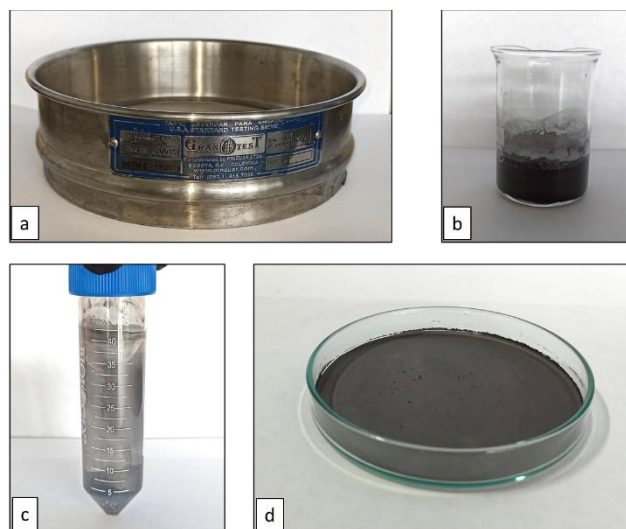
### 3.2. Síntesis de nanomateriales

#### 3.2.1. *Nanohojas de óxido de grafeno*

El grafito empleado para la preparación del óxido de grafeno fue tamizado mediante una malla de 400 mesh con el fin de tener hojuelas de un tamaño menor a 38 micras (figura 10.a). Luego, estas microhojuelas pasaron por un proceso de exfoliación, en el cual se mezcló, mediante agitación magnética, 1 gramo de grafito, 25 ml de ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) y 25 ml de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (figura 10.b), según el procedimiento descrito por Geng et al., (2009). Posteriormente, la mezcla pasó por un baño de ultrasonido durante 2 horas. Para eliminar el exceso de ácido, los cristales de grafito son separados mediante centrifugación y lavados con suficiente agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro (figura 10.c). Finalmente, el material húmedo pasó a un horno a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  hasta que quedó completamente seco (figura 10.d).

#### Figura 10.

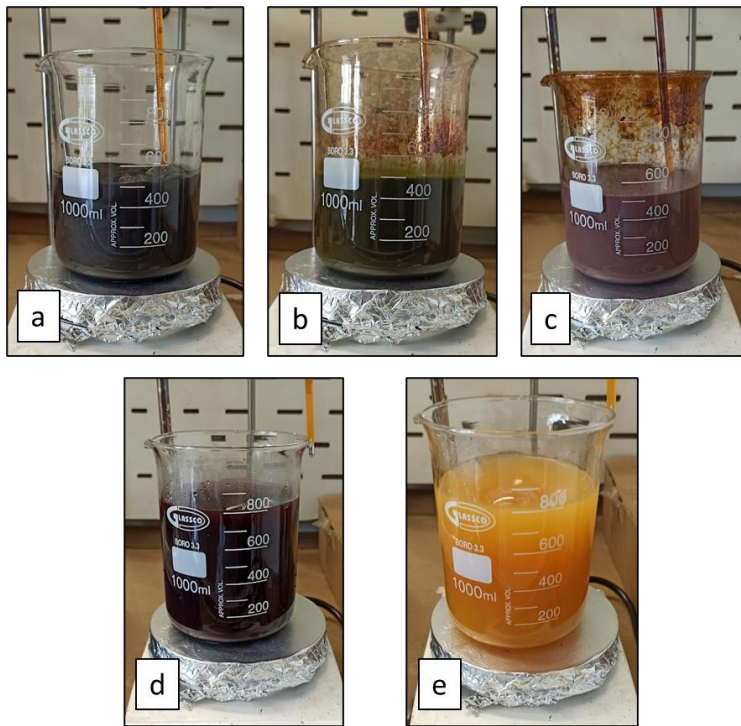
*Exfoliación de cristales de grafito.*



La ruta de síntesis empleada para el óxido de grafeno fue una variante mejorada del método de Hummers, descrita por Tour et al., (2010), la cual emplea una relación 9:1 de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  (120:13.3 ml por cada gramo de grafito exfoliado). La temperatura de la mezcla se ajusta a  $50^\circ\text{C}$  y se mantiene en agitación constante (figura 11.a). Posteriormente, se añaden 6 g de  $\text{KMnO}_4$  por cada gramo de grafito exfoliado (figura 11.b). La adición debe ser lenta para evitar el calentamiento y la ignición de la reacción (la temperatura no debe superar los  $55^\circ\text{C}$ ). La reacción se mantuvo en las condiciones anteriores durante 24 horas, contadas a partir de la adición del  $\text{KMnO}_4$  (figura 11.c), para luego pasar a un recipiente de mayor tamaño que contenía 300 ml de agua fría ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) (figura 11.d). Para reducir el agente oxidante residual, se adicionó  $\text{H}_2\text{O}_2$  gota a gota bajo agitación hasta que el crudo de la reacción cambió de coloración y dejó de efervescer, lo cual indica la reducción de las especies oxidantes remanentes (figura 11.e).

**Figura 11.**

*Etapas de la síntesis de óxido de grafeno*



*Nota.* Las imágenes fueron obtenidas durante diferentes etapas de la síntesis del óxido de grafeno. a) mezclado inicial, b) adición del agente oxidante fuerte, c) final de la reacción, d) hidrólisis, e) reducción de especies oxidantes.

La suspensión acuosa que contiene el óxido de grafeno se dejó decantar durante un día, con el fin de remover fácilmente el líquido sobrenadante. Posteriormente, se realizan múltiples centrifugaciones y lavados empleando agua desionizada hasta obtener lecturas constantes de pH.

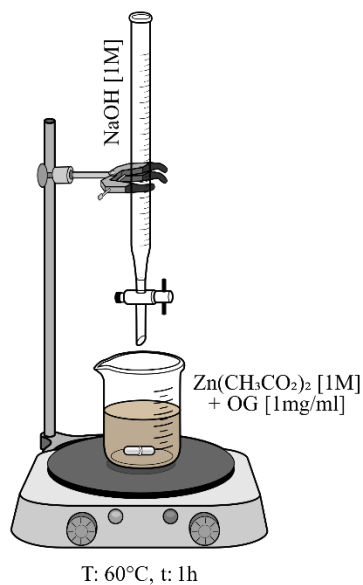
Después del proceso de centrifugación, el material purificado se transfirió a un recipiente y se adicionó agua desionizada hasta completar 250 ml; luego se sonicó empleando un procesador de ultrasonido (20 kHz, 40% amplitud, pulsaciones 1s:1s) durante 90 minutos, con lo cual se da la conversión del óxido de grafeno a óxido de grafeno al haber una separación completa de las capas gracias a la energía transferida.

### 3.2.2. *Compositos de óxido de grafeno y óxido de zinc*

La funcionalización de nanopartículas de óxido de zinc en nanohojas de óxido de grafeno, se llevó a cabo a través de un proceso de sol-gel que consistió en la mezcla de una solución 0.1M de acetato de zinc dihidratado ( $\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) junto con una suspensión de OG (1 mg/ml), a la cual se le ajusta el pH a 6.5 con hidróxido de sodio (NaOH). Luego se realiza un incremento rápido del pH, es decir, en 5 minutos, el pH de la mezcla se incrementa a 12. Esto ocasiona la formación de un gel justo antes de llegar al pH deseado y su posterior rompimiento y cambio de coloración cuando el pH es el final. Posteriormente, se ajusta la temperatura de mezcla a  $60^\circ\text{C}$  y se mantiene en agitación durante 1 hora. Una vez detenida la reacción, se procede a centrifugar y lavar el material obtenido con agua desionizada hasta obtener un pH neutro en las aguas de lavado. Finalmente, el material lavado es liofilizado.

#### **Figura 12.**

*Esquema del montaje experimental de la síntesis de óxido de grafeno funcionalizado con óxido de zinc.*

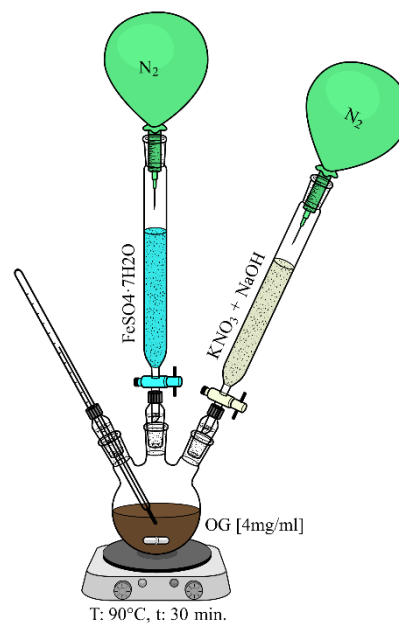


### 3.2.3. *Compositos de óxido de grafeno y magnetita*

La síntesis del nanocomposito de óxido de grafeno con magnetita consiste en la oxidación parcial de  $\text{Fe}^{+2}$  en presencia de óxido de grafeno. Para ello, se adicionan 200 mL de dispersión acuosa de OG (4 mg/ml) y se calienta a  $90^\circ\text{C}$  bajo agitación magnética en un sistema de atmósfera inerte, empleando nitrógeno. Posteriormente, se añaden 25 ml de solución de sulfato de hierro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), en relación másica 10.8:1 con el OG. Luego, se agregan gota a gota, 25 mL de solución de hidróxido de sodio y nitrato de potasio (0.698 y 3.456 g, respectivamente). La reacción se mantiene en las mismas condiciones de agitación y temperatura por 30 minutos. Después, el material se purifica mediante centrifugación y lavados con etanol hasta obtener pH neutro. Finalmente, el material se dispersa en agua y se liofiliza.

#### **Figura 13.**

*Esquema del montaje experimental de la síntesis de óxido de grafeno decorado con magnetita.*



### 3.3. Preparación de nanosuspensiones

Se prepararon diferentes nanofluidos en solución acuosa de 2500 ppm de goma xantana, con base en lo descrito por Perween et al. (2018). La metodología de preparación de las nanosuspensiones consistió en la adición del nanocomposito requerido en 25 ml de agua desionizada en un tubo de centrifuga, el cual fue agitado durante 5 minutos empleando un agitador mecánico orbital; posteriormente fue puesto en un baño de ultrasonido, en periodos de 5, 15 y 30 minutos tras la agitación mecánica, ya que en este punto la suspensión se aprecia visualmente homogénea. Al mismo tiempo, se preparó una solución concentrada (8750 ppm) de goma xantana empleando agitación magnética y se agregaron 10 ml a la nanosuspensión con el fin de aumentar su viscosidad y darle una mayor capacidad de suspensión en el tiempo. Nuevamente, el nanofluido fue puesto en un baño de ultrasonido por periodos de 5, 15 y 30 minutos tras 5 minutos de agitación mecánica orbital.

Para el caso del OG su preparación comprendió la adición del material sólido requerido para cada concentración, junto con 35 ml de agua desionizada. Posteriormente se agitó mecánicamente durante 5 minutos y pasó por sonda de ultrasonido por 1 minuto. Este proceso se repitió entre 3, 4 o 5 veces, dependiendo su concentración.

Como resultado, se obtuvieron nanosuspensiones homogéneas y estables con el nanomaterial requerido para preparar cada lodo de perforación. En la Tabla 11 se aprecian las concentraciones empleadas para los tres nanomateriales sintetizados.

**Tabla 11.**

*Concentraciones de nanofluidos preparados.*

<b>Peso, mg</b>	<b>Concentración en nanofluido, ppm</b>	<b>Concentración efectiva en lodo, ppm</b>
700	20.000	2000

350	10.000	1000
175	5000	500

### 3.4. Preparación del lodo de perforación

Para garantizar una preparación igual de todos los lodos de perforación, primero se miden 273 ml de agua tipo 1, luego se agrega la cantidad requerida de goma xantana, luego se agregan los 35 ml del nanofluido preparado junto con 25 ml de agua tipo 1 que sirven para remover el nanomaterial adherido al tubo de centrifuga. Después, se adicionan 1.5 o 3.0 g de PAC-L (lodos base A<sub>0</sub> y B<sub>0</sub>, respectivamente) y los 46 g de carbonato de calcio, desde la malla más fina hasta la más gruesa.

### 3.5. Pruebas de reología

Las pruebas de reología del lodo se realizaron siguiendo la práctica recomendada 13B-1 del Instituto Americano del Petróleo (API, 2009). El manual recomienda hacer mediciones del esfuerzo cortante a tasa de corte de 600 y 300 rpm para el cálculo de la viscosidad plástica, el esfuerzo cedente (yield point) y la viscosidad aparente. Para una estimación apropiada del modelo reológico se deben medir también los esfuerzos a tasas de 200, 100, 6 y 3 rpm (para una mayor precisión incluir 60 y 30 rpm). Las mediciones deben realizarse de mayor a menor rpm y se sugiere que la temperatura sea lo más cercana al punto de muestreo. Así mismo, recomienda que la prueba se realice a 50 o 65°C para comparaciones de referencia con datos históricos, también menciona que la temperatura de funcionamiento máxima recomendada es de 90 °C. De esta manera, para calentar la muestra se debe agitar el fluido a 600 o 300 rpm para obtener una temperatura uniforme. La norma se basa en el uso de un viscosímetro de medida directa, en donde 1 grado de deflexión equivale a 0.511 Pa o 1.067 lbf/100•ft<sup>2</sup>. En cuanto a la tasa de corte, 1

rpm equivale a  $1.7033 \text{ s}^{-1}$ . Por tanto, para emplear algún otro viscosímetro rotacional se debe considerar la siguiente tabla de conversión:

**Tabla 12.**

*Tabla de conversión de rpm a  $\text{s}^{-1}$ .*

<b>RPM en viscosímetro de lectura directa</b>	<b>Tasa de corte, <math>\gamma</math> (<math>\text{s}^{-1}</math>)</b>
600	1022
300	511
200	341
100	170
60	102
30	51
6	10.2
3	5.11

Teniendo en cuenta lo anterior, las pruebas de reología se realizaron a 25, 50, 65 y  $80^\circ\text{C}$  empleando el equipo Haake Viscotester iQ de ThermoFisher Scientific el cual emplea el software RheoWin™.

### 3.6. Filtrado LPLT

La prueba de filtración estática a baja presión (100 psig) y baja temperatura ( $24^\circ\text{C}$ ) también se realizó con base es la norma API RP 13B-1. Para ello se emplea una filtroprensa que consiste en una celda cilíndrica con área efectiva de filtrado de  $45.8 \pm 0.6 \text{ cm}^2$ , en la cual se inserta un papel filtro Whatman No. 50 de 90 mm cuyo tamaño estimado de poro es de  $2.7 \mu\text{m}$ . Luego de verter el fluido de perforación y de sellar el sistema correctamente, se aplica presión iniciando la prueba. Pasados 30 minutos se reporta el volumen filtrado.

