

167

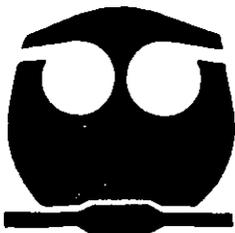


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y APLICACION DE POLIMEROS DEL CLORURO DE DIALIL DIMETIL AMONIO COMO INHIBIDORES DE HIDRATACION DE LUTITAS EN FLUIDOS DE PERFORACION BASE AGUA.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
I N G E N I E R A Q U I M I C A
P R E S E N T A :
BIBIANA ALEJANDRA YAÑEZ MARTINEZ



MEXICO, D. F.



28/543

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente: Natalia Elvira de la Torre Aceves

Vocal: Carlos Guzmán de las Casas

Secretario: Simón Hernández Ortega

1er. Suplente: Marco Antonio Uresti Maldonado

2o. Suplente: Rosa María Domínguez Martínez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química. Edificio D. Laboratorio 324.
Instituto Mexicano del Petróleo. Laboratorio de Fluidos de Perforación.


M. en C. Carlos Guzmán de las Casas
Asesor del Tema


I. Q. Cristina Avilés Alcántara
Supervisor Técnico


Bibiana Alejandra Yáñez Martínez.
Sustentante

Este trabajo se realizó bajo la dirección del M. en C. Carlos Guzmán de la Casas y la Ing. Cristina Avilés Alcántara, en las instalaciones de la Facultad de Química y del Instituto Mexicano del Petróleo, con el apoyo de este último a través del programa de becas para la formación de los recursos humanos.

❖ A mi papá: Roberto Yáñez. Por todo lo que ha hecho para que yo pueda seguir adelante.

❖ A mi mamá: Yolanda Martínez. Por el cariño y la ayuda que siempre me ha brindado. Su paciencia, su optimismo y su fortaleza, han logrado hacerme llegar hasta donde estoy.

❖ A mis hermanos: Carlos y Susanita. Por su compañía y su apoyo.

❖ A mi tío: Jesús Zárate. Por todo el tiempo y la atención que dedicó a mi formación.

❖ A mis abuelos y a mi tía: Antonio Zárate, Asunción Rivera y Guadalupe Tovar. Por sus cuidados y el tiempo que me dedicaron.

❖ A toda mi familia. Por ayudarme cuando la necesito

Agradecimientos:

- ❖ *A la Ing. Cristina Avilés Alcántara y al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas, por las facilidades y la ayuda que me ofrecieron para realizar este trabajo, así como por el tiempo invertido en la revisión del mismo.*
 - ❖ *A Soledad Bernal, Oscar de la Torre, Guillermo Muñoz y a Sadott Pacheco, por la ayuda en la elaboración de esta tesis.*
 - ❖ *A David Villagómez, por su ayuda y por los momentos felices que hemos compartidos.*
 - ❖ *A Rosa Nuñez, por la amistad incondicional que en ella encontré.*
 - ❖ *A David Peralta, por haberme ayudado cuando más lo necesitaba.*
 - ❖ *A todos mis compañeros y compañeras, por todo lo que vivimos durante la carrera.*
-
-

ÍNDICE.

INTRODUCCIÓN	I
RESUMEN	IV
OBJETIVOS	V
CAPÍTULO I. LUTITAS Y ARCILLAS	
1.1. Lutitas	1
1.2. Arcillas	2
1.2.1. Estructura de las arcillas	2
1.2.2. Propiedades de las arcillas	7
CAPÍTULO II. FLUIDOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA.	
2.1. Generalidades de los fluidos de perforación	10
2.1.1. Fluidos de perforación y su función	10
2.1.2. Clasificación	10
2.1.3. Propiedades	11
2.2. Fluidos de perforación base agua	12
2.2.1. Aditivos y su función	13
2.2.2. Clasificación	17
2.2.3. Ventajas y desventajas de los fluidos de perforación base agua	19
2.3. Reología de los fluidos de perforación base agua	20
2.3.1. Conceptos y definiciones	20
2.3.2. Comportamiento de flujo de los fluidos de perforación	23
2.3.3. Modelos reológicos usados para fluidos de perforación	23
2.3.4. Tixotropía	27

CAPÍTULO III. PROCESO DE HIDRATACIÓN Y MECANISMOS DE INHIBICIÓN.

3.1. Proceso de hidratación	28
3.2. Mecanismos de inhibición	31

CAPÍTULO IV. POLÍMEROS ESTABILIZADORES DE LUTITAS.

4.1. Tipos de polímeros	36
4.2. Propiedades y características de los polímeros iónicos	37
4.3. Factores que afectan las propiedades de los polímeros iónicos	37
4.4. Proceso de polimerización para polímeros iónicos	39
4.5. Generalidades sobre la síntesis y estructura del poli(cloruro de dialil dimetil amonio)	52

CAPÍTULO V. MECANISMO DE INHIBICIÓN DE HIDRATACIÓN CON POLÍMEROS.

5.1. Influencia de la carga del polímero	55
5.2. Influencia de la distribución del peso molecular	58
5.3. Desempeño de polímeros en fluidos como inhibidores de hidratación y encapsuladores	60

CAPÍTULO VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6.1. Síntesis de polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio	63
6.1.1. Síntesis	64
6.1.2. Separación del monómero que no reacciona del polímero sintetizado	72
6.1.3. Determinación de la conversión por medio de la técnica de gravimetría	72
6.2. Formulación y evaluación de fluidos de perforación que contienen polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio	73
6.2.1. Formulación de los fluidos	73
6.2.2. Capacidad de intercambio catiónico	74
6.2.3. Determinación de densidad y pH	75
6.2.4. Reología	76
6.2.5. Añejamiento dinámico de los fluidos durante 18 h	77
6.2.6. Prueba de dispersión de núcleo	79
6.2.7. Filtrado API (filtración estática a alta presión y temperatura ambiente)	79
6.2.8. Tiempo de succión capilar	80
6.2.9. Prueba de hinchamiento (Expansión en volumen)	81

CAPÍTULO VII. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS.

7.1. Síntesis de polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio	84
7.1.1. Condiciones de síntesis	84
7.1.2. Separación del polímero de la mezcla de reacción y comentarios sobre su conversión	90
7.1.3. Selección de los polímeros a evaluar en el lodo de perforación	92
7.2. Formulación y evaluación de fluidos de perforación que contienen polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio	96
7.2.1. Capacidad de intercambio catiónico	96
7.2.2. Prueba de dispersión de núcleo	97
7.2.3. Filtrado API (filtración estática a alta presión y temperatura ambiente)	100
7.2.4. Prueba de hinchamiento (Expansión en volumen)	101
7.2.5. Tiempo de succión capilar	105
7.2.6. Evaluación del mecanismo de inhibición de hidratación empleado por el dadmac y por los poli(dadmac) A y B, a partir de las pruebas de CIC, dispersión, expansión y TSC	107
7.2.7. Propiedades reológicas	109
7.3. Selección del modelo reológico para cada fluido	123

CAPÍTULO VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

9.1. Conclusiones	131
9.2. Recomendaciones	132

ANEXO I. Tablas y gráficas de modelos reológicos finales	133
---	-----

ANEXO II. Secuencias de cálculo	169
--	-----

GLOSARIO	177
-----------------	-----

BIBLIOGRAFIA	181
---------------------	-----

INTRODUCCIÓN.

La perforación de pozos petroleros es un proceso complejo que ha ido evolucionando a través del tiempo. Actualmente se emplea el sistema de perforación rotatoria, el cual consiste en emplear una barrena rotatoria que cortará la roca para de este modo hacer el agujero.

La barrena (que se presiona contra el fondo del agujero) se une con la tubería de perforación, la cual se extenderá hasta la superficie en donde a su vez se conectará con la flecha (tubo de acero) que permitirá el movimiento rotatorio de la barrena.

A medida que se avanza en la perforación, es necesario sacar los fragmentos de roca que se producen (recortes), para esto se emplea una suspensión de arcilla, barita, aditivos químicos y agua o aceite denominada fluido o lodo de perforación, dicho fluido se introduce por la flecha, se conduce por la tubería de perforación y sale por los orificios de la barrena, para después ascender por el ánulo (espacio que queda entre la tubería de perforación y las paredes del pozo) llevando consigo los recortes. Ya en la superficie los recortes son separados del resto del fluido por medio de las zarandas y el fluido se deposita en una presa en donde se someterá a diversos tratamientos (según lo requiera) para reacondicionarlo. Además de acarrear los recortes, el fluido tiene otras funciones entre las que destacan: lubricar la barrena y mantener la integridad del pozo; es decir, evitar que las paredes del pozo se derrumben (fig. 1.1).

Los fluidos de perforación pueden agruparse básicamente en dos categorías: a) base agua y b) base aceite. Dado que el fluido interacciona con las paredes y los recortes del pozo, el uso de uno u otro está determinado por la composición mineralógica de la pared del pozo, debido a que existen zonas conformadas por lutitas altamente hidratables, las cuales adsorben agua fácilmente ocasionando que los recortes se hinchen y se desintegren en el fluido modificándole sus propiedades, mientras que el hinchamiento de las lutitas contenidas en las paredes provocará el derrumbe de las paredes del pozo (inestabilidad del pozo). Para estos casos, los fluidos base aceite son los mejores. Sin embargo, las normas ambientales actuales demandan el reemplazo de los lodos base aceite por otros cuyo impacto sobre el medio ambiente no sea tan dañino. Lo que nos lleva a emplear fluidos base agua. Afortunadamente, los avances en el estudio de la interacción fluido/lutita han dado como resultado el desarrollado nuevos aditivos que ayudan a mejorar la estabilidad del pozo cuando se usan fluidos base agua. Entre éstos aditivos se encuentran los inhibidores de hidratación, los cuales comprenden una gran variedad de cationes y de polímeros. Los inhibidores de hidratación tiene dos importantes funciones: a) "retardar" y/o disminuir la capacidad de hidratación de las arcillas presentes en la formación, y b) evitar la desintegración de éstas. Así, la inhibición se llevará a cabo a través de diferentes mecanismos, los cuales dependerán del tipo de catión, y en el caso de los polímeros estará sujeta a la naturaleza (no iónico o iónico) y a los pesos moleculares de éstos (alto o bajo). Este trabajo

se enfocará a los mecanismos de inhibición con polímeros iónicos, en especial con los del tipo catiónico. Consta de ocho capítulos. Los primeros cinco hacen un resumen de toda la teoría que se requiere para entender mejor lo que se hizo en la tesis.

En el capítulo I se explica lo que son las lutitas y las arcillas. Además se describen las estructuras y propiedades de las últimas. El capítulo II trata de lo que son los fluidos de perforación, sus aditivos, su clasificación, sus características, sus propiedades y su función dentro del pozo. El capítulo III se enfoca en describir como se lleva a cabo la hidratación de las arcillas y los mecanismos de que se dispone para evitarla. En los capítulos IV y V se habla de los tipos de polímeros estabilizadores de lutitas que existen, de sus propiedades y de sus características. Asimismo, se describe el mecanismo de reacción y la estructura de los polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio. Además, se menciona la influencia que tiene la naturaleza iónica y el peso molecular del polímero sobre el mecanismo de inhibición de hidratación.

En el capítulo VI se menciona como se llevaron a cabo cada una de las pruebas a las que se sometieron los polímeros obtenidos y los fluidos de perforación. En el capítulo VII se presentan los resultados obtenidos así como su análisis.

Finalmente, en el capítulo VIII se listan las conclusiones y las recomendaciones que ayudarán en la realización de los trabajos posteriores.

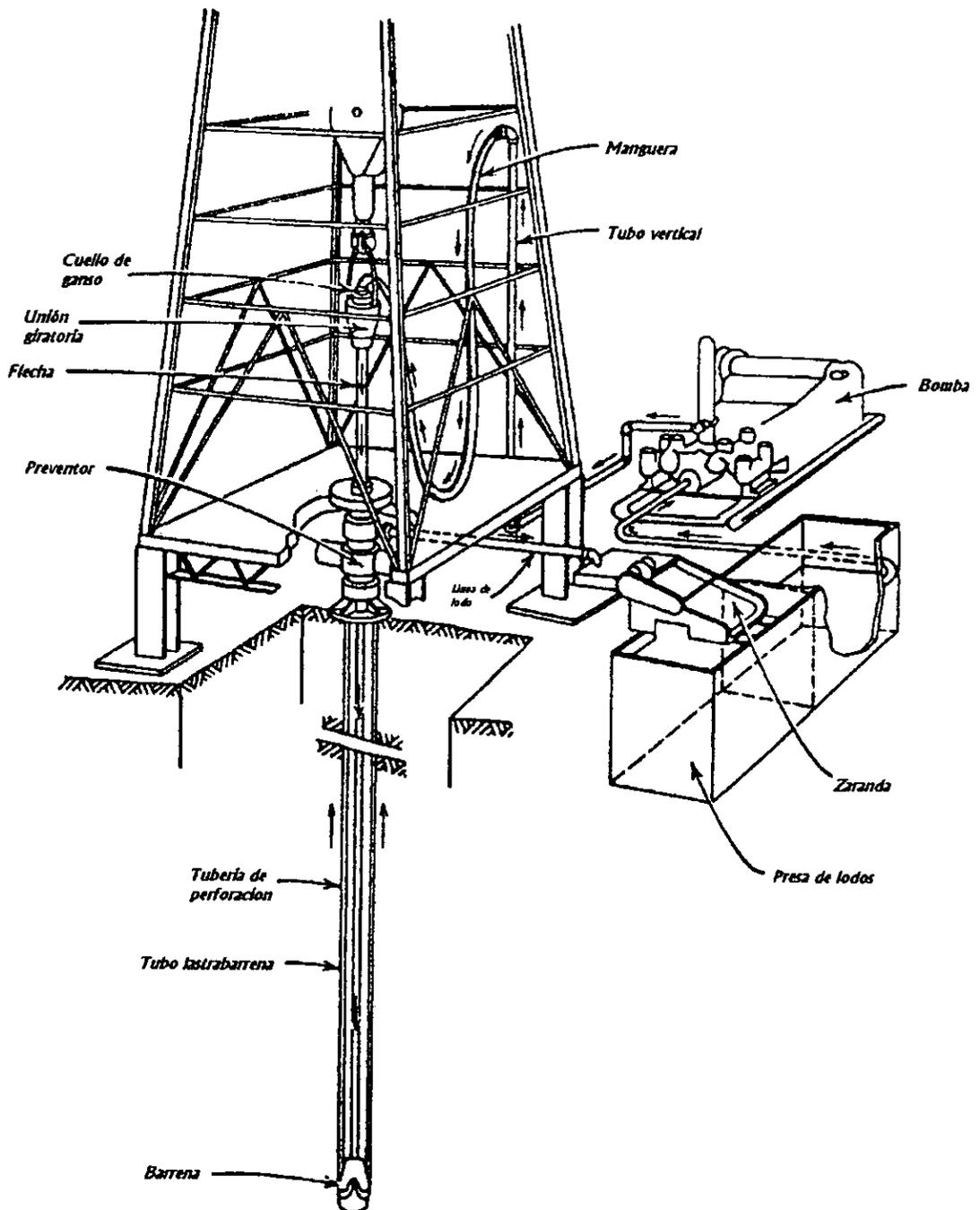


Figura I.1. Esquema de perforación.