### 3.7. Filtrado HPHT

La prueba de filtrado a alta presión y alta temperatura se realizó en una filtroprensa HPHT modelo 175CT Fann, empleando cartuchos de CO<sub>2</sub> y siguiendo las recomendaciones de la norma API RP 13B-1. Los ensayos fueron realizados a dos condiciones de presión y temperatura. Inicialmente, a 90°F y 300 psig; posteriormente, se elevaron la temperatura a 200°F y la presión a 500 psig (600 psig en el tope y 100 en la base como contrapresión). Lo anterior con el propósito de tener un diseño experimental que permita simular condiciones de alto sobrebalance y temperaturas que se pueden presentar en los pozos del campo de interés (Castilla).

## 4. Análisis de resultados

### 4.1. Caracterización de nanomateriales

#### 4.1.1. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

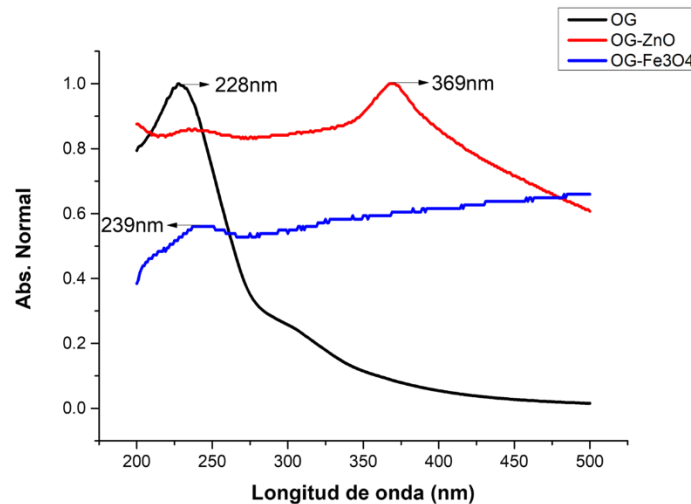
Para la realización de la prueba de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) se empleó el espectrómetro UV2600 (Shimadzu) de doble haz, con un rango espectral desde 200 hasta 500nm. Las dispersiones fueron preparadas en agua desionizada.

Los espectros de absorbancia normalizados, que se observan en la figura 14, evidencian que, el óxido de grafeno presentó un pico en 228 nm atribuido a la transición electrónica desde el orbital enlazante  $\pi$  hacia el orbital antienlazante  $\pi^*$  (transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) que se da principalmente en los enlaces conjugados C-C que se conservan del grafito. Además, se observa un leve hombro cercano a 300 nm correspondiente a las transiciones del orbital no enlazante  $n$  hacia el orbital antienlazante  $\pi^*$  (transición  $n \rightarrow \pi^*$ ) presente en los enlaces C=O (grupo carbonilo) (Gupta et al., 2017). Por su parte el espectro del óxido de grafeno con óxido de zinc presentó un pico de absorbancia en 369 nm y el de óxido de grafeno magnético en 239 nm, los cuales son

característicos de la wurtzita y la magnetita, respectivamente, indicando que hubo un apantallamiento del espectro del óxido de grafeno.

#### Figura 14.

*Espectros UV-Vis de los tres tipos de nanomateriales sintetizados: óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno funcionalizado con óxido de zinc (OG-ZnO) y con magnetita (OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).*



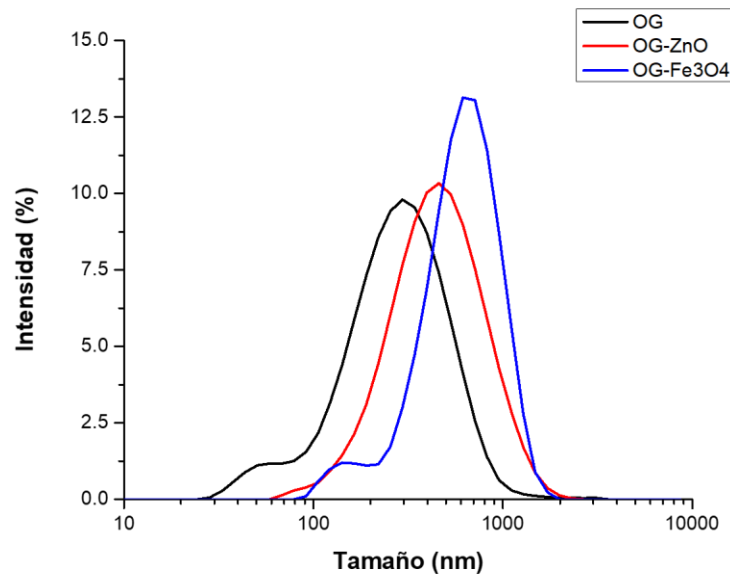
#### 4.1.2. Dispersión dinámica de luz (DLS)

Para evaluar la distribución de tamaño de los nanomateriales en medio acuoso se utilizó un equipo Zetasizer nano SZ90 (Malvern) en el rango de 0,3 a 10.000 nm. En la figura 15 se puede observar una distribución de diámetros hidrodinámicos que van desde los 30 nm hasta un par de micras de longitud debido a la morfología laminar del óxido de grafeno. Para el caso específico del óxido de grafeno puro, este presenta un tamaño promedio de 220 nm con un máximo de intensidad en 300 nm y un índice de polidispersión de 0,297, es decir, la distribución es moderada. Por otro lado, se evidencia un aumento en la distribución de tamaños en el caso de los nanocompositos debido a aglomeraciones causadas por la funcionalización con los óxidos metálicos en la superficie del óxido de grafeno. De esta manera, el OG-ZnO posee un diámetro promedio de 400 nm, con pico de intensidad en 460 nm y polidispersión de 0,255 (moderada). En

cuanto al OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> el diámetro promedio es de 620 nm, pico en 660 nm y polidispersión moderada de 0,433.

### Figura 15.

*Distribución de tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de luz.*



#### 4.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

La prueba de difracción de rayos x se realizó en un difractómetro de polvo D8 Advance (Bruker) con una fuente de radiación CuK $\alpha$ . El registro de datos se realizó en el rango  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $70^\circ$ , con tiempos de pasos de 0,6 segundos y pasos de  $0,02035^\circ$  ( $2\theta$ ). Tiempo de duración media de 35 minutos.

El difractograma obtenido de la muestra de óxido de grafeno permitió observar su pico característico en la señal  $2\theta = 9,2^\circ$  correspondiente al índice de Miller 002 (figura 16). Empleando las ecuaciones de Bragg y Scherrer se encontró que la distancia interlaminar ( $d_{002}$ ) fue de 0.96 nm, mientras que la altura promedio de las capas apiladas ( $L_{002}$ ) fue de 5,8 nm; de esta manera, el número de láminas ( $N_c$ ), fue de 6, como se resume en la tabla 13.

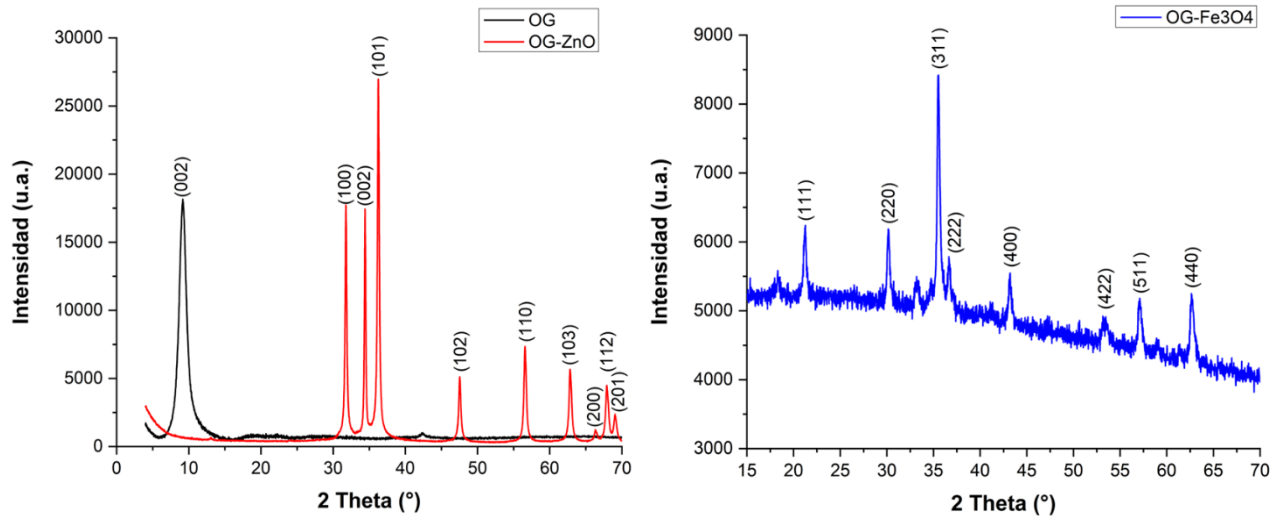
Por otro lado, los difractogramas de los nanocompositos permitieron la identificación de los cristales de wurtzita y magnetita, así como el cálculo de su respectivo tamaño de cristalito ( $D$ ) mediante la ecuación de Bragg. En el caso del OG-ZnO se presentaron señales en las posiciones  $31,76$ ,  $34,36$ ,  $36,23$ ,  $47,54$ ,  $56,56$ ,  $62,85$ ,  $66,33$ ,  $67,93$  y  $69,01^\circ$  correspondientes a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) de la wurtzita (Khorsand Zak et al., 2011). Además, se encontró que la wurtzita presenta un tamaño del cristal de  $0,25$  nm.

Por su parte, el OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presentó señales en  $2\theta = 21,26$ ,  $30,19$ ,  $35,54$ ,  $36,63$ ,  $43,19$ ,  $53,27$ ,  $57,09$  y  $62,64$  pertenecientes a los índices de Miller (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) y (440) de la magnetita (Compeán-Jasso et al., 2008). De manera similar, se calculó el tamaño del cristal de magnetita y se obtuvo un valor de  $0,25$  nm.

Adicionalmente, cabe destacar que, para el caso de los dos nanocompositos, hubo una desaparición de la señal del óxido de grafeno debido a la mayor intensidad que presentaron los cristales de wurtzita y magnetita, es decir, hubo un apantallamiento de la señal.

**Figura 16.**

*Difractogramas de nanoláminas de óxido de grafeno (OG) y nanocompositos con óxido de zinc (OG-ZnO) y magnetita (OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).*



**Tabla 13.**

*Información estructural de los nanomateriales sintetizados.*

Material	Reflexión	Señal 2θ (°)	B, rad	<i>d</i> <sub>002</sub> o D, nm	<i>L</i> <sub>002</sub> , nm	<i>N</i> <sub>c</sub>
OG	002	9,2	2,384*10 <sup>-2</sup>	0,96	5,8	6
OG-ZnO	101	36,3	6,095*10 <sup>-3</sup>	0,25		
OG-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	311	35,5	5,633*10 <sup>-3</sup>	0,25		

**4.1.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)**

Las muestras fueron procesadas mediante la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPSACenteno (SPECS, Alemania), la cual posee un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Durante el análisis la presión en la cámara de análisis fue aproximadamente 1×10<sup>-9</sup> Pa. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al Kα monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los

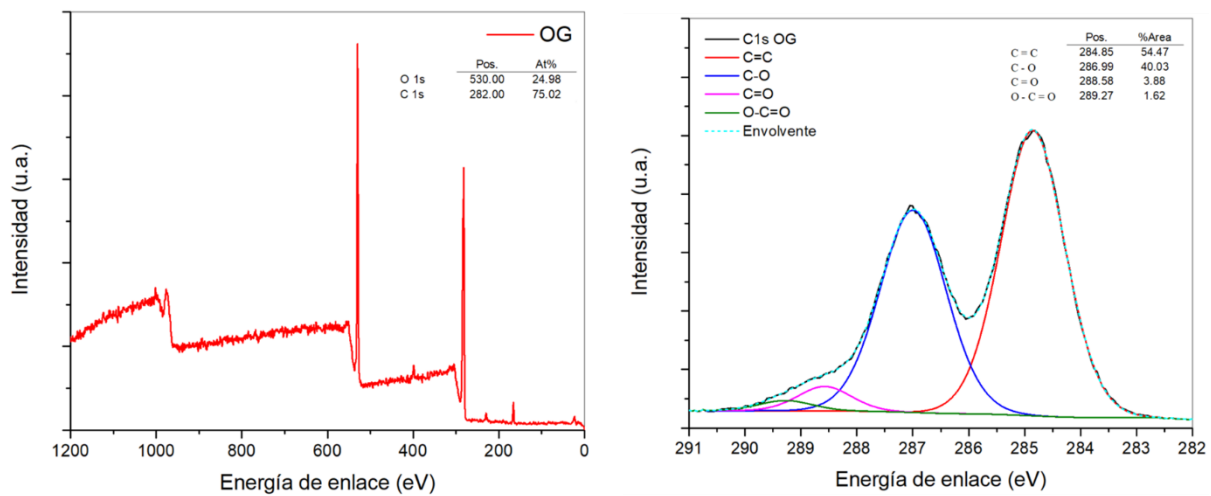
espectros generales y en 15 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado a  $58\mu\text{A}$ - $2,0\text{eV}$ .

Las muestras se montaron sobre cinta conductora de cobre en portamuestras metálicos de acero inoxidable para el análisis y provistos por el fabricante SPECS. Estos portamuestras están conectados eléctricamente al espectrómetro. Al final de cada análisis se grabó de nuevo la región C1s para verificar la evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis.

Empleando el software CasaXPS, se analizaron los resultados encontrando que, el óxido de grafeno presentó picos en las posiciones 530 y 282 eV, los cuales corresponden al oxígeno 1s y al carbono 1s, respectivamente (figura 17). Adicionalmente, se realizó la deconvolución del pico C1s, evidenciando la presencia de grupos funcionales característicos y su abundancia relativa. El enlace covalente carbono-carbono (C=C, 284,85 eV) está presente un 54,47%, por su parte el enlace C-O perteneciente a los grupos hidroxilo y epóxido (286,99 eV) se encuentra en un 40,03%, en cuanto al grupo carbonilo (enlace C=O, 288,58 eV) su abundancia es de tan solo un 3,88% y finalmente, la del ácido carboxílico (O-C=O, 289,27 eV) es de 1,62%.