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron dos polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio (poli(dadmac) A y B, ambos de naturaleza catiónica) y además se evaluó su desempeño como inhibidores de hidratación en fluidos de perforación base agua.

La síntesis de los polímeros se llevó a cabo mediante un proceso en solución vía radicales libres y con una adición en semi-lotes del iniciador en solución. Mientras que la separación del dadmac de la mezcla final de reacción se realizó con una mezcla metanol-acetona.

Se prepararon seis fluidos: dos testigos y cuatro con los diferentes inhibidores a probar (dadmac, poli(dadmac)A, poli(dadmac)B y un inhibidor comercial de carácter anfótero). El desempeño de los inhibidores se evaluó sometiendo a dichos fluidos a las siguientes pruebas: a) tiempo de succión capilar (TSC), b) expansión en volumen, c) dispersión, d) capacidad de intercambio catiónico (CIC) y e) reología.

La finalidad de haber introducido un inhibidor comercial es comparar los resultados que se obtengan de este con los de los otros inhibidores.

OBJETIVOS.

1. Sintetizar polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio que sean solubles en agua.
2. Evaluar el desempeño de dichos polímeros como inhibidores de hidratación de lutitas.
3. Determinar el tipo de mecanismo por el cual los polímeros sintetizados llevan a cabo la inhibición de la hidratación de las arcillas.
4. Probar la compatibilidad de los polímeros sintetizados con el resto de los aditivos del fluido.
5. Observar el efecto que provocan los polímeros sobre las propiedades reológicas de los fluidos que los contengan.

CAPÍTULO I.

LUTITAS Y ARCILLAS.

1.1. Lutitas.²⁶

La lutita es una roca sedimentaria compuesta en su mayor parte por arcillas minerales (caolinita, montmorillonita, illita y clorita) y cuarzo. Así, los óxidos más abundantes son: SiO_2 y Al_2O_3 . Este tipo de roca es la más susceptible a la inestabilidad ya que es afectada fácilmente por el agua.

La estabilidad de las lutitas está relacionada con los siguientes factores:

- ❖ cantidad de arcilla presente
- ❖ tipo de arcilla
- ❖ profundidad de la formación
- ❖ cantidad de agua en la lutita

En la tabla 1.1. se presenta la clasificación general de las lutitas:

Tabla 1.1. Clasificación de las lutitas.

CLASE	TEXTURA	CIC ^a	CONTE- NIDO DE AGUA	%PESO DE AGUA	CONTENIDO DE ARCILLA	%PESO DE ARCILLA	DENSIDAD
A	suave	20-40	Libre y enlazada	25-70	montmorilloni ta e illita	20-30	1.2-1.5
B	firme	10-20	Enlazada	15-25	illita y láminas mezcladas de montmorilloni ta-illita	20-30	1.5-2.2
C	dura	3-10	Enlazada	5-15	trazas de montmorilloni ta en illita	20-30	2.2-2.5
D	quebradiza	0-3	Enlazada	2-5	illita, caolinita clorita	5-30	2.5-2.7
E	firme-dura	10-20	Enlazada	2-10	mezcla de láminas de montmorilloni ta-illita	20-30	2.3-2.7

^a CIC = Capacidad de intercambio catiónico.

1.2. Arcillas.¹

Las arcillas son cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y que consiste de un material granulado muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 2 micras, y que se componen principalmente de silicatos y aluminatos hidratados.

Las arcillas están formadas por una serie de láminas apiladas, una encima de la otra, las cuales se separan cuando se ponen en contacto con agua y se contraen cuando se extrae el agua.

1.2.1. Estructura de las arcillas.^{1,9}

Existen básicamente dos unidades estructurales involucradas en las redes atómicas de la mayoría de los minerales: los silicatos y los aluminatos.

La unidad básica de los silicatos es un tetraedro de silicio, el cual está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno equidistantes de éste (o hidroxilos si se necesita balancear la estructura) (fig. 1.1).

Los tetraedros se agrupan en una red hexagonal, la cual se repite indefinidamente para formar una hoja tetraédrica (T) (fig. 1.1).

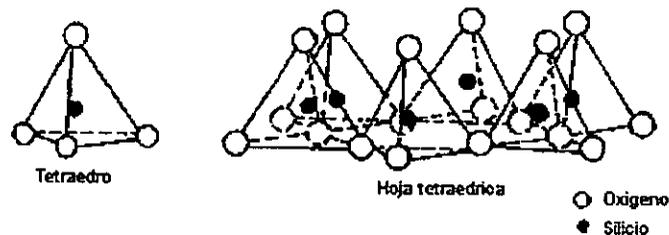


Figura 1.1. Tetraedro y hoja tetraédrica.

De acuerdo con la figura 1.1, parecería que la hoja tetraédrica está en el plano, sin embargo esto no es así, ya que los ángulos de enlace no lo permiten.

En el caso de los aluminatos la unidad básica es un octaedro de aluminio (en algunos casos el aluminio puede ser sustituido por átomos de Fe, Mg); en esta unidad el aluminio está en coordinación octaédrica con seis átomos de oxígeno o hidroxilos equidistantes al átomo central (fig. 1.2).

Los octaedros también se unen para generar hojas octaédricas (O) (fig. 1.2).

Las arcillas más abundantes en la composición de las lutitas son:

- a) caolinita,
- b) montmorillonita,
- c) illita y
- d) clorita.

A continuación se describe brevemente su estructura.

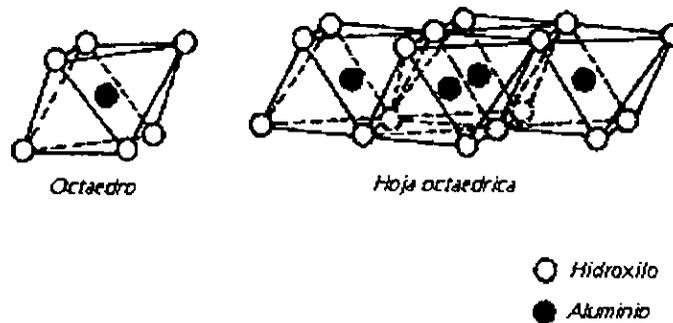


Figura 1.2. Octaedro y hoja octaédrica.

1.2.1.1. Caolinita: La caolinita se forma cuando una hoja tetraédrica (T) se combina con una octaédrica (O), generando una lámina tipo T-O o bien 1:1 (fig. 1.4). Las hojas tetraédricas de silicio y las octaédricas de aluminio se unen compartiendo oxígenos, mientras que la superficie inferior de la hoja octaédrica está compuesta de iones hidroxilo. Así, cada átomo de aluminio está unido a dos átomos de oxígeno y a un grupo hidroxilo. Los átomos de silicio están unidos a átomos de oxígeno, uno en la hoja octaédrica junto con otros tres en lo alto de la estructura.

Dado que las hojas de silicatos y aluminatos están covalentemente unidas (comparten los mismos átomos de oxígeno), las fuerzas de solvatación, eléctricas, hidrodinámicas y de capilaridad que se apliquen, no serán suficientes para separar dos hojas que formen una lámina. Sin embargo, las partículas de caolinita que existen están compuestas de muchas láminas apiladas una encima de la otra (fig. 1.3). Las fuerzas que atan las láminas manteniéndolas juntas son enlaces de hidrógeno aunados a las fuerzas de van der Waals. La fuerza de este tipo de enlaces es suficiente para prevenir la penetración del agua entre las láminas cuando las partículas de caolinita se sumergen en agua, evitando así su hinchamiento.

1.2.1.2. Montmorillonita: La montmorillonita (esmeclita) está compuesta de láminas tipo T-O-T, 2:1, (fig. 1.5), cada lámina tiene 3 hojas (dos de tetraedros de silicio alrededor de una hoja central de octaedros de aluminio), las cuales están covalentemente unidas. Todas las puntas de los tetraedros señalan en la misma dirección hacia el centro de la unidad. Las hojas tetraédricas y octaédricas están combinadas, así que las puntas de los tetraedros y los hidroxilos de la hoja octaédrica forman una superficie común. Las partículas de montmorillonita están formadas por varias láminas apiladas una encima de la otra (fig. 1.6). En el apilamiento de las hojas de silicato-aluminato-silicato ("cristal lattice = red") (fig. 1.7) las capas de oxígeno de cada unidad están adyacentes a las

láminas de oxígeno de las unidades vecinas, lo que da como resultado un enlace muy débil y una excelente división entre ellas. Esto ocasiona que moléculas de agua, cationes e incluso materia orgánica puedan penetrar entre las láminas separándolas y expandiendo la red. Por lo tanto, el espacio entre las láminas (espacio-c o basal) (fig. 1.7) no está fijo, pero varía de 0.96 nm cuando las moléculas que están entre las láminas son no polares, hasta una completa separación de las láminas cuando la polaridad de las moléculas del líquido que se encuentra entre las láminas es relativamente alta. Esto se debe a un aumento en la carga superficial negativa. Por ejemplo, cuando el agua (que es una molécula polar) entra en el espacio-c, la parte de la molécula con carga parcial positiva se adhiere a la superficie cargada negativamente. De este modo aumenta la carga negativa en cada lámina y por consiguiente la repulsión entre ellas. El aumento en la carga negativa se debe a que sólo uno de los hidrógenos de la molécula de agua se une a una molécula de oxígeno (de la hoja tetraédrica), lo cual ocasiona que en lugar de tener dos electrones no compartidos tengamos tres; uno de la molécula de oxígeno de la hoja tetraédrica y dos de la molécula de agua que se unió con dicho oxígeno.

1.2.1.3. Illita: La estructura básica de los minerales de illita es similar a la red de la montmorillonita, excepto por el reemplazo de algunos átomos de silicio por otros de aluminio, lo que origina una deficiencia de carga que es balanceada por iones potasio, y éstos se posicionan entre las láminas.

En algunas illitas naturales, la sustitución de iones aluminio por silicio es menor y los iones potasio entre las láminas pueden ser parcialmente reemplazados por otros cationes (posiblemente calcio, magnesio, o incluso hidrógeno). Dependiendo del grado en que el aluminio haya sido sustituido por el silicio y otros cationes, las illitas pueden presentar algo de hinchamiento al contacto con agua. Esta penetración del agua entre las láminas podría variar de lámina a lámina.

1.2.1.4 Clorita: La principal estructura de la clorita es la del tipo 2:1 o lámina tipo T-O-T. Se caracteriza porque las láminas están unidas con hojas de brucita ($MgOH_2$) y además por el reemplazo de silicio por aluminio en las hojas tetraédricas. La composición química de la clorita varía de ser rica en Mg a ser rica en Fe.

El enlace entre las láminas es de carácter parcialmente electrostático, esto debido al reemplazo del silicio por el aluminio, y en parte a la interacción entre los oxígenos y los hidroxilos adyacentes. Este último mecanismo de enlace por hidrógeno es similar al que se encontró en las caolinitas, por lo que prácticamente no presentan hinchamiento alguno.

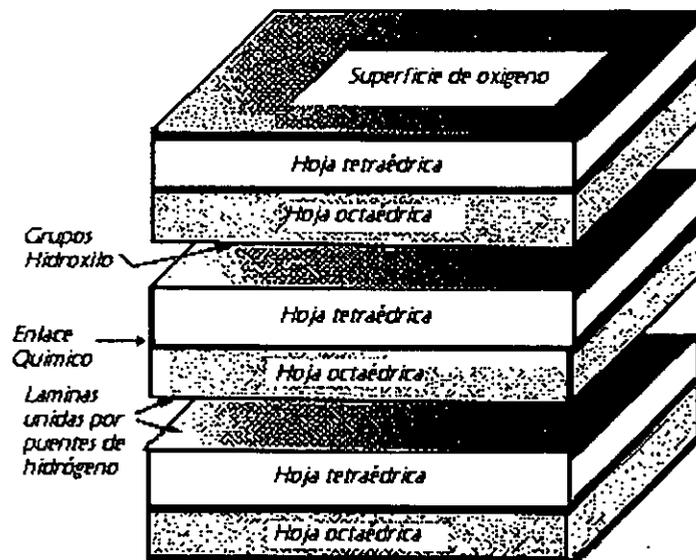


Figura 1.3. Láminas T-O.

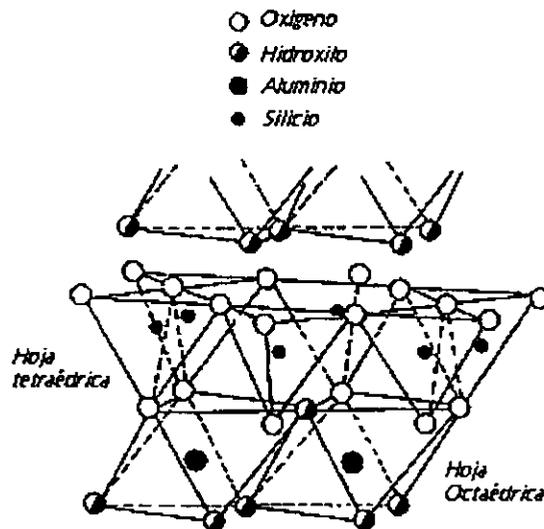


Figura 1.4. Lámina T-O.

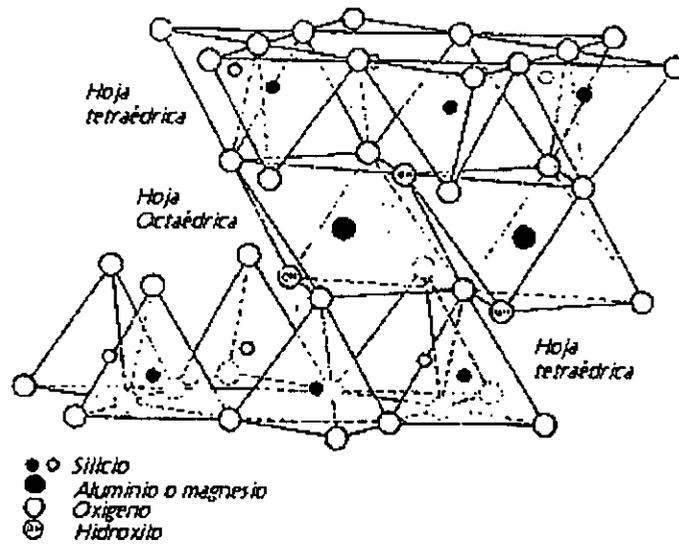


Figura 1.5. Lámina T-O-T.