**Figura 17.**

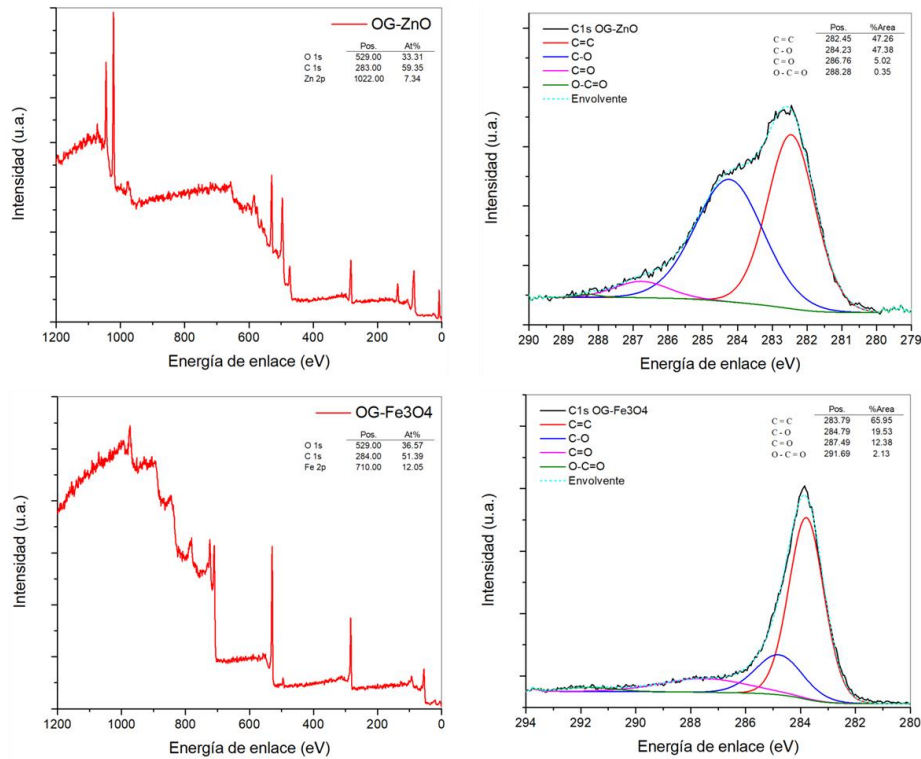
*Espectro XPS y deconvoluciones del pico C1s del óxido de grafeno sintetizado.*



Por su parte, en la figura 18, se aprecia que los nanocompositos presentan una disminución de la relación atómica del carbono y un aumento del oxígeno, con respecto al óxido de grafeno, debido a la presencia de los óxidos metálicos. No obstante, realizando la deconvolución del pico C1s se encontró que disminuyó la presencia de grupos funcionales oxigenados, los cuales se consumen durante la síntesis de los óxidos metálicos y se anclan a la estructura del óxido de grafeno.

**Figura 18.**

*Espectro XPS y deconvoluciones del pico C1s de los nanocompuestos de óxido de grafeno con óxido de zinc (OG-ZnO) y magnetita (OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).*



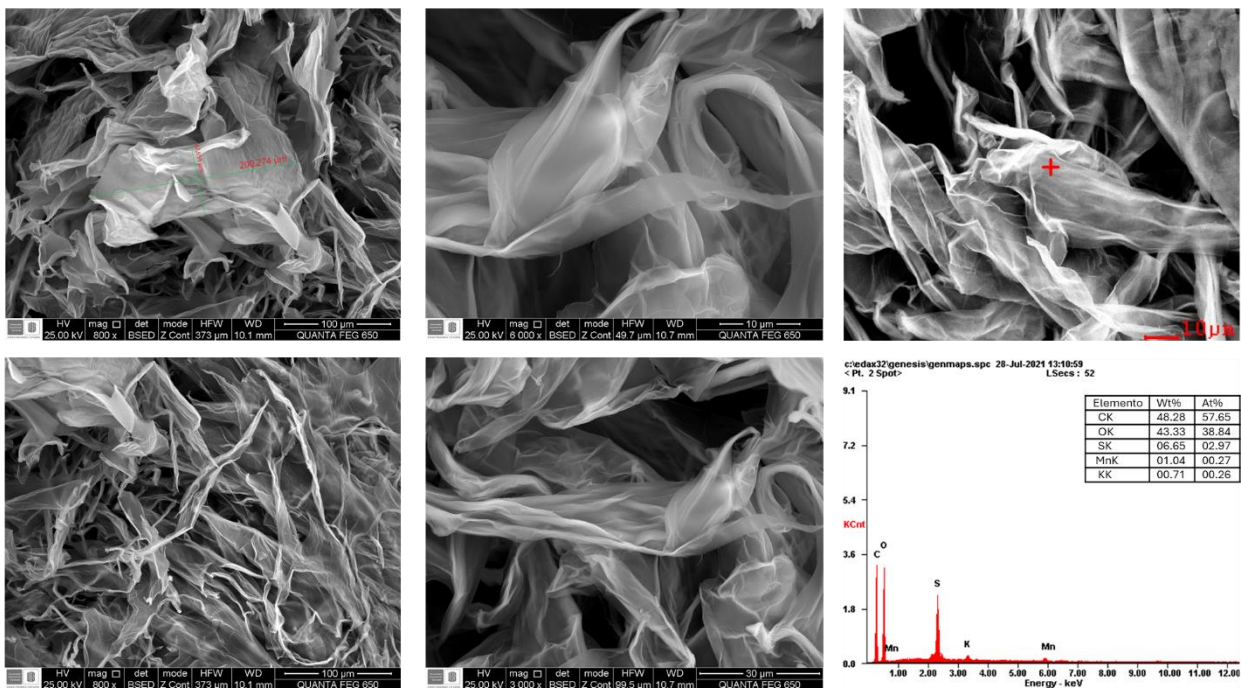
**4.1.5. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDX)**

Empleando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG, se logró visualizar la morfología de los nanomateriales sintetizados y comprender su composición elemental mediante un análisis SEM-EDX. En la figura 19 se observa que el OG presenta una estructura de láminas delgadas y arrugadas que asemejan a un velo de seda que abarca un área de varios  $\mu\text{m}^2$ . Dicha rugosidad es atribuida a las fuerzas electrostáticas que se generan entre los grupos funcionales oxigenados cercanos. Adicionalmente, de acuerdo con el análisis elemental, presenta un 57,65% de átomos de carbono y un 38,84% de oxígeno; el restante 3,51%

corresponde a impurezas provenientes de los compuestos empleados durante la síntesis. Por ejemplo, el azufre encontrado en el ácido sulfúrico, y el manganeso y el potasio del permanganato de potasio.

### Figura 19.

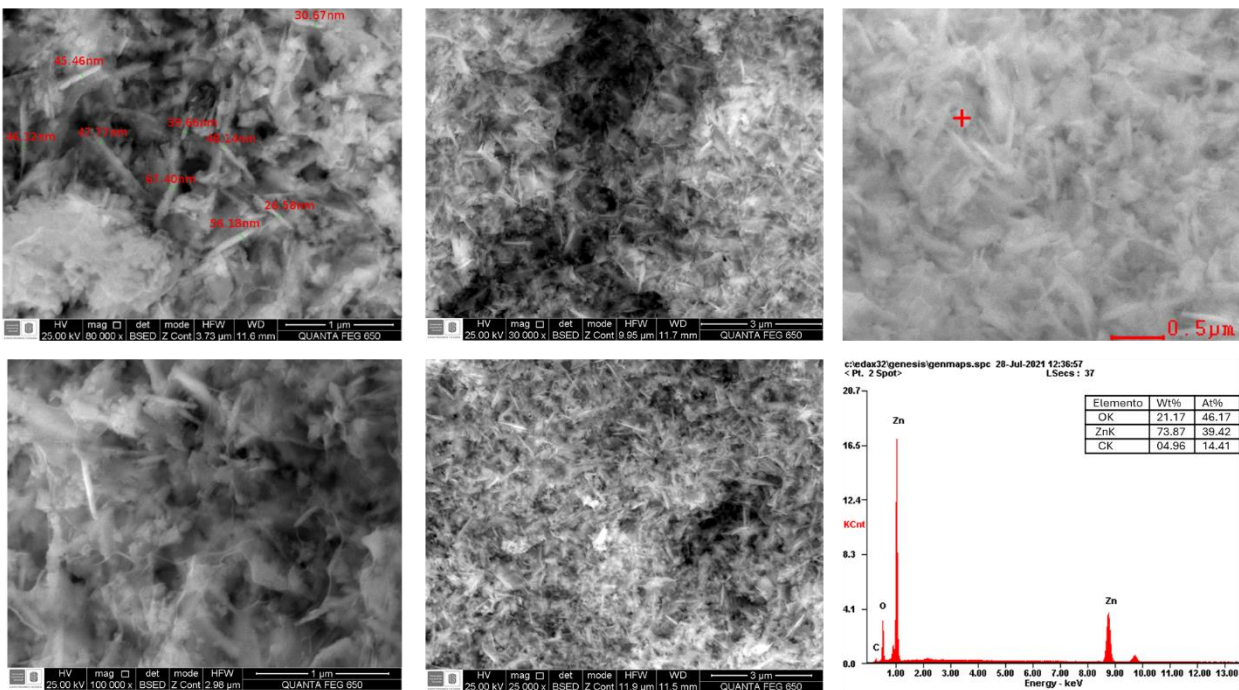
*Micrografías y espectro SEM-EDS del óxido de grafeno sintetizado.*



Por su parte, como se aprecia en la figura 20, el nanocompuesto de óxido de grafeno y óxido de zinc (OG-ZnO) presenta una textura mixta conformada por una matriz de escamas de ZnO con espesores y longitudes alrededor de los 45 nm y 0,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Asimismo, las escamas no exhiben orientación preferencial y se aprecian envueltas por una textura masiva sin estructura definida que corresponde al óxido de grafeno.

**Figura 20.**

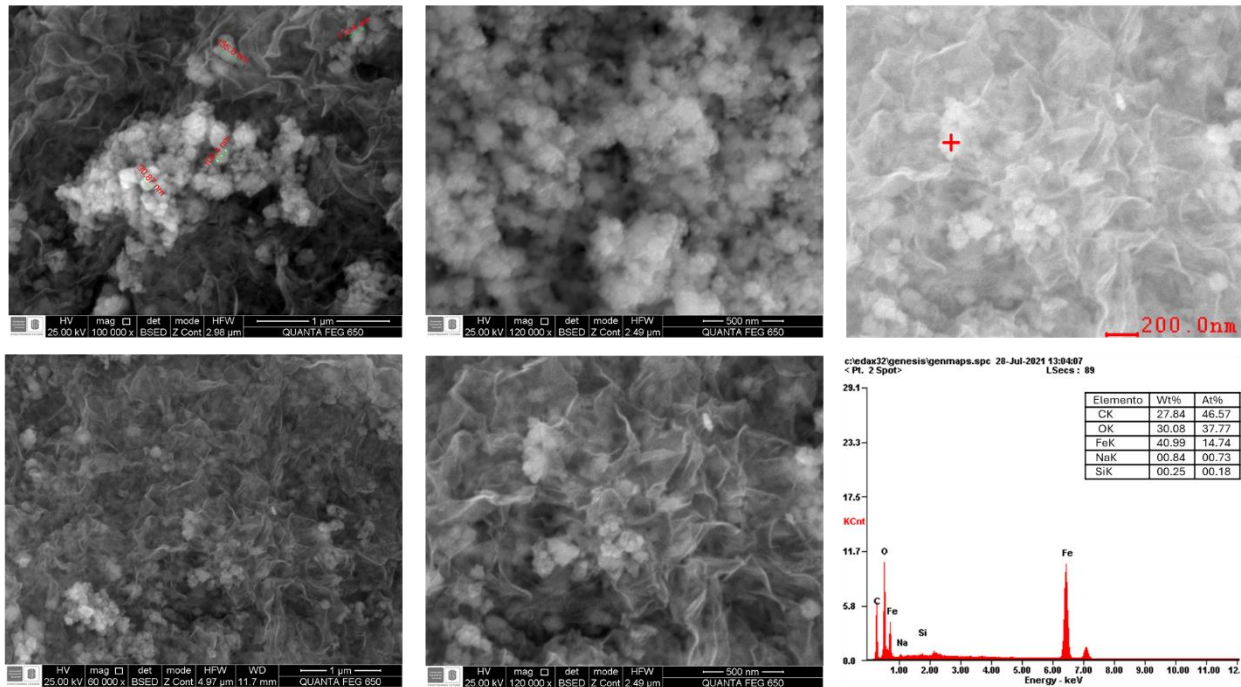
*Micrográficas y espectro SEM-EDS del nanocompuesto de óxido de grafeno y óxido de zinc sintetizado.*



De manera similar, al examinar las micrográficas del nanocompuesto de óxido de grafeno con magnetita (OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sintetizado (figura 21) se observa una morfología mixta correspondiente a cuboides de magnetita con diámetros en torno a los 100 nm, los cuales se encuentran incorporados en una matriz de óxido de grafeno. La distribución de los cuboides no es uniforme ya que se observan acumulaciones o aglomeraciones por sectores de la matriz.

**Figura 21.**

*Micrografías y espectro SEM-EDS del nanocompuesto de óxido de grafeno y magnetita sintetizado.*

**4.2. Evaluación de lodos de perforación****4.2.1. Comportamiento de los polímeros presentes en el fluido de perforación.**

El comportamiento reológico de los polímeros empleados en la preparación de los fluidos de perforación fue analizado. Se evidenció que, la celulosa polianiónica (PAC-L) genera un aumento en la viscosidad del agua sin modificar el comportamiento reológico newtoniano (figura 22.A). No obstante, la función principal de este componente del lodo de perforación es la de reducir el filtrado al ayudar a formar una torta de lodo delgada, resistente y flexible, sin aumentar considerablemente su viscosidad debido a su bajo grado de polimerización (MI-SWACO, 1998).