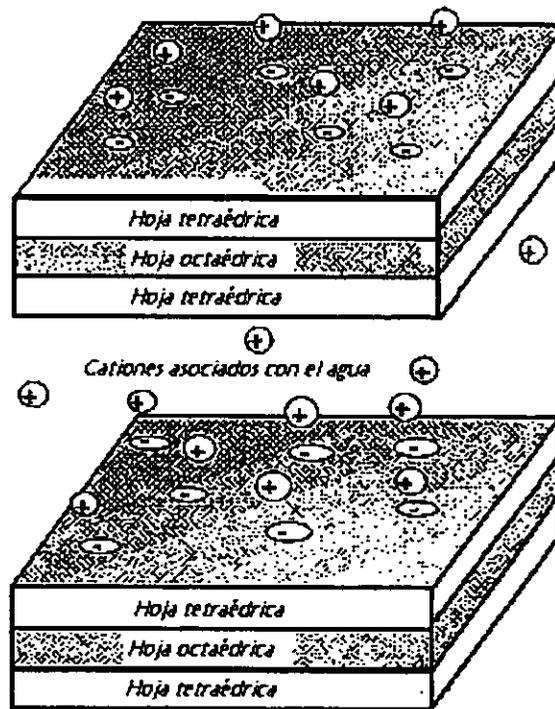


Figura 1.6. Láminas T-O-T.

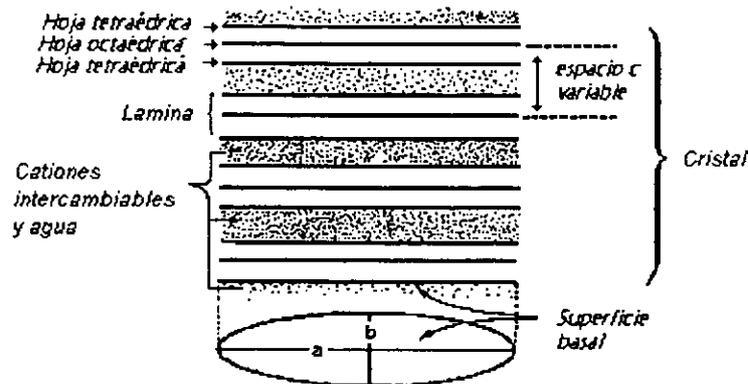


Figura 1.7. Espacio c.

1.2.2. Propiedades de las arcillas.^{3,9,7,12}

1.2.2.1. Carga superficial: La carga superficial se puede originar por diversos mecanismos, a continuación se nombran tres de ellos responsables de la carga superficial:

a) *Sustitución isomórfica:* Consiste en la sustitución de un ión por otro; por ejemplo: la sustitución de un aluminio por un silicio dentro de la estructura tetraédrica. Puede originarse durante el proceso de diagénesis, cuando el ión "equivocado" se incorpora en los sitios de la estructura. Se llama así porque la morfología del mineral no se altera. Sin embargo, la sustitución del Si^{4+} por el Al^{3+} deja un exceso de carga negativa dentro de la estructura de la red. Sustituciones similares, tales como la de Al^{3+} por Fe^{2+} o Mg^{2+} , también dejarán un exceso de carga negativa dentro de la estructura. Esta carga está fija o congelada dentro de la estructura y no será alterada por cambios en la composición de la solución.

b) *Enlaces rotos o dislocaciones a lo largo de las caras del cristal:* generan cargas positivas.

c) *Hidroxilación de óxidos minerales y silicatos en agua:* Esta reacción tiene lugar sobre la superficie expuesta del mineral y puede ser visualizada como sigue:



donde:

M^+ = ión metálico incorporado dentro de la red cristalina, cercano a la superficie y expuesto al agua.

MO^- = ión óxido

MOH = sitio hidroxilado.

Romper un enlace metal-oxígeno produce dos superficies hidroxílicas. Estos sitios hidroxílicos son anfóteros y pueden recibir o donar un protón (H^+) dependiendo del pH del agua en contacto con el mineral. A un pH bajo donde hay muchos protones es más probable que los sitios hidroxílicos (MOH) acepten un protón (MOH_2^+) en lugar de donarlo. Por otra parte, a un pH básico es más probable que el sitio hidroxílico (MOH) ceda un protón dejando un grupo MO^- . Esto es de gran importancia ya que cierto tipo de fluidos de perforación presenta un pH elevado.⁹

1.2.2.2. Capacidad de intercambio catiónico: Se define como la cantidad total de cationes adsorbidos por una arcilla, expresada en miliequivalentes por cien gramos de arcilla seca.

Frecuentemente esta propiedad se abrevia como: C.I.C. Los cationes intercambiados son aquellos que se encuentran en los sitios de arcillas con deficiencia de carga positiva o exceso de carga negativa, por ejemplo: sitios con sustitución isomórfica

La reacción de intercambio está gobernada principalmente por la concentración relativa de las diferentes especies de iones en cada fase como lo expresa la ley de acción de masas. Por ejemplo: para dos especies de iones monovalentes, la ecuación puede ser escrita como:

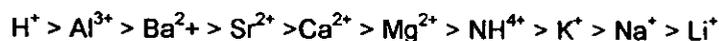
$$[A]_c/[B]_c = K[A]_s/[B]_s$$

$[A]_c$, $[B]_c$ = concentraciones de las especies en la arcilla

$[A]_s$, $[B]_s$ = concentraciones de las especies en solución

K = constante de equilibrio, cuando $K > 1$, A es preferentemente adsorbida

Para concentraciones equivalentes, algunos cationes son adsorbidos más fuertemente que otros. A continuación se presenta una serie de cationes en orden de facilidad de adsorción:



Como puede observarse, los iones con valencias más altas son los que se adsorben preferentemente. Es necesario resaltar que el hidrógeno es adsorbido más fuertemente que los iones con mayor valencia, por lo tanto el pH tendrá una gran influencia en la capacidad de intercambio catiónico. En el capítulo III (sec. 3.2.1.1) se abordará más ampliamente este tema, resaltando la influencia que tienen del radio iónico y de las energías de hidratación en el proceso de intercambio catiónico.

La capacidad de intercambio de una arcilla y los cationes en las posiciones de intercambio son un buen indicador de la actividad coloidal de la arcilla. Por ejemplo: una arcilla como la montmorillonita que tiene una elevada capacidad de intercambio catiónico (ver tabla 1.2.), se hincha enormemente y forma suspensiones viscosas a bajas concentraciones de arcilla, particularmente cuando el sodio está en las posiciones de intercambio.^{3,7,12.}

Tabla 1.2. Capacidad de intercambio catiónico de algunas arcillas.

Arcilla	C.I.C. (meq/100g arcilla seca)
Montmorillonita	70-130
Vermiculita	100-200
Ilita	10-40
Caolinita	3-15
Clorita	10-40
Atapulgita-Sepiolita	10-35

CAPÍTULO II

FLUIDOS DE PERFORACION BASE AGUA.

2.1. Generalidades de los fluidos de perforación.

2.1.1. Fluidos de perforación y su función.¹⁶

Originalmente, los fluidos de perforación (también llamados lodos de perforación) eran una suspensión de tierra, especialmente arcillas y agua. Actualmente son una mezcla más compleja que consta de arcillas, barita, aditivos químicos y agua, aire, gas o aceite, dependiendo del tipo de fluido. El lodo circula a través del pozo durante la perforación rotatoria y las operaciones de reparación (fig. 1.1). Se espera que los fluidos de perforación tengan propiedades físicas y químicas que les permitan ser usados bajo un amplio intervalo de condiciones del pozo.