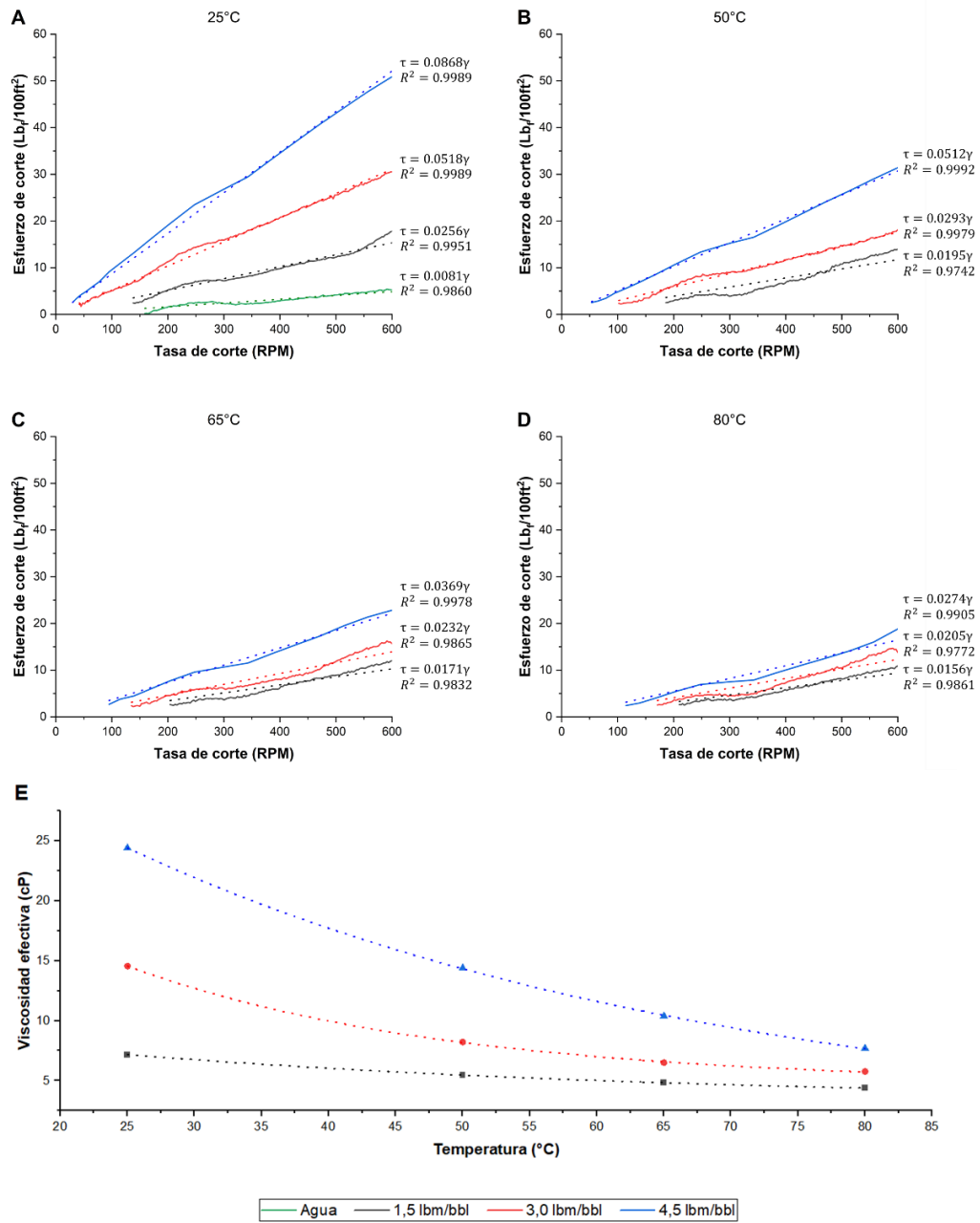
Por su parte, la goma xantana al ser un viscosificante altamente efectivo y con propiedades tixotrópicas, tuvo la capacidad del modificar el comportamiento reológico del agua

al obtener un fluido no newtoniano pseudoplástico (figura 23). Esto se debe a las interacciones intermoleculares o entrelazamientos que afectan las dimensiones macromoleculares efectivas y el peso molecular de la goma xantana al ser expuesta al esfuerzo cortante. En otras palabras, debido a su estructura altamente ramificada y al efecto de los puentes de hidrógeno, la viscosidad incrementa como resultado de la atracción electrostática entre las cargas negativas de la cadena del polímero y disminuye cuando el esfuerzo alarga o desenrolla la cadena, rompiendo estos enlaces (MI-SWACO, 1998).

Así mismo, se estudió el efecto de la temperatura sobre los polímeros. Se evidenció que, en general, a medida que alguna de las soluciones poliméricas aumenta su temperatura, disminuyen su viscosidad efectiva (figuras 22.E y 23-derecha). No obstante, su tipo comportamiento reológico respectivo se mantiene.

**Figura 22.**

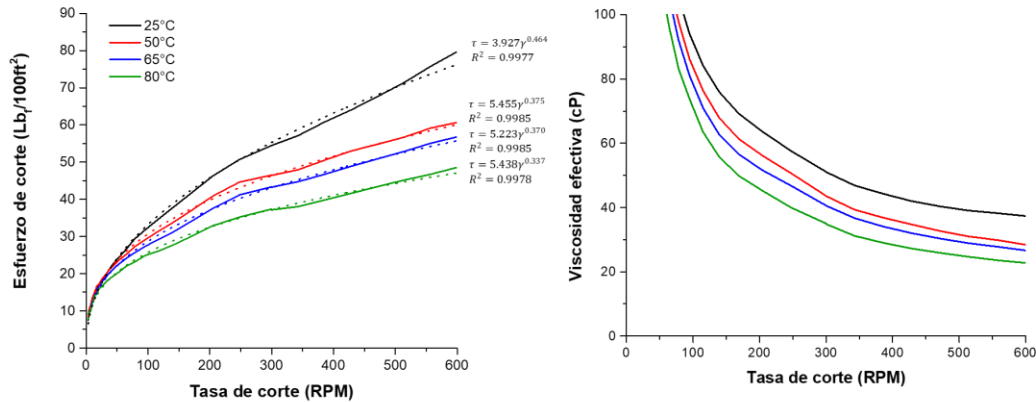
*Comportamiento reológico de soluciones de celulosa polianiónica de baja viscosidad (PAC-L).*



*Nota.* Las muestras fueron preparadas a concentraciones de 1,5, 3,0 y 4,5 lbm/bbl y evaluadas a temperaturas de A) 25°C, B) 50°C, C) 65°C, y D) 80°C. El gráfico E) corresponde a la viscosidad efectiva de dichas soluciones en función de la temperatura.

**Figura 23.**

*Comportamiento reológico de una solución de goma xantana a diferentes temperaturas.*



*Nota.* Izquierda: Reogramas (línea continua) y su respectivo modelo de ley de potencia (línea punteada) para una solución de goma xantana a 25, 50, 65 y 80°C. Derecha: Viscosidad efectiva de la solución a las diferentes temperaturas indicadas.

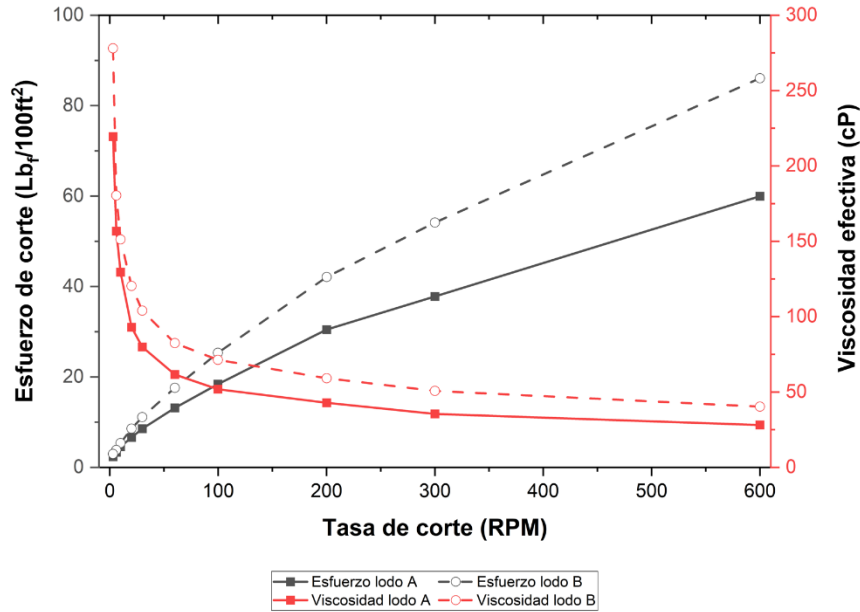
#### 4.2.2. Evaluación y selección del fluido de perforación base

Como se mencionó previamente en la metodología, se prepararon dos fluidos de perforación tipo drill in para el estudio inicial sin presencia de nanomateriales. Para ello, se empleó goma xantana, carbonato de calcio granulado y PAC-L; este último en dos diferentes concentraciones para analizar su efectividad en la reducción del filtrado. De esta manera, el lodo base A o A<sub>0</sub>, se preparó con 1.5 lb/bbl de la celulosa y el lodo base B o B<sub>0</sub>, con 3.0 lb/bbl de la misma.

Se encontró que ambos lodos de perforación base diseñados exhiben un comportamiento reológico no newtoniano de tipo adelgazante, ya que presentan una disminución de la viscosidad al aumentar la tasa de corte (figura 24). Esto es debido a la presencia del polímero de goma xantana, que presenta dicho comportamiento, como se evidenció anteriormente.

**Figura 24.**

*Curvas de comportamiento reológico de los lodos drill-in base.*



Por otro lado, al comparar los fluidos, se encontró que B<sub>0</sub> presentó un mayor esfuerzo de corte y viscosidad efectiva a las tasas de corte estudiadas, debido al mayor contenido de celulosa polianiónica tipo PACL. Por ello, la viscosidad aparente fue 13 cP mayor y la plástica 9,7. En cuanto al esfuerzo cedente, incrementó 6,7 Lb<sub>f</sub>/100ft<sup>2</sup>. La prueba de geles a 10 segundos y 10 minutos permite evidenciar que los lodos son progresivos. Cabe resaltar que, los anteriores resultados se encuentran dentro de los rangos esperados para lodos de su tipo (Castro, 2012; Chaparro & Villamil, 2017; Ramírez, 2021).

**Tabla 14.**

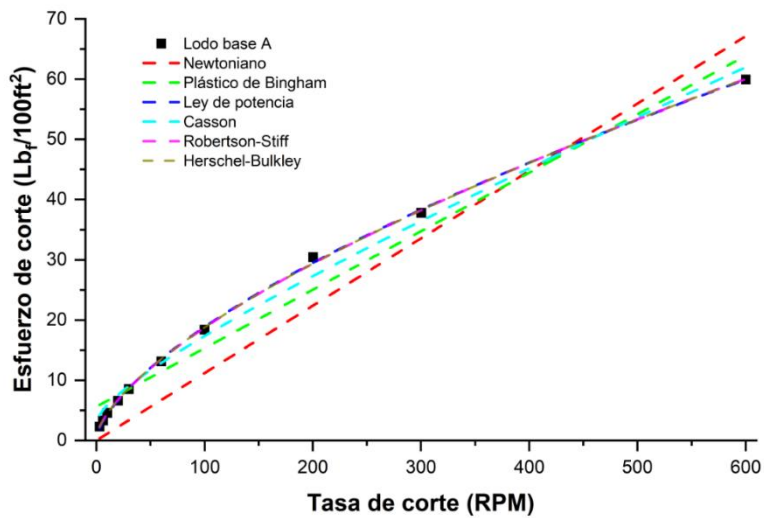
*Propiedades reológicas de los fluidos base formulados.*

Lodo base	Peso, Lb/gal	R600	R300	Viscosidad aparente, cP	Viscosidad plástica, cP	Esfuerzo cedente, Lb <sub>f</sub> /100ft <sup>2</sup>	Gel 10s, Lb <sub>f</sub> /100ft <sup>2</sup>	Gel 10min, Lb <sub>f</sub> /100ft <sup>2</sup>
A <sub>0</sub>	8.9	60,0	37,8	30,0	22,2	15,6	7	10
B <sub>0</sub>	8.9	86,1	54,2	43,0	31,9	22,3	8	12

Así mismo, se calcularon diversos modelos reológicos en los lodos de perforación para encontrar aquellos que se acoplaran mejor al comportamiento del fluido (figuras 25 y 26). En las tablas 15 y 16 se puede observar que los modelos de ley de potencia, Robertson-Stiff y Herschel-Bulckley tuvieron un gran ajuste para ambos fluidos base (A<sub>0</sub> y B<sub>0</sub>) con valores de R<sup>2</sup> mayores a 0,9990.

**Figura 25.**

*Curvas de los modelos reológicos ajustados al lodo base A.*



**Tabla 15.**

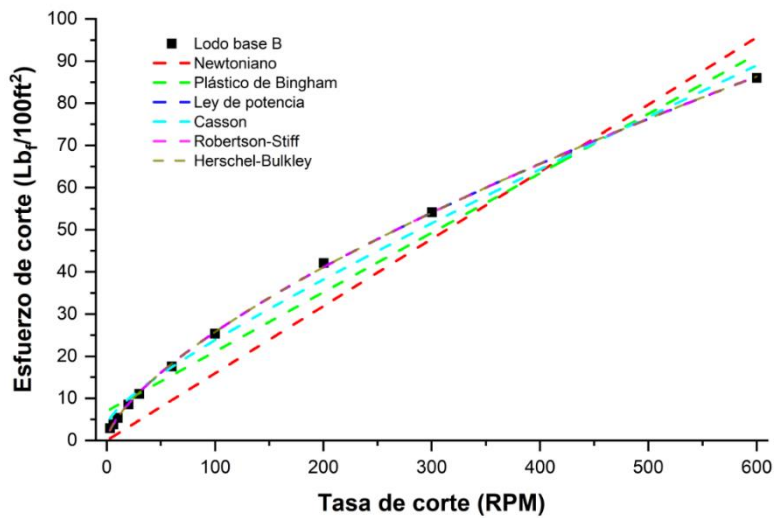
*Parámetros reológicos ajustados al lodo base A.*

Modelo	Fórmula	Parámetros	R <sup>2</sup>
Newtoniano	$\tau = \mu * \gamma$	$\mu = 31,5 \text{ cP}$	0,95010
Plástico de Bingham	$\tau = \tau_B + \mu_P * \gamma$	$\tau_B = 5,6 \text{ Lb}_f/100\text{ft}^2$ $\mu_P = 27,3 \text{ cP}$	0,96748
Ley de Potencia	$\tau = K * \gamma^n$	$K = 0,96 \text{ Lb-sec}^{-n}/100\text{ft}^2$ $n = 0,65$	0,99933
Casson	$\tau = [\tau_0^{0.5} + (\mu_P \gamma)^{0.5}]^2$	$\tau_0 = 2,58 \text{ Lb}_f/100\text{ft}^2$ $\mu_P = 18,4 \text{ cP}$	0,99080

Robertson-Stiff	$\tau = K * (\gamma_0 + \gamma)^n$	$K = 0,92 \text{ Lb-sec}^{-n}/100\text{ft}^2$ $\gamma_0 = 1,05 \quad n = 0,65$	0,99933
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K * \gamma^n$	$\tau_0 = 0,36 \text{ Lbf}/100\text{ft}^2$ $K = 0,89 \text{ Lb-sec}^{-n}/100\text{ft}^2$ $n = 0,66$	0,99930

**Figura 26.**

*Curvas de los modelos reológicos ajustados al lodo base B.*



**Tabla 16.**

*Parámetros reológicos ajustados al lodo base B.*

Modelo	Fórmula	Parámetros	R <sup>2</sup>
Newtoniano	$\tau = \mu * \gamma$	$\mu = 44,8 \text{ cP}$	0,95934
Plástico de Bingham	$\tau = \tau_B + \mu_P * \gamma$	$\tau_B = 7,0 \text{ Lbf}/100\text{ft}^2$ $\mu_P = 39,6 \text{ cP}$	0,97128
Ley de Potencia	$\tau = K * \gamma^n$	$K = 1,14 \text{ Lb-sec}^{-n}/100\text{ft}^2$ $n = 0,68$	0,99966
Casson	$\tau = [\tau_0^{0.5} + (\mu_P \gamma)^{0.5}]^2$	$\tau_0 = 3,02 \text{ Lbf}/100\text{ft}^2$ $\mu_P = 27,7 \text{ cP}$	0,99148
Robertson-Stiff	$\tau = K * (\gamma_0 + \gamma)^n$	$K = 1,14 \text{ Lb-sec}^{-n}/100\text{ft}^2$ $\gamma_0 = 0,00 \quad n = 0,68$	0,99962

---

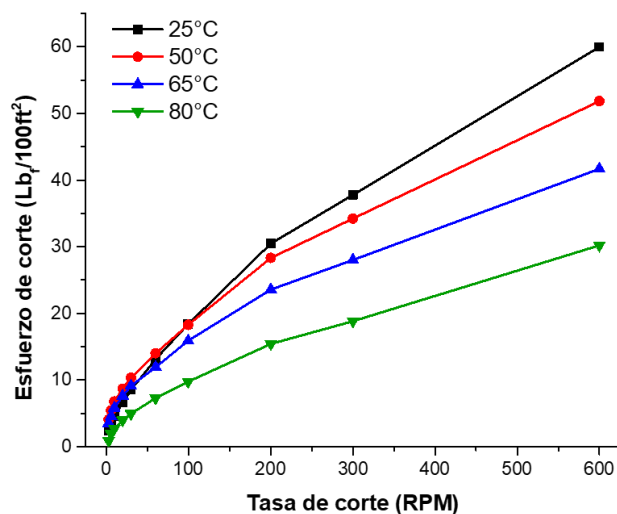
		$\tau_0 = -0,01 \text{ Lb}_f/100\text{ft}^2$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K * \gamma^n$	$K = 1,15 \text{ Lb-sec}^{-n}/100\text{ft}^2$ 0,99962
		$n = 0,68$

---

El efecto de la temperatura sobre los lodos base también fue estudiado en los lodos base (figuras 27 y 28). Se evidenció que un aumento en la temperatura del fluido genera una caída paulatina en la viscosidad plástica (tablas 17 y 18) similar al presentado por el PACL (figura 22). No obstante, el esfuerzo cedente no siguió esta misma tendencia, sino que se encontró que por debajo de los 65°C esta propiedad se mantiene relativamente estable y solo es cuando se alcanzan los 80°C que se puede ver una disminución más clara. Este comportamiento es similar al presentado por la goma xantana (figura 18), no obstante, debido al efecto combinado de los demás componentes presentes, la temperatura tuvo un mayor impacto.