Los fluidos de perforación tienen varias funciones, pero a continuación se listan las más importantes:

- ❖ enfriar y lubricar la barrena y la sarta de perforación,
- ❖ limpiar el fondo del pozo,
- ❖ acarrear recortes a la superficie,
- ❖ minimizar los daños a la formación,
- ❖ controlar las presiones de la formación,
- ❖ mantener la integridad del hoyo,
- ❖ minimizar el torque, el arrastre y el atascamiento de la tubería,
- ❖ mejorar la rapidez de perforación,
- ❖ formar un enjarre sobre las paredes del pozo,
- ❖ prevenir el derrumbe de la formación,

2.1.2. Clasificación.¹⁶

Existen varias clasificaciones de los fluidos de perforación, las cuales dependen de la propiedad que se escoja, en este caso nos basaremos en la fase continua del lodo. De este modo los fluidos pueden dividirse como a continuación se indica.

- I. Fluidos base agua.
 - a) no inhibidos
 - b) inhibidos

- II. Fluidos base aceite.
 - a) lodos base aceite
 - b) lodos de emulsión inversa
- III. Fluidos neumáticos
 - a) aire
 - b) gas natural
 - c) espuma

En la actualidad, los fluidos más usados son los base aceite y los base agua. El uso de uno u otro está determinado por la composición del estrato del pozo que esté perforando; por ejemplo: en las zonas que contengan lutitas altamente hidratables y en zonas de presión anormal (en el terciario) se emplean fluidos base aceite, mientras que los base agua se utilizan en estratos que no contengan este tipo de lutitas o cuyo contenido sea mínimo (etapas iniciales de la perforación).

En lo que respecta al uso de los fluidos neumáticos, éste ha desaparecido prácticamente, sin embargo, se llegan a emplear en las etapas finales de la perforación.

En este trabajo sólo se abordarán los fluidos de perforación base agua.

2.1.3. Propiedades.¹⁶

Existen tres propiedades básicas de los fluidos de para conseguir una exitosa terminación del pozo:

- a) densidad,
- b) viscosidad y
- c) pérdida de filtrado

Estas propiedades son evaluadas continuamente y controladas para mantener ciertos valores específicos a lo largo de toda la operación de perforación.

2.1.3.1. Densidad: El control de la densidad del lodo es muy importante ya que el uso de un fluido con una densidad menor puede causar el derrumbe de la formación, resultando en la pérdida de circulación del lodo o incluso en la pérdida del pozo.

La densidad de los fluidos de perforación puede variar en un intervalo que va desde valores un poco mayores a cero g/cm^3 (base aire) hasta 2.429 g/cm^3 (lodos base agua densificados con barita).

Existen tres tipos de densidad que son comúnmente usados para los cálculos de los fluidos de perforación:

- a) Estática: es la que se determina en la superficie con el balance de lodos (por medio de una balanza de lodos. Los valores de esta propiedad están en el intervalo de 0 a 2.429 g/cm^3 .

b) Equivalente o en circulación: se refiere a la densidad de la columna del lodo que está circulando a lo largo del agujero. La densidad equivalente suele ser de 0.1198 a 0.1797 g/cm³ más grande que la densidad estática.

c) Anular: se refiere a la densidad del lodo que está siendo modificada por la presión total del fondo del agujero (debida a la columna hidrostática) ejercida sobre la formación que está siendo penetrada. La densidad anular es más grande que cualquiera de las otras dos densidades, especialmente cuando la rapidez de penetración es alta y el pozo es profundo. Esto se debe a que a mayor rapidez de penetración se incorporan más recortes al lodo.

2.1.3.2. Viscosidad: La viscosidad se define como la resistencia del fluido a fluir, esto es, la relación entre el esfuerzo de corte y la rapidez de la deformación al corte.

La viscosidad es una propiedad muy importante de los fluidos de perforación, ya que ésta influye sobre la capacidad del lodo para acarrear los recortes hacia la superficie. La viscosidad de cualquier fluido de perforación es función de tres factores: (1) la viscosidad del líquido base (ésta a su vez puede ser modificada por polímeros u otro tipo de aditivos en solución), (2) tamaño, forma y número de partículas de sólidos por unidad de volumen, y (3) fuerzas entre partículas.

2.1.3.3. Pérdida de filtrado: El control de esta propiedad es muy importante sobre todo cuando se trata de lutitas que son sensibles al agua; es decir, que en contacto con el agua desarrollan presiones de hinchamiento que causan derrumbe de las paredes del pozo y ensanchamiento del agujero. Mientras que en el caso de formaciones estables con bajas permeabilidades tales como carbonatos densos, areniscas y lutitas consolidados (depósitos no consolidados convertidos a roca sólida) pueden ser perforados con poco o nulo control de la filtración.

El control de la filtración depende de la permeabilidad del enjarre formado en las paredes del pozo. Por lo que, los lodos pueden ser tratados para mantener la permeabilidad del enjarre tan baja como sea posible.

Altas permeabilidades ocasionan enjarres gruesos, los cuales reducen el diámetro efectivo del agujero y causan problemas tales como la pegadura diferencial y torque excesivo cuando la tubería está girando.

2.2. FLUIDOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA.

Los fluidos base agua son aquellos que cuya fase continua es el agua y generalmente constan de cuatro fases básicas: (1) agua, (2) sólidos coloidales activos, (3) sólidos inertes y (4) químicos.

2.2.1. Aditivos y su función.^{16,18}

2.2.1.1. Agua: es la fase continua y puede ser fresca, dura o salada. La función principal de ésta consiste en proveer la viscosidad inicial, la cual podrá ser modificada para las propiedades reológicas deseadas. La segunda función de la fase continua es suspender los sólidos reactivos coloidales (como la bentonita), sólidos inertes (como la barita) y los recortes. El agua también actúa como: (a) un medio de solución para todos los aditivos químicos agregados al fluido de perforación (las propiedades del agua afectan el desempeño de los aditivos químicos); y b) un intercambiador de calor generado durante la perforación (absorbe el calor).

Diferentes tipos de agua pueden ser usados como fase continua. La selección está controlada por los siguientes factores:

a) Disponibilidad: depende de la localización del pozo, por ejemplo; en el caso de los pozos que se encuentran en el mar el agua fresca no está disponible y frecuentemente (si la composición de la formación así lo permite) se sustituye por agua de mar.

b) Tipo de formaciones geológicas: dado que algunas formaciones son sensibles al agua fresca, el uso continuo de ésta puede dañar el agujero.

c) Tipo de químicos: de la fase continua, así como de su pH y salinidad; dependerá la solubilidad de los aditivos químicos.

2.2.1.2. Sólidos coloidales activos (Viscosificante): Los sólidos activos son las arcillas agregadas a los lodos base agua. Las arcillas se agregan para aumentar la viscosidad, la fuerza de gel, el punto de cedencia y para disminuir la pérdida de fluido. Los ingenieros de lodos dividen las arcillas usadas en los lodos de agua fresca en tres tipos: (a) montmorillonitas, (b) caolinitas y (c) ilitas. La montmorillonita (bentonita) es la más comúnmente usada por su gran habilidad para hincharse uniformemente en agua fresca sobre la aplicación al corte, dando como resultado una mezcla más homogénea de agua y arcilla. La bentonita es un coloide altamente reactivo. La bentonita Wyoming (mineral predominante cuya composición básica es una montmorillonita sódica) se hincha más que las montmorillonitas con más bajos contenidos de sodio y que las que tienen altos contenidos de calcio. Las placas de la bentonita Wyoming tienen iones sodio, los cuales no están estrechamente ligados a éstas. La habilidad de la bentonita para hidratarse se reduce en presencia de electrolitos en el agua. Esto se debe a que el hinchamiento que sufre este tipo de arcillas es un "hinchamiento osmótico" (ver capítulo III sección 3.1.), el cual se presenta cuando la concentración de cationes entre las láminas de la arcilla es mayor que la del seno de la solución; esto ocasiona que el agua sea atraída hacia adentro del espacio interlamina (espacio-c) ocasionando el hinchamiento. Pero si aumentamos la concentración de electrolitos del seno de la solución, entonces el agua no se introducirá entre las láminas y la arcilla no se hinchará. Esto último es lo que sucede con la bentonita en presencia de altos

contenidos de electrolitos, se deben usar otro tipo de arcillas que impartan las propiedades reológicas necesarias. Tal es el caso de la atapulgita y la paligorskita.