**Figura 27.**

*Efecto de la temperatura sobre la reología del lodo base A0.*



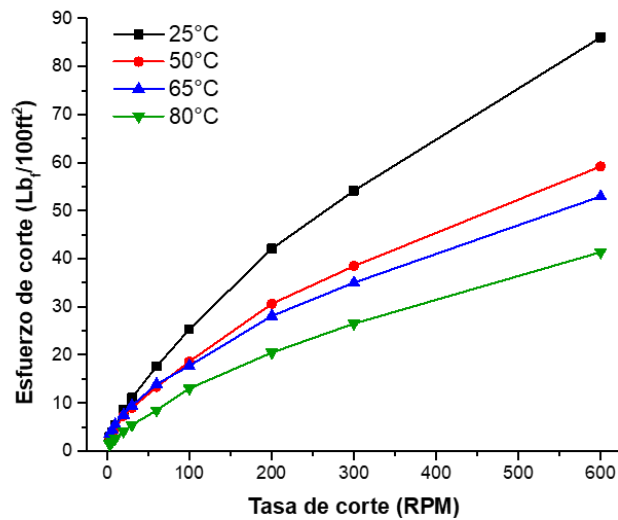
**Tabla 17.**

*Propiedades reológicas del lodo base A<sub>0</sub> a diferentes temperaturas.*

Temperatura, °C	Viscosidad plástica, cP	Diferencia porcentual, %	Esfuerzo cedente, Lb <sub>f</sub> /100ft <sup>2</sup>	Diferencia porcentual, %
25	22,2	-	15,6	-
50	17,6	-20,7	16,7	7,1
65	13,7	-38,3	14,3	-8,3
80	11,4	-48,6	7,5	-51,9

**Figura 28.**

*Efecto de la temperatura sobre la reología del lodo base B<sub>0</sub>.*



**Tabla 18.**

*Propiedades reológicas del lodo base B<sub>0</sub> a diferentes temperaturas.*

Temperatura, °C	Viscosidad plástica, cP	Diferencia porcentual, %	Esfuerzo cedente, Lb <sub>f</sub> /100ft <sup>2</sup>	Diferencia porcentual, %
25	31,9	-	22,3	-
50	20,7	-35,1	17,7	-20,6
65	17,9	-43,9	17,1	-23,3
80	14,9	-53,3	11,6	-48,0

Debido a su buen ajuste en los resultados anteriores, a continuación, se presentan los resultados del modelo Herschel-Bukley para los lodos base a diferentes temperaturas (tabla 19). Este modelo permite obtener parámetros de la ley de potencia como el factor de consistencia ( $K$ ) y el índice de comportamiento de flujo ( $n$ ), además del esfuerzo cedente ( $\tau_0$ ).

**Tabla 19.**

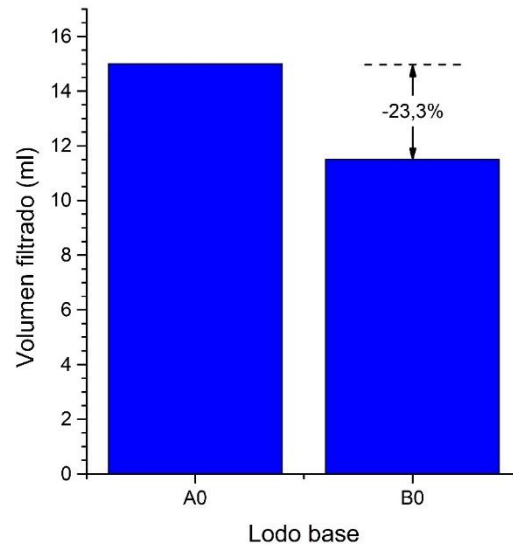
*Parámetros reológicos de los lodos  $A_0$  y  $B_0$  según el modelo Herschel-Bukley.*

Temperatura, °C	Lodo	Parámetros			R <sup>2</sup>
		$\tau_0$ , Lb/100ft <sup>2</sup>	$K$ , Lb-sec <sup>-n</sup> /100ft <sup>2</sup>	$n$	
25	A <sub>0</sub>	0.36	0.89	0.66	0.99930
	B <sub>0</sub>	-0.01	1.15	0.68	0.99962
50	A <sub>0</sub>	2.55	0.93	0.62	0.99915
	B <sub>0</sub>	0.54	0.97	0.64	0.99920
65	A <sub>0</sub>	1.85	1.00	0.58	0.99902
	B <sub>0</sub>	1.45	0.96	0.62	0.99954
80	A <sub>0</sub>	0.32	0.52	0.63	0.99859
	B <sub>0</sub>	-0.25	0.65	0.65	0.99935

Se puede observar que, a pesar del aumento en la temperatura, ambos lodos mantienen un índice de comportamiento de flujo relativamente estable, es decir, conservan su comportamiento no newtoniano adelgazante ( $n < 1$ ) que es esencial para una limpieza efectiva del pozo. En cuanto al factor  $K$ , se ve una caída significativa a los 80°C, lo cual es consistente con lo analizado anteriormente.

**Figura 29.**

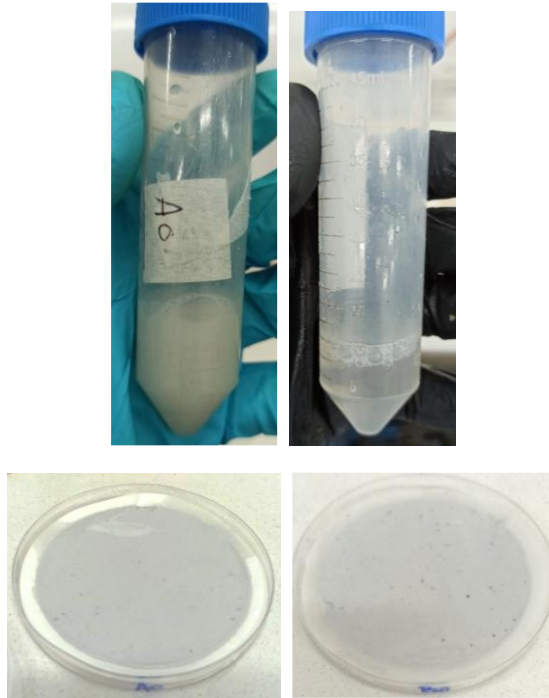
*Volumen filtrado por los lodos A<sub>0</sub> y B<sub>0</sub> empleando filtroprensa API a temperatura ambiente.*



Finalmente, al efectuar las pruebas de filtrado a baja presión (100 psig) y temperatura ambiente (25°C) se obtuvo un volumen filtrado de 15 ml para el lodo base A y de 11.5 ml para el lodo base B, lo cual representa una disminución del 23,3% (figura 26). Adicionalmente, se observó turbidez en el filtrado del lodo A<sub>0</sub>, a diferencia del B<sub>0</sub> que presentó un filtrado más claro, indicando una mejor calidad de la torta de lodo (figura 27). Cabe resaltar que ambas tortas de lodos fueron examinadas, presentando un comportamiento óptimo al ser consistentes, plásticas (alta flexibilidad al ser manipuladas) y delgadas (espesor cercano a un treintaidosavo de pulgada).

**Figura 30.**

*Filtrado y tortas de lodo: A<sub>0</sub> (izquierda) y B<sub>0</sub> (derecha).*



Debido a que el lodo base A presentó valores de viscosidad y factor de consistencia K menores que el lodo B<sub>0</sub> (lo cual está asociado con una peor limpieza del pozo) y al mejor desempeño general del lodo base B en las pruebas de filtrado API, se decide trabajar con este último para realizar las pruebas posteriores empleando los nanomateriales sintetizados.

**4.2.3. Evaluación de los fluidos de perforación reforzados con nanomateriales**

Se prepararon 9 tipos de lodos de perforación empleando los 3 nanomateriales sintetizados a 3 diferentes concentraciones. A continuación, se muestra la nomenclatura designada para identificar las muestras planteadas en el diseño experimental (tabla 20).

**Tabla 20.**

*Nomenclatura empleada para designar los fluidos con nanomateriales a diferentes concentraciones.*

<b>Tipo de nanomaterial</b>	<b>Concentración (ppm)</b>		
	<i>500</i>	<i>1000</i>	<i>2000</i>
<i>Óxido de grafeno (OG)</i>	B1	B2	B3
<i>OG-Magnetita</i>	B4	B5	B6
<i>OG-ZnO</i>	B7	B8	B9

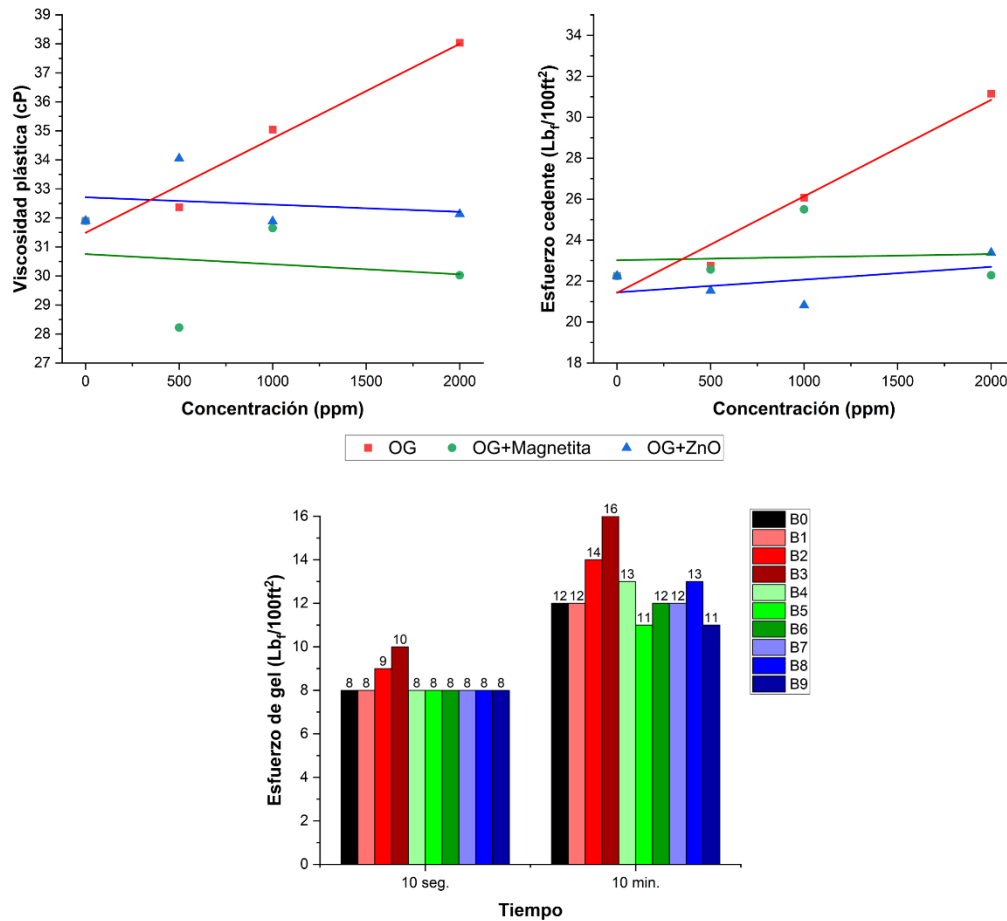
El cambio en las propiedades reológicas y tixotrópicas del lodo tipo drill-in cuando se adicionan los nanomateriales fue estudiado inicialmente. Se evidenció que la presencia de óxido de grafeno tiende a aumentar las propiedades reológicas (viscosidad plástica, esfuerzo cedente y viscosidad a bajas tasas de corte) y tixotrópicas (esfuerzo de gel) cuando se aumenta su concentración (figura 31). De esta manera, 2000 ppm de este nanomaterial, consiguieron que la viscosidad plástica aumentara hasta 38 cP o un 19%, y el esfuerzo cedente hasta 27.6 lb<sub>f</sub>/100ft<sup>2</sup> o un 24%. No obstante, se observó una mayor tendencia gelificante, al pasar de 10 a 16 lb<sub>f</sub>/100ft<sup>2</sup> en 10 minutos. Lo anterior es causado por la mayor presencia de grupos funcionales carbonilos, carboxilos e hidroxilos, presentes tanto en la goma xantana como en el óxido de grafeno, los cuales aumentan las interacciones electrostáticas (puentes de hidrógeno) al ser no solamente intramoleculares sino también intermoleculares por la presencia de los dos productos químicos.

Por su parte los nanocompositos presentaron, en general, un comportamiento inerte (figura 31), ya que a las concentraciones estudiadas no hubo una tendencia clara a modificar las propiedades reológicas y tixotrópicas. Esto se debe a que, durante la síntesis de los nanocompuestos, los grupos funcionales oxigenados del óxido de grafeno fueron reducidos

debido al anclaje de los óxidos metálicos, minimizando así las interacciones electrostáticas en el medio acuoso.

**Figura 31.**

*Efecto de los nanomateriales sobre las propiedades reológicas y tixotrópicas del lodo de perforación.*



Adicionalmente, el efecto de la temperatura y la concentración de nanomaterial sobre las propiedades reológicas de los diferentes lodos de perforación estudiados fue analizado. Estadísticamente se encontró que, para el caso de los lodos con óxido de grafeno, las variables concentración y temperatura tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la viscosidad y el esfuerzo cedente (tabla 21); en donde la viscosidad plástica y el yield point disminuyen con la

temperatura y aumentan con la concentración de óxido de grafeno (figura 33). De esta manera, como se observa en la razón F del ANOVA, la influencia de la temperatura es mucho mayor que la de la concentración, especialmente para el caso de la viscosidad plástica. No obstante, como se observa en la figura 33, la presencia de óxido de grafeno a 2000 ppm logró aumentar la VP en un 19% a 25°C y esta diferencia porcentual no solo se mantuvo, sino que aumentó hasta un 26% a 80°C, demostrando que la caída en viscosidad está más influenciada por el efecto que tiene la temperatura sobre los polímeros del fluido base que sobre el nanomaterial.

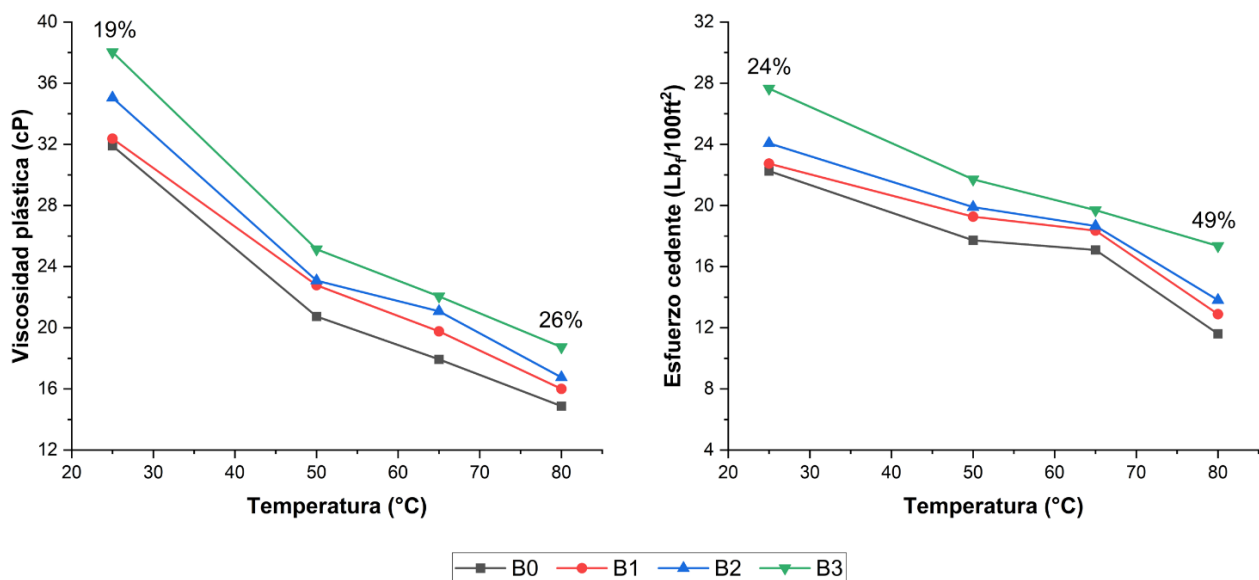
**Tabla 21.**

*Análisis de varianza para la viscosidad plástica y el esfuerzo cedente de los lodos reforzados con óxido de grafeno.*

Propiedad estudiada	Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	Razón F	Probabilidad	Valor crítico para F
Viscosidad plástica	Temperatura	692.94	3	230.98	318.18	1.896E-09	3.86
	Concentración	38.59	3	12.86	17.72	4.062E-04	3.86
	Error	6.53	9	0.73			
	Total	738.06	15				
Esfuerzo cedente	Temperatura	275.63	3	91.88	47.08	7.948E-06	3.86
	Concentración	62.63	3	20.88	10.70	2.522E-03	3.86
	Error	17.56	9	1.95			
	Total	355.82	15				

**Figura 32.**

*Viscosidad plástica y esfuerzo cedente vs temperatura en fluidos de perforación con óxido de grafeno.*



Por su parte, para los lodos de perforación con nanocompuestos de OG con magnetita, la presencia del nanomaterial no tuvo un efecto estadísticamente significativo sobre la viscosidad y el esfuerzo cedente, como se puede evidenciar en la razón F del ANOVA, siendo menor que el valor crítico para F (tabla 22).

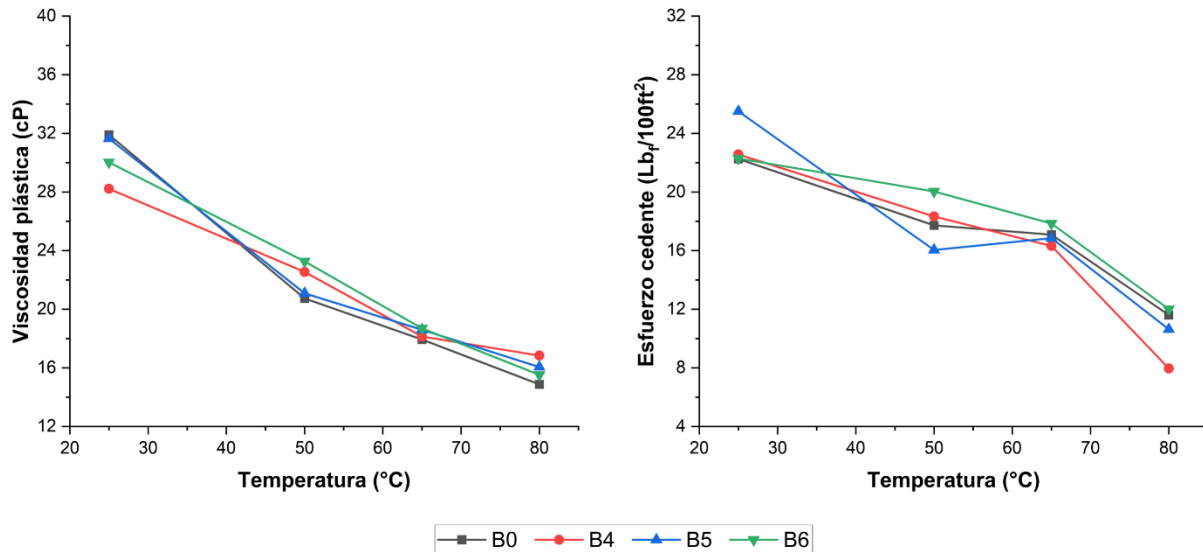
**Tabla 22.**

*Análisis de varianza para la viscosidad plástica y el esfuerzo cedente de los lodos reforzados con nanocompuestos de óxido de grafeno y magnetita.*

<b>Propiedad estudiada</b>	Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	Razón F	Probabilidad	Valor crítico para F
<b>Viscosidad plástica</b>	Temperatura	476.99	3	159.00	87.73	5.547E-07	3.86
	Concentración	0.55	3	0.18	0.10	9.577E-01	3.86
	Error	16.31	9	1.81			
	Total	493.85	15				
<b>Esfuerzo cedente</b>	Temperatura	321.29	3	107.10	46.71	8.221E-06	3.86
	Concentración	6.15	3	2.05	0.89	4.811E-01	3.86
	Error	20.64	9	2.29			
	Total	348.07	15				

**Figura 33.**

*Viscosidad plástica y esfuerzo cedente vs temperatura en fluidos de perforación con óxido de grafeno y magnetita.*



Al igual que con las muestras anteriores, la temperatura ejerce un efecto estadísticamente significativo sobre las propiedades reológicas de los lodos reforzados con nanocompuestos de óxido de grafeno y óxido de zinc (tabla 23). Por otro lado, aunque el ANOVA indica una razón F ligeramente mayor al F crítico, para la concentración, en la figura 34 no se observa una tendencia clara del efecto que puede tener el nanomaterial sobre la viscosidad plástica. No obstante, sobre el esfuerzo cedente se observa que disminuye de manera más acelerada con la temperatura, lo cual es un indicio de que las cargas electrostáticas del nanocompuesto están siendo afectadas por la temperatura.

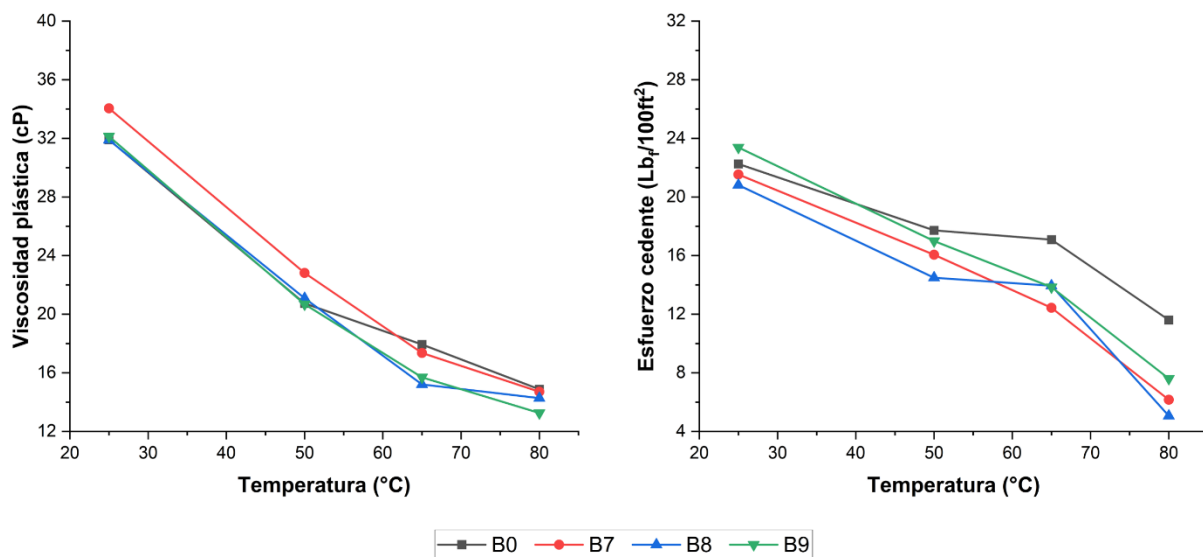
**Tabla 23.**

*Análisis de varianza para la viscosidad plástica y el esfuerzo cedente de los lodos reforzados con nanocompuestos de óxido de grafeno y óxido de zinc.*

Propiedad estudiada	Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	Razón F	Probabilidad	Valor crítico para F
Viscosidad plástica	Temperatura	788.26	3	262.75	476.28	3.13E-10	3.86
	Concentración	8.02	3	2.67	4.85	2.83E-02	3.86
	Error	4.97	9	0.55			
	Total	801.24	15				
Esfuerzo cedente	Temperatura	422.94	3	140.98	88.70	5.29E-07	3.86
	Concentración	31.29	3	10.43	6.56	1.21E-02	3.86
	Error	14.31	9	1.59			
	Total	468.53	15				

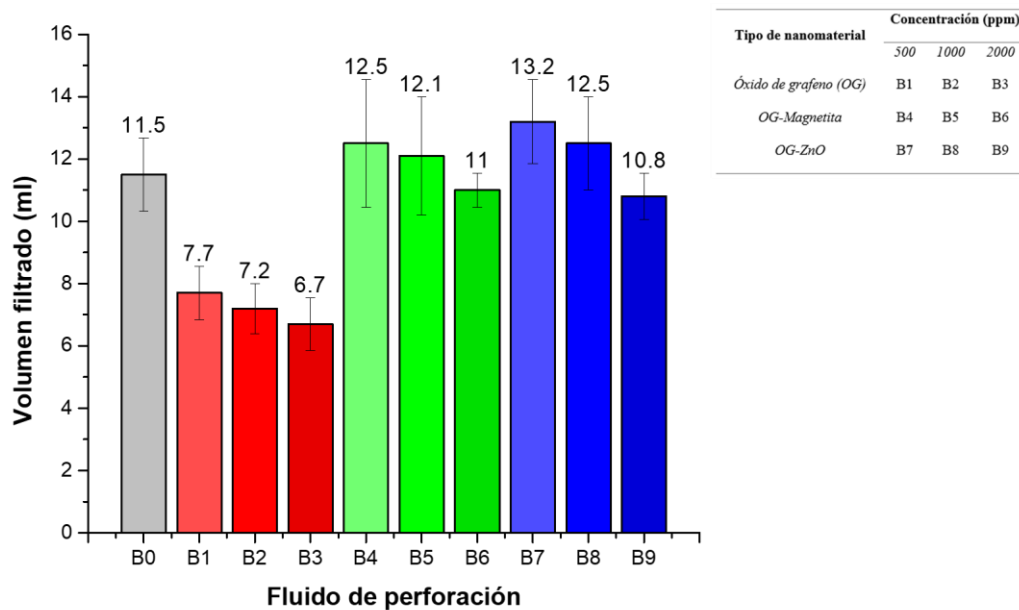
**Figura 34.**

*Viscosidad plástica y esfuerzo cedente vs temperatura en fluidos de perforación con nanocompuestos de óxido de grafeno y óxido de zinc.*



Adicionalmente, en la figura 35 se observan los resultados de la prueba de filtrado API. Se evidencia que los tres nanomateriales presentan una tendencia a disminuir el filtrado cuando aumentan en concentración. No obstante, los nanocompositos de magnetita y zinc, inicialmente aumentaron el filtrado y solo cuando se aumentó hasta 2000 ppm fue que se presentó un filtrado menor al del fluido B<sub>0</sub>. Por su parte, las nano hojas de óxido de grafeno, fueron altamente efectivas en reducir el volumen filtrado. Desde la menor concentración, de tan solo 500 ppm, se obtuvo una reducción del 33%, luego del 37% a 1000 ppm, y finalmente de hasta el 42% con 2000 ppm de óxido de grafeno. Esto se debe al aumento en viscosidad del fluido y a la reducción de la permeabilidad de la torta de lodo ya que por su geometría laminar el OG consigue obstruir los canales disponibles.

**Figura 35.** Resultados de la prueba de filtrado API de los lodos reforzados con nanomateriales.



La tabla 24 presenta las observaciones hechas a las tortas de lodo tras la prueba de filtrado API. Se evidenció que la presencia de los nanomateriales en el fluido de perforación no alteró

significativamente la consistencia, plasticidad y el espesor de la torta de lodo (alrededor a 1/32 de pulgada), es decir, se conservan las buenas propiedades de la torta del lodo base formulado, B<sub>0</sub>.