2.2.1.3. Sólidos inertes (Materiales que dan peso o densificantes): La principal función de estos materiales consiste en dar al lodo la densidad necesaria para:

- a) prevenir el flujo de los fluidos de la formación que está siendo perforada hacia el lodo;
- b) mantener constante la presión del fondo del agujero, la cual debe ser ligeramente mayor que la presión de la formación; y
- c) mantener la presión hidrostática de la columna del lodo un poco más elevada que la presión de la formación.

Si el lodo no cuenta con la densidad adecuada durante la perforación se pueden presentar problemas como la pérdida de circulación, succión de los fluidos de la formación hacia el pozo y el rápido incremento en la presión del fondo al sacar o meter la tubería de perforación y de revestimiento.

A continuación se mencionan algunos de los aditivos usados con éste propósito:

a) *sales solubles*: sales como: cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de potasio, carbonato de sodio y nitrato de sodio dan soluciones de alta densidad. Las soluciones de estas sales se usan como fluidos de reparación o fluidos empacadores ya que no contienen sólidos que puedan asentarse.

b) *sólidos suspendidos*: incluye: (1) carbonatos (caliza, principalmente CaCO_3 o dolomita, principalmente $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$); (2) barita (sulfato de bario) y (3) galena (sulfuro de plomo).

- ❖ *Carbonatos*: la caliza es un material inerte el cual, si está compuesto de calcita (CaCO_3), tienen una gravedad específica de 2.71, mientras que la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) tiene una gravedad específica de 2.87. La máxima densidad obtenida por usar caliza es de aproximadamente 1.4376 g/cm^3 en lodos base agua y de 1.3777 g/cm^3 en lodos base aceite. Los carbonatos se usan en fluidos de reparación y empacadores.
- ❖ *Barita*: la gravedad específica de las baritas (BaSO_4) varía de 4.2 a 4.3; esto es, 4.2 veces más pesada que el agua y alrededor de 1.6 veces más pesada que los sólidos perforados y las arcillas. La barita se usa en fluidos de perforación dando densidades de hasta 2.6356 g/cm^3 .
- ❖ *Galena*: La gravedad específica de la galena (PbS) comercialmente disponible es del orden de 6.8; por lo tanto se emplea sola o con barita para obtener densidades en los fluidos de perforación arriba de 2.6356 g/cm^3 . Sin embargo, no es recomendable por su acción abrasiva.

2.2.1.4. Aditivos químicos: Aunque tradicionalmente los lodos base agua consisten de los tres componentes previamente mencionados, en la actualidad este tipo de aditivos forman parte de su formulación, y de acuerdo a su función pueden clasificarse como se indica a continuación: a) dispersantes o adelgazantes, b) defloculantes, c) reductores de filtrado d) controladores de pH, e) estabilizadores (inhibidores de hidratación y encapsuladores) de lutitas y f) lubricantes. Existen otros aditivos, pero éstos son los más importantes.

a) Dispersantes o adelgazantes: su función principal es reducir la resistencia al flujo (viscosidad) y el desarrollo de gel debido a un fenómeno llamado floculación; el cual consiste en la formación de aglomerados de partículas de arcilla debido a la compresión de la doble capa difusa de éstas por la adición de electrolitos (neutralización de cargas negativas en la arcilla); ya que cuando las arcillas están suspendidas en agua pura, éstas no pueden aglomerarse debido a la interferencia entre las dobles capas altamente difusas. Si la concentración de arcillas en suspensión es suficientemente alta, la floculación causará la formación de una estructura de gel continua en lugar de flóculos individuales.

La floculación puede ser prevenida o revertida por la adición de este tipo de aditivos, los cuales típicamente tienen un componente aniónico grande, el cual se adsorbe en los sitios positivos de las partículas de arcilla y por lo tanto reduce las fuerzas atractivas entre las partículas sin afectar la hidratación de la arcilla. A continuación se mencionan los compuestos más comúnmente usados como dispersantes:

- ❖ **Polifosfatos.**
- ❖ **Ligninas:** Los compuestos de lignina encontrados en la naturaleza se clasifican como ácidos húmicos, los cuales se obtienen como productos de la degradación de la madera desintegrada. En general, la lignina es un polifenol de alto peso molecular, el cual es creado de unidades construidas de derivados de fenil-propano. Las ligninas purificadas del lignito, el cual se separa del carbón, son muy abundantes
- ❖ **Taninos:** son complejos derivados de los "ácidos gálico y egálico", y tienen grupos carboxilos y fenólicos en sus estructuras aromáticas. Las taninas se extraen de plantas, concentrados principalmente en la corteza y en las hojas, puede ser usado como agente reductor de filtrado. Las taninas pueden ser obtenidas de un árbol llamado quebracho. A $\text{pH} < 9$, el quebracho no tiene una efectiva capacidad adelgazante porque los ácidos tánicos son débiles y por lo tanto no se disocian lo suficiente para dar los aniones necesarios para recubrir las partículas de arcilla.
- ❖ **Lignosulfonatos:** son subproductos de la manufactura del papel, en donde se emplean sulfitos.

Es necesario mencionar que algunos de estos aditivos pueden desempeñar otras funciones como la de reductores de filtrado y reguladores del espesor del enjarre.

b) Defloculantes: la función de este tipo de aditivos es minimizar la floculación y reducir el esfuerzo de corte, así como desaparecer los flóculos formados. Usan aditivos de la misma naturaleza que los dispersantes.

c) Reductores de pérdida de filtrado: Evitan la pérdida masiva del lodo hacia la formación y reducen la cantidad y velocidad del líquido que entra a ésta. Como se mencionó anteriormente, para tener una pérdida mínima de filtrado se requiere que se forme un enjarre delgado, para que esto suceda el lodo debe contener reductores de filtrado los cuales son partículas de un tamaño ligeramente mayor al de los poros de la formación. Estos aditivos forman una especie de red que atrapa sucesivamente las partículas más pequeñas (provenientes del lodo) y en pocos segundos lo único que penetra a la formación es el líquido, evitando así la pérdida masiva del lodo hacia la formación y reduciendo la cantidad de filtrado.

A continuación se mencionan algunos de los aditivos usados para este propósito:

- ❖ *Almidón:* polímero natural. Es el principal componente de las semillas de grano de cereales (maíz) y tubérculos (papa).
- ❖ *Gomas:* se usan dos tipos: (1) guar: polisacárido de cadena ramificada no iónica (M=200,000), y (b) xantana: polisacárido producido por acción bacterial en carbohidratos.
- ❖ *Celulosa polianiónica:* Polímero de alto peso molecular (modificado).
- ❖ *Carboximetilcelulosa sódica (modificada)*
- ❖ *Lignitos modificados*
- ❖ *Polímeros y copolímeros sintéticos*
- ❖ *Asfaltos*

Actualmente, los almidones, las gomas y la carboximetilcelulosa casi no se usan.

d) Ajustadores de pH: sus funciones son ajustar el pH del lodo y remover la contaminación por carbonatos y bicarbonatos. Los aditivos usados comúnmente son: el hidróxido de sodio y el hidróxido de calcio.

e) Estabilizadores de lutitas: Estos aditivos son de gran importancia cuando se está perforando zonas que contienen lutitas muy sensibles al agua, que al contacto con ésta desarrollan grandes presiones de hinchamiento que causan derrumbes de las paredes del pozo y ensanchamiento del agujero. La función de éstos aditivos es inhibir (retardar) la hidratación de las arcillas presentes en la formación y en los recortes. El mecanismo de inhibición depende del tipo de aditivo empleado, por lo que se discutirá más ampliamente en el capítulo tres.