**Tabla 24.**

*Características de las tortas de lodo obtenidas mediante filtrado API.*

<b>Muestra</b>	<b>Consistencia</b>	<b>Plasticidad/rigidez</b>	<b>Espesor, mm</b>
<b>B0</b>	Sí	Plástica	0.81
<b>B1</b>	Sí	Plástica	0.91
<b>B2</b>	Sí	Plástica	0.90
<b>B3</b>	Sí	Plástica	0.96
<b>B4</b>	Sí	Plástica	0.82
<b>B5</b>	Sí	Plástica	0.98
<b>B6</b>	Sí	Plástica	0.78
<b>B7</b>	Sí	Plástica	0.95
<b>B8</b>	Sí	Plástica	0.86
<b>B9</b>	Sí	Plástica	0.83

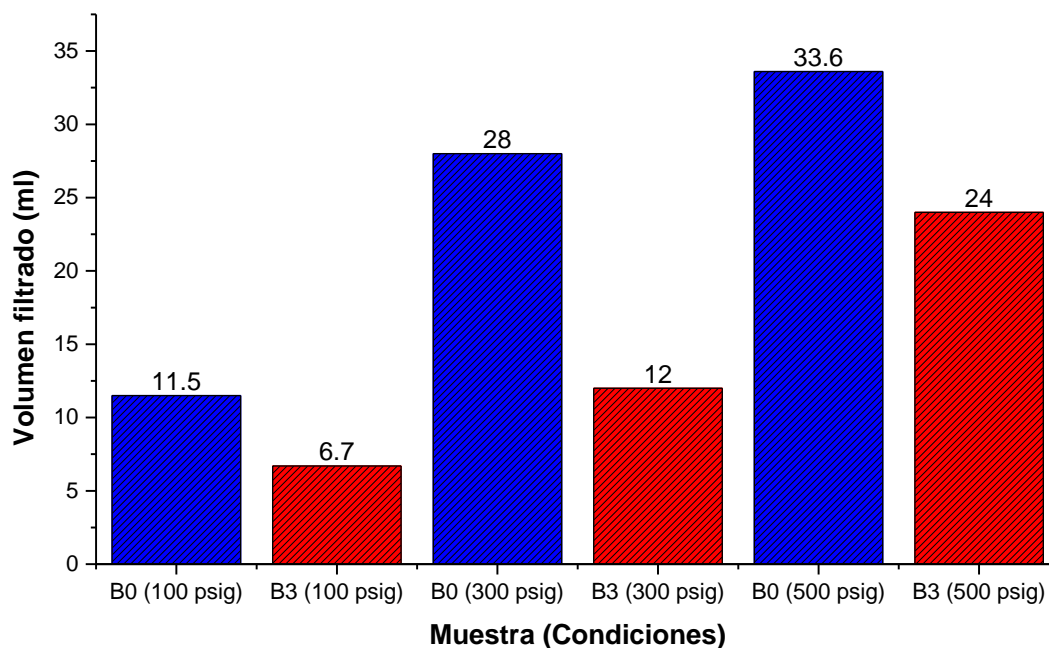
Considerando que el lodo preparado con óxido de grafeno a una concentración de 2.000 ppm (B<sub>3</sub>) contó con un mejor rendimiento general en las pruebas de reología a diferentes temperaturas, obtuvo el menor volumen filtrado y la torta mantuvo buenas propiedades, se seleccionó dicha formulación para realizar las pruebas de filtrado HPHT. Asimismo, la prueba se realizó al lodo base B<sub>0</sub> como referencia.

De esta manera, ambos lodos fueron sometidos a la prueba de filtrado a 300 psig manteniendo una temperatura de 90°F. Al emplear el lodo base se recolectaron 14ml a los 30 minutos totales de la prueba, es decir, el filtrado HPHT fue de 28 ml. Por su parte, al utilizar el lodo con nanomaterial el filtrado recolectado a los 30 minutos fue de 6ml, es decir, el filtrado HPHT fue de 12ml, lo cual representa una reducción del 57%. Este resultado es consistente con

lo obtenido en la prueba de filtrado API (100 psig), en la cual el filtrado pasó de 11.5 a 6.7 (reducción del 42%) al emplear los 2.000 ppm de OG. Posteriormente, se aumentaron las condiciones de presión y temperatura a 500 psig y 200°F, con lo cual los filtrados aumentaron a 33.6 y 24ml, en los lodos B<sub>0</sub> y B<sub>3</sub>, respectivamente (figura 36). Es decir, se evidencia una clara tendencia del nanomaterial a reducir el volumen filtrado, aún en condiciones de alta presión y temperatura, debido a que el nanomaterial modificó la viscosidad del fluido, así como la superficie de la membrana formada (torta de lodo) reduciendo su permeabilidad.

**Figura 36.**

*Volumen filtrado por los lodos B<sub>0</sub> y B<sub>3</sub> a diferentes condiciones de presión y temperatura.*

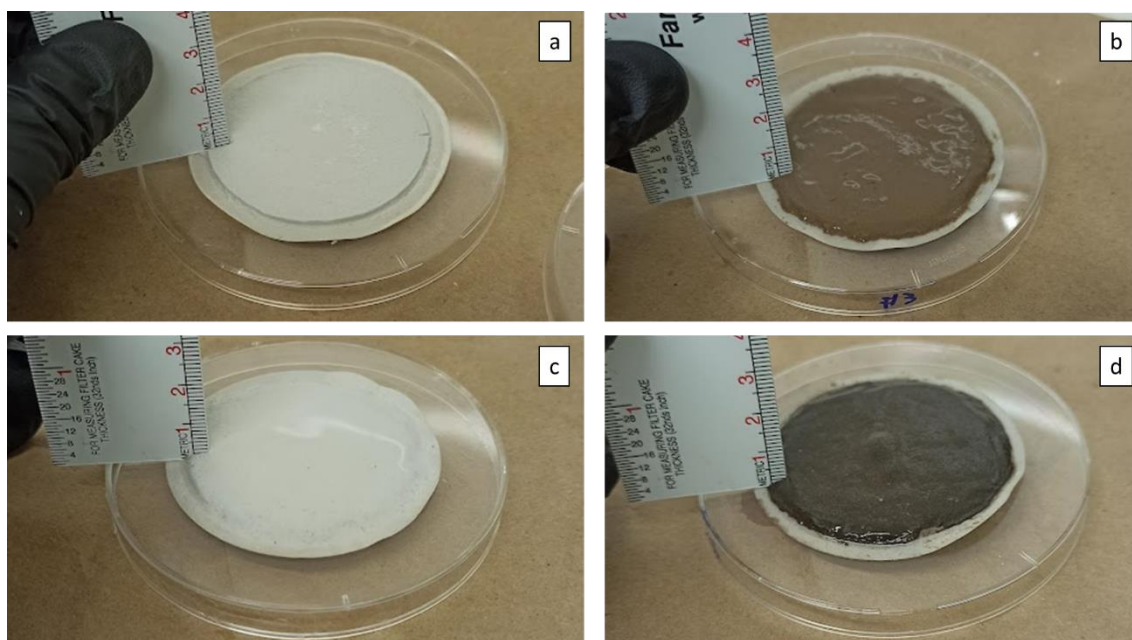


*Nota:* la figura exhibe el volumen filtrado a 30 minutos empleando los lodos base (B<sub>0</sub>) y el reforzado con 2.000 ppm de óxido de grafeno (B<sub>3</sub>) a las condiciones de estudio, es decir, condición 1: 100 psig y temperatura ambiente, condición 2: 300 psig y 90°F, condición 3: 500 psig y 200°F.

Adicionalmente, las tortas de lodo obtenidas exhibieron características favorables al demostrar ser plásticas o flexibles, consistentes y con espesores alrededor de los 2 mm (tabla 25). Cabe resaltar que se aprecia un cambio en la coloración de la torta con OG sometida a mayor presión (figura 37.d), el cual se asemeja más al del óxido de grafeno puro, lo cual sugiere un aumento en la cantidad de material gráfénico adherido a la superficie de la torta.

### Figura 37.

*Muestras de torta de lodo obtenidas de la prueba de filtrado HPHT.*



*Nota.* La imagen exhibe las tortas de lodo obtenidas tras las pruebas de filtrado HPHT realizadas al lodo base B<sub>0</sub> y al lodo B<sub>3</sub> bajo dos diferentes condiciones de presión y temperatura: a) lodo B<sub>0</sub> a 300 psig y 90°F, b) lodo B<sub>3</sub> a 300 psig y 90°F, c) lodo B<sub>0</sub> a 500 psig y 200°F, d) lodo B<sub>3</sub> a 500 psig y 200°F.

### Tabla 25.

*Características de las tortas de lodo obtenidas mediante filtrado HPHT*

Muestra (condiciones)	Consistencia	Plasticidad/rigidez	Espesor, mm
-----------------------	--------------	---------------------	-------------

<b>B0 (300 psig)</b>	Sí	Plástica	1.77
<b>B3 (300 psig)</b>	Sí	Plástica	2.03
<b>B0 (500 psig)</b>	Sí	Plástica	2.38
<b>B3 (500 psig)</b>	Sí	Plástica	2.28

En resumen, los resultados obtenidos respaldan la selección de la formulación del lodo base, ya que durante las pruebas de filtrado HPHT se observaron tortas de lodo con propiedades óptimas y volúmenes de filtrado dentro de los parámetros aceptables. Además, se evidenció que las nanohojas de óxido de grafeno sintetizadas mejoran notablemente el rendimiento del fluido de perforación. Se registró una reducción de hasta el 57% en el volumen de filtrado, lo cual confirma la efectividad de las nanohojas sintetizadas para mejorar las propiedades del fluido y la formación de la torta de lodo.

## 5. Conclusiones

Empleando el método de Hummers modificado se realizó de manera exitosa la síntesis química del óxido de grafeno, empleando grafito preexfoliado como material precursor. Posteriormente, se realizó la funcionalización en el laboratorio de nanopartículas de óxido de zinc junto con nanohojas de óxido de grafeno mediante un proceso sol-gel, en donde los precursores fueron acetato de zinc dihidratado y óxido de grafeno sintetizado. Asimismo, se consiguió la funcionalización de nanopartículas de magnetita en óxido de grafeno, mediante la oxidación parcial de  $\text{Fe}^{+2}$ , proveniente de una solución de sulfato de hierro heptahidratado que fue añadida a un medio acuoso de óxido de grafeno rodeado de una atmósfera inerte.

Mediante espectroscopía UV-Vis fue posible evidenciar la obtención exitosa de óxido de grafeno, ya que se obtuvo un pico a 228 nm correspondiente a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que se da en los enlaces C-C, así como un hombro a 300 nm, debido a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ , lo cual indica la presencia de enlaces C=O. Asimismo, se obtuvieron picos en 369 y 239 nm indicando la formación deseada de óxido de zinc (específicamente wurtzita) y magnetita, respectivamente, en los compositos sintetizados.

Por otro lado, empleando la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) se evidencia un aumento en el diámetro promedio de los nanocompuestos en comparación con el OG puro, pasando de 220 nm a 400 y 620 nm debido a la agregación de óxido de zinc y magnetita, respectivamente. Las tres distribuciones presentan polidispersión moderada, que va desde los 30 nm hasta las 2 micras. Una polidispersión moderada o amplia resulta favorable para la disminución de la permeabilidad de la torta de lodo y por ende del filtrado.

Se realizó un ensayo mediante difracción de rayos x, el cual permitió encontrar que para el OG la altura promedio de capas apiladas es de 5.8nm, mientras que la distancia interlamina es de 0.96, con lo cual, en promedio se encuentran 6 láminas apiladas. En cuanto a los nanocompositos se determinó que el tamaño de cristalito de la wurtzita es de 0.25 nm, al igual que el de la magnetita.

Un análisis de la superficie de los nanomateriales usando espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x permitió identificar los grupos funcionales oxigenados presentes en el óxido de grafeno, como lo son hidroxilos, epóxidos, carbonilos y ácidos carboxílicos. Para el caso de los nanocompositos, se presenta una disminución de los grupos funcionales oxigenados debido a que en el proceso de síntesis se consumen durante la formación de los óxidos metálicos. Lo anterior explica la baja capacidad de suspensión que tuvieron los compositos en medio acuoso, ya que son los grupos oxigenados del óxido de grafeno los que dan esta propiedad.

Empleando microscopía electrónica de barrido se pudo visualizar que el OG tiene una morfología de láminas delgadas y arrugadas. La rugosidad se presenta por la atracción electrostática que causan los grupos funcionales oxigenados. La formación del ZnO en el nanocompuesto OG-ZnO se configuró en una estructura de escamas envueltas en el velo de OG. Por su parte las partículas de magnetita se aprecian con morfología de cuboides anclados a la matriz de OG y con aglomeraciones en algunas zonas más que en otras.

Se estableció una metodología para el diseño de un fluido de perforación tipo drill-in, que permitió estudiar el cambio en sus propiedades de filtrado al aplicar nanomateriales grafénicos. Dicha metodología inició con la selección y análisis del campo colombiano Castilla, el cual presenta altos tiempos no productivos durante la perforación causados, entre otros, por eventos relacionados a un filtrado excesivo como las pegas diferenciales. Castilla, al ser un campo maduro, presenta un grado de inestabilidad de moderado a alto en su unidad K1, a causa del depletamiento; asimismo, cuenta con una ventana de lodo estrecha, por la disminución de la presión de poro y el gradiente de fractura.

Considerando el caso de estudio, se realizó un screening de lodos de perforación que permitió identificar que la goma xantana, el PACL y el carbonato de calcio serían los componentes base para el lodo de estudio. La goma xantana, por sus propiedades reológicas y tixotrópicas favorables, el PACL por su capacidad de control de filtrado y el carbonato de calcio por ser un densificante y agente puenteante empleado para formaciones productoras. Este último se utilizó en una concentración que diera como resultado un lodo de densidad máxima de 9.0 ppg, por ser conveniente para el caso de estudio y con una distribución D50 de diámetros de partícula mayor a 13.7 micras, siguiendo la teoría de Abrams.

Se encontró que, a diferencia del óxido de grafeno, los nanocompuestos sintetizados no se mantenían estables en agua. Por lo tanto, se procedió a preparar nanosuspensiones en 2500 ppm

de goma xantana con ayuda de ultrasonido, lo que garantizó su homogeneidad y estabilidad, facilitando así su aplicación en el fluido de perforación.

Se corroboró el tipo de comportamiento reológico que presentan los polímeros seleccionados en la preparación del fluido de perforación, en donde, la celulosa polianiónica PACL aumenta ligeramente la viscosidad efectiva sin modificar el carácter newtoniano del agua. En cambio, la goma xantana, produce un fluido pseudoplástico, dándole al lodo un comportamiento adelgazante con el esfuerzo de cizalla. Se confirmó también que la viscosidad efectiva con ambos polímeros se ve reducida considerablemente con el aumento de temperatura y que dicha caída es más evidente cuando se tienen mayores concentraciones de celulosa.

Se evaluaron las propiedades reológicas de dos fluidos de perforación tipo drill-in (lodo A y lodo B) con diferente concentración de PACL. El lodo B al tener mayor cantidad de PACL presentó un ligero aumento en la viscosidad aparente, plástica, esfuerzo cedente y geles.

Ambos presentaron un comportamiento reológico pseudoplástico por la presencia de goma xantana. Se calcularon diferentes modelos reológicos, como el de plásticos de Bingham, Casson, ley de potencia, Robertson-Stiff y Herschel-Bulkley; siendo estos tres últimos los que tuvieron mejor ajuste con  $R^2$  mayores al 0.9990.

Se estudió el efecto de la temperatura sobre los lodos base, encontrando una disminución progresiva en la viscosidad plástica. Por su parte, el esfuerzo cedente presentó una caída importante (~50%) después de los 65°C. De manera similar, calculando los modelos de Herschel-Bulkley se ve un factor de consistencia K estable en ambos fluidos hasta los 65°C y posterior declive a 80°C.

Se realizaron pruebas de filtrado API a ambos fluidos base. Las tortas de lodo obtenidas tuvieron características positivas al ser consistentes, plásticas y delgadas; no obstante, B<sub>0</sub> obtuvo un 23% menos de volumen filtrado.

Se optó por emplear el lodo base B en los análisis subsiguientes con nanomateriales debido a su superior rendimiento en comparación con el lodo A en las pruebas de reología y filtrado.

El efecto de la temperatura y la concentración de nanomaterial sobre las propiedades reológicas del lodo B<sub>0</sub> fue analizado estadísticamente. Se encontró que tanto concentración como temperatura afectan significativamente la viscosidad y el esfuerzo cedente de los lodos con contenido de OG, siendo la temperatura la que tiene un mayor impacto sobre estas propiedades. La presencia de óxido de grafeno a 2000 ppm aumentó la viscosidad plástica en un 19% a 25°C y un 26% a 80°C.

Los nanocompuestos de OG con óxido de zinc y magnetita sintetizados no tuvieron un efecto estadísticamente significativo sobre la viscosidad y el esfuerzo cedente de los lodos de perforación, aún en las condiciones de temperatura estudiadas. Cabe resaltar una disminución más acentuada sobre el esfuerzo cedente, es decir, un debilitamiento de las cargas electrostáticas, por la presencia de ZnO al incrementar la temperatura.

Los tres nanomateriales exhibieron una tendencia a reducir el filtrado a medida que aumentaba su concentración. Además, no afectaron negativamente la consistencia, plasticidad y espesor de la torta de lodo, con respecto al lodo base B<sub>0</sub>. Sin embargo, los nanocompuestos inicialmente aumentaron el volumen filtrado, alcanzando una disminución por debajo del lodo base solo a partir de 2000 ppm. Por su parte, las nanohojas de OG redujeron efectivamente el volumen filtrado desde la menor concentración, con reducciones del 33%, 37%, y hasta un 42% al emplear 500, 1000 y 2000 ppm, respectivamente, debido al incremento en viscosidad y a una menor permeabilidad de la torta por su geometría laminar.

Se realizaron pruebas de filtrado HPHT al lodo con 2000 ppm de OG (B3) debido a su mejor desempeño en pruebas de reología y filtrado API. La prueba reveló una reducción del 57%

en el volumen, con respecto al lodo base, a condiciones de 300 psig y 90°F. Adicionalmente, al aumentar la presión a 500 psig y la temperatura a 200°F, el filtrado del lodo B3 fue un 42% menor que el del fluido base, indicando la capacidad del óxido de grafeno para mejorar la eficiencia del fluido de perforación. Además, las tortas de lodo con óxido de grafeno exhibieron características favorables como ser plásticas, consistentes y con un espesor de aproximadamente 2 mm, respaldando la efectividad del nanomaterial en la formación de la torta.

## 6. Recomendaciones

Con base en los resultados obtenidos se sugiere explorar variantes en los métodos de síntesis para aumentar la presencia de grupos funcionales oxigenados en los nanocompositos de OG-ZnO y OG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Esto se puede llevar a cabo al optimizar la cantidad de agente oxidante (KMnO<sub>4</sub>) y el tiempo de oxidación, así como aumentar la concentración de OG en la síntesis de los nanocompositos.

Además, investigar estrategias para evaluar y mejorar la estabilidad en agua de los nanomateriales, ya que su baja capacidad de suspensión puede afectar su aplicabilidad en fluidos de perforación.

Se recomienda llevar a cabo pruebas a escala piloto para validar la eficacia de los nanomateriales grafénicos en condiciones más cercanas a las operaciones de campo, evaluando su desempeño y estabilidad en el tiempo.

Es crucial realizar evaluaciones exhaustivas del impacto ambiental y la seguridad en el trabajo asociados con la utilización de nanomateriales en la perforación, para garantizar su aplicación segura y sostenible.

### Referencias Bibliográficas

- Aftab, A., Ali, M., Sahito, M. F., Mohanty, U. S., Jha, N. K., Akhondzadeh, H., Azhar, M. R., Ismail, A. R., Keshavarz, A., & Iglauer, S. (2020). Environmental Friendliness and High Performance of Multifunctional Tween 80/ZnO-Nanoparticles-Added Water-Based Drilling Fluid: An Experimental Approach. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(30), 11224–11243. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02661>
- Aftab, A., Ismail, A. R., & Ibupoto, Z. H. (2016). Enhancing the rheological properties and shale inhibition behavior of water-based mud using nanosilica , multi-walled carbon nanotube , and graphene nanoplatelet. *Egyptian Journal of Petroleum*. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.05.004>
- Aftab, A., Ismail, A. R., Khokhar, S., & Ibupoto, Z. H. (2016). Novel zinc oxide nanoparticles deposited acrylamide composite used for enhancing the performance of water-based drilling fluids at elevated temperature conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.08.014>
- American Petroleum Institute (API). (2009). *Recommended Practice for Field Testing Water-based Drilling Fluids - Part 1: Water-based fluids* (4th ed.).
- Aramendiz, J., & Imqam, A. (2019). Water-based drilling fluid formulation using silica and graphene nanoparticles for unconventional shale applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 179(February), 742–749. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.085>
- Asoufi, H. M., Al-Antary, T. M., & Awwad, A. M. (2018). Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles Synthesis and Anti Green Peach Aphid Activity (*Myzus persicae* Sulzer). *Journal of Chemistry and Biochemistry*, 6(1), 9–16. <https://doi.org/10.15640/jcb.v6n1a2>

Baker Hughes. (2006). *Drilling Fluids Reference Manual. Reference Manual*, 1–775.

<https://www.google.co.uk/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0ahUKEwjAk6aV->

[fjSAhUqIsAKHe2jCVcQFggfMAE&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffile.PostFileLoader.html%3Fid%3D5733bd33615e2775127a46b7%26assetKey%3DAS%253A360698208112640%2540146300](https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=3D5733bd33615e2775127a46b7%26assetKey%3DAS%253A360698208112640%2540146300)

Betiha, M. A., Dardir, M. M., Abuseda, H., Negm, N. A., & Ahmed, H. E. (2021). Improving the performance of water-based drilling fluid using amino acid-modified graphene oxide nanocomposite as a promising additive. *Egyptian Journal of Chemistry*, 64(4), 1799–1806. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2020.52219.3075>

Castro, D. A. (2012). *Diseño de un fluido de perforación para zonas de pérdida en formación productora del campo castilla utilizando grafito y carbonato de calcio como material puenteante.*

Chacón, D. C., & García, B. (2019). *Propuesta de un plan de mejoramiento para la prevención y control de las pérdidas de circulación en la perforación de los pozos A y B en el campo Castilla de Ecopetrol S.A.*

Chaparro, N. D., & Villamil, L. T. (2017). *Evaluación técnico-financiera mediante pruebas de laboratorio del uso de microesferas huecas de vidrio en fluido de perforación base agua para campo castilla* (Vol. 87, Issue 1,2).

Compeán-Jasso, M. E., Ruiz, F., Martínez, J. R., & Herrera-Gómez, A. (2008). Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis. *Materials Letters*, 62(27), 4248–4250. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.053>

Contreras Toloza, W. A. (2020). *Síntesis y Evaluación de la Actividad de un Composito de ZnO y Grafeno hacia la Degradación Fotocatalítica de Fenoles en Medio Acuoso.*

- Cook, J., Growcock, F., Hodder, M., Quan, G., & Oort, E. van. (2011). Estabilización del pozo para prevenir pérdidas de circulación es wide. *Oilfield Review*, 23(4), 26–35.
- Danish Haneef, M., & Abdo, J. (2012). Growth of ZnO nanorods in clay matrix to ensure uniform dispersion in drilling fluids. *Technical Proceedings of the 2012 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2012, 1*, 652–655.
- Dejtaradon, P., Hamidi, H., Chuks, M. H., Wilkinson, D., & Rafati, R. (2019). Impact of ZnO and CuO nanoparticles on the rheological and filtration properties of water-based drilling fluid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 570(December 2018), 354–367. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.050>
- Ghayedi, A., & Khosravi, A. (2020). Laboratory investigation of the effect of GO-ZnO nanocomposite on drilling fluid properties and its potential on H<sub>2</sub>S removal in oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 184(July 2019), 106684. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106684>
- Gómez, I. D. (2012). *Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido*. Universidad Industrial de Santander.
- Gupta, V., Sharma, N., Singh, U., Arif, M., & Singh, A. (2017). Higher oxidation level in graphene oxide. *Optik*, 143, 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.05.100>
- Ibrahim, A., Ridha, S., Amer, A., Shahari, R., & Ganat, T. (2019). Influence of degree of dispersion of noncovalent functionalized graphene nanoplatelets on rheological behaviour of aqueous drilling fluids. *International Journal of Chemical Engineering*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/8107168>
- Kamali, F., Saboori, R., & Sabbaghi, S. (2021). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CMC nanocomposite performance evaluation as rheology modifier and fluid loss control characteristic additives in water-based

- drilling fluid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 205(March), 108912.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108912>
- Khorsand Zak, A., Razali, R., Abd Majid, W. H., & Darroudi, M. (2011). Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 6(1), 1399–1403. <https://doi.org/10.2147/ijn.s19693>
- Kosynkin, D. V., Ceriotti, G., Wilson, K. C., Lomeda, J. R., Scorsone, J. T., Patel, A. D., Friedheim, J. E., & Tour, J. M. (2012). Graphene oxide as a high-performance fluid-loss-control additive in water-based drilling fluids. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(1), 222–227. <https://doi.org/10.1021/am2012799>
- Kusrini, E., Oktavianto, F., Usman, A., Mawarni, D. P., & Alhamid, M. I. (2020). Synthesis, characterization, and performance of graphene oxide and phosphorylated graphene oxide as additive in water-based drilling fluids. *Applied Surface Science*, 506, 145005. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145005>
- Kusrini, E., Suseno, B., Khalil, M., Nasruddin, & Usman, A. (2018). Study of the use of nanomaterials as drilling mud additives. *E3S Web of Conferences*, 67, 1–8. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186702007>
- Lozano Salazar, V., Rivas Hoyos, D., Loza, J., Suárez, D., & Calderón, Z. (2011). *Metodología para la selección de pozos candidatos a perforar en condiciones de bajo-balance. Aplicación al campo Castilla de Ecopetrol S.A.* 9.
- Medhi, S., Chowdhury, S., Bhatt, N., Gupta, D. K., Rana, S., & Sangwai, J. S. (2021). Analysis of high performing graphene oxide nanosheets based non-damaging drilling fluids through rheological measurements and CFD studies. *Powder Technology*, 377, 379–395. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.053>
- Medhi, S., Gupta, D. K., & Sangwai, J. S. (2021). Impact of zinc oxide nanoparticles on the

- rheological and fluid-loss properties, and the hydraulic performance of non-damaging drilling fluid. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 88(November 2020), 103834. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103834>
- MI-SWACO. (1998). *HANDBOOK of Drilling Fluids*.
- Mitchell, R. F., & Miska, S. Z. (2011). Fundamentals of Drilling Engineering. In *Society of Petroleum Engineers* (Vol. 12). <https://doi.org/10.1002/9781119083931>
- Mohideen, A. A. M., Saheed, M. S. M., & Mohamed, N. M. (2019). Multiwalled carbon nanotubes and graphene oxide as nano-additives in water-based drilling fluid for enhanced fluid-loss-control & gel strength. *AIP Conference Proceedings*, 2151. <https://doi.org/10.1063/1.5124631>
- Perween, S., Beg, M., Shankar, R., Sharma, S., & Ranjan, A. (2018). *Effect of zinc titanate nanoparticles on rheological and filtration properties of water based drilling fluids*. 170(July), 844–857. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.006>
- Ponmani, S., Nagarajan, R., & Sangwai, J. S. (2016). *Effect of Nanofluids of CuO and ZnO in Polyethylene Glycol and Polyvinylpyrrolidone on the Thermal , Electrical , and Filtration-Loss Properties of Water-Based Drilling Fluids*. August 2015.
- Ramírez, A. T. (2021). *Aplicación de un método experimental para el aumento de la eficiencia de remoción de la torta del lodo en la perforación de formaciones depletadas en el campo Castilla*. 7, 6.
- Rezaei, A., Nooripoor, V., & Shahbazi, K. (2020). Applicability of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for improving rheological and filtration properties of bentonite-water drilling fluids in the presence of sodium, calcium, and magnesium chlorides. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(6), 2453–2464. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00920-6>
- Ridha, S., Ibrahim, A., Shahari, R., & Fonna, S. (2018). Graphene nanoplatelets as high-

- performance filtration control material in water-based drilling fluids. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 352(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/352/1/012025>
- Sabbaghi, S., & Rezvani, A. (2020). Experimental investigation of rheological & filtration properties and thermal conductivity of water-based drilling fluid enhanced. *Powder Technology*, 368, 323–341. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.04.049>
- Salehi Morgani, M., Saboori, R., & Sabbaghi, S. (2017). Hydrogen sulfide removal in water-based drilling fluid by metal oxide nanoparticle and ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. *Materials Research Express*, 4(7). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa707b>
- Taha, N. M., & Lee, S. (2015). *Nano Graphene Application Improving Drilling Fluids Performance*. December, 6–9.
- Tour, J. M., Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., & Lu, W. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Vryzas, Z., Kelessidis, V. C., Bowman, M. B. J., Nalbantian, L., Zaspalis, V., Mahmoud, O., & Nasr-El-Dinmar, H. (2017). *Smart Magnetic Drilling Fluid With In-Situ Rheological Controllability Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles*.
- Vryzas, Z., Mahmoud, O., Nasr-El-Din, H., Zaspalis, V., & Kelessidis, V. C. (2016). Incorporation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as drilling fluid additives for improved drilling operations. *Proceedings of the International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering - OMAE*, 8, 1–10. <https://doi.org/10.1115/OMAE2016-54071>
- William, J., Ponmani, S., Samuel, R., Nagarajan, R., & Sangwai, J. S. (2014). Effect of CuO and ZnO nanofluids in xanthan gum on thermal, electrical and high pressure rheology of water-based drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 117, 15–27.

<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.03.005>

Wu, Y., Yan, Z., Wang, P., Luo, P., & Lin, Y. (2016). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/poly(acrylic acid) hybrid nanoparticles for water-based drilling fluids. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(40), 4–9. <https://doi.org/10.1002/app.44010>

Xuan, Y., Jiang, G., & Li, Y. (2014). Nanographite Oxide as Ultrastrong Fluid-Loss-Control Additive in Water-Based Drilling Fluids. *Journal of Dispersion Science and Technology*, November 2014, 37–41. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.858350>