Los aditivos más comúnmente usados son:

- ❖ *Electrolitos*: cloruros de sodio y potasio
- ❖ *Polímeros solubles en agua*: son polímeros que pueden generar una densidad de carga o una carga formal en solución. Pueden ser de alto o bajo peso molecular.

f) Lubricantes: se encargan de aumentar la lubricidad, de disminuir la torsión (torque) y el arrastre sobre la barra de sondeo durante la perforación, así como el desgaste de ésta. Para este propósito se usan aceites, emulsificantes y tensoactivos.

2.2.2. Clasificación.^{13,16,17,23.}

Existen diferentes clasificaciones de los lodos base agua según el parámetro que se tome de referencia. En este caso la clasificación se hará de acuerdo a su capacidad para inhibir la hidratación de las lutitas, dividiéndolos en: lodos inhibidos y lodos no inhibidos.

2.2.2.1. Lodos no inhibidos.

Usualmente consisten de una mezcla acuosa de bentonita (o arcilla bentonítica); contienen menos de 120 ppm de calcio y en ocasiones se les agrega un inhibidor de corrosión (también son conocidos como *lodos de agua dulce*). Este tipo de lodos son muy sensibles a la contaminación por cemento, alto contenido de sólidos, sales monovalentes, cationes divalentes, yeso, anhídrita, aguas duras, temperaturas y gases. Como resultado de esta contaminación se han desarrollado numerosos aditivos para combatirla. De aquí se desprende una subdivisión de éstos: los lodos tratados ligeramente, los cuales comprenden a los lodos tratados con polifosfatos (pH=8.5), y los lodos pretratados con quebracho y sosa cáustica (pH de 8.6 a 10.5).

2.2.2.2. Lodos inhibidos: se desarrollan como resultado de la necesidad de minimizar los daños a la formación y mantener la estabilidad del pozo cuando se está perforando con base agua, ya que como sabemos existen formaciones con lutitas altamente hidratables que al ser perforadas con lodos base agua pueden dañarse y ocasionar problemas tales como el derrumbe de las paredes del pozo.

Un lodo inhibido se define como cualquier fluido de perforación que tenga una fase acuosa cuya composición química tienda a retardar e incluso a prevenir (inhibir) apreciablemente la hidratación y la dispersión de la arcilla a través de medios químicos y/o físicos [14].

A continuación se mencionan los lodos inhibidos que se han venido utilizando:

- a) Lodos salados o salinos monovalentes**: Estos lodos se dividen en: lodos de agua de mar y lodos de agua saturada de sal.

- ❖ *Lodos de agua de mar:* estos lodos se usan cuando se están perforando en plataformas marinas. El agua de mar será la fase continua del lodo. Los lodos de agua de mar presentan cierto grado de inhibición de hidratación de arcillas, dispersión e hinchamiento de las arcillas, por el contenido de sal presente en este tipo de agua. Desafortunadamente, a veces afecta a los registros de perforación.
- ❖ *Lodos saturados de agua salada:* Se caracterizan por su alto contenido de sales monovalentes. Este tipo de lodos se usan cuando se perforan secciones de la formación compuestas por sales sólidas, como resultado de la solubilidad de estos compuestos en la fase acuosa. Secciones de sal de espesor apreciable se encuentran a varias profundidades que van desde unos cientos de pies hasta 1500 ft. Dichas zonas son peligrosas, ya que se pueden presentar en éstas fallas en la tubería de perforación por la corrosión de las sales (entre otros factores), pegadura de la tuberías etc. Como resultado de esto, es común saturar el lodo con sal justo antes de que se llegue al lecho de sal. Si esto se hace la sal de la formación perforada no se disolverá en la fase acuosa del fluido. En ocasiones, los lodos saturados de sal emplean bactericidas, y controladores de filtrado (Carboximetilcelulosa). La densidad de estos lodos se encuentra arriba de 1.3178 g/cm^3 y frecuentemente son utilizados como lodos de bajos sólidos. Como resultado de la adición de sal la viscosidad aumenta y es necesario agregar un poco de agua para controlar esta propiedad.

b) Bajos sólidos: Los lodos de bajos sólidos y baja densidad presentan mayor rapidez de perforación que los de alta densidad. Para mantener un lodo de bajos sólidos se deben tomar en cuenta los siguientes factores: (a) suficiente viscosidad para permitir que los recortes sean acarreados a la superficie, (b) suficiente reducción en la pérdida de filtrado, (c) el mínimo porcentaje de sólidos para impedir reventones (brotes imprevistos).

Es obvio que cuando el por ciento de sólidos decrece, el peso disminuye a menos que se use algún método, tal como la adición de sal. El cloruro de sodio en la forma de sal seca o salmuera saturada es usada para este propósito.

Debido al peso relativamente bajo resultante del uso de bajos sólidos, los posibles efectos adversos como una alta pérdida de fluido en lutitas y la inhabilidad para mantener el contenido de bajos sólidos, hace obvio que estos lodos están restringidos a áreas donde:

- ❖ los pesos del lodo de $1.00632 - 1.20998 \text{ g/cm}^3$ sean suficientes,
- ❖ existan lutitas poco activas (dolomita, arenisca, etc.) y en formaciones que no presentan retorno de fluido,
- ❖ las pérdidas de fluido sean bajas, esto es, aquellos abajo de 15 cm^3 ,

- ❖ las velocidades de perforación son bajas; previniéndose así la incorporación excesiva de sólidos al lodo.

Como resultado de estas condiciones los lodos de bajos sólidos son usualmente restringidos a áreas donde se encuentran formaciones de la era del Cretácico o más antiguas.

d) Lodos poliméricos: Se han venido usando desde 1956 hasta la fecha. Este tipo de lodos se caracterizan por tener como parte de su formulación a un polímero cuya función será la de retardar la hidratación de la lutitas del pozo. Generalmente, el polímero actúa en conjunto con sales como KCl o CaCl_2 para mejorar la capacidad de inhibición del lodo.

Actualmente, los lodos poliméricos pueden emplear como parte de su formulación a polímeros no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos.

- ❖ **Lodos con polímeros aniónicos:** Los polímeros presentan grupos funcionales cargados negativamente. Este tipo de lodo está ampliamente difundido, tal es el caso de la poliácridamida parcialmente hidrolizada, la cual suele utilizarse en presencia de KCl.
- ❖ **Lodos con polímeros catiónicos:** La carga de los grupos funcionales a lo largo del polímeros es positiva. Este tipo de polímeros (dependiendo del sistema) tiende a presentar problemas de incompatibilidad con otros aditivos del lodo. Sin embargo; han conseguido emplearse.
- ❖ **Lodos con polímeros anfotéricos:** A lo largo de la cadena principal del polímero tienen grupos funcionales con cargas positivas y negativas. Su capacidad de inhibición es mayor que la de los polímeros catiónicos; desafortunadamente su carácter anfótero esta muy condicionado a la concentración de electrolitos presentes y al pH del medio.
- ❖ **Lodos con polímeros no iónicos:** Este tipo de polímeros aunque no presentan carga formal si desarrollan densidad de carga en agua, sin embargo, al no tener carga formal su adhesión a la superficie de la arcilla es más débil que la de un polímero con carga.

El mecanismo de inhibición varía dependiendo del tipo de polímero, dichos mecanismos se describen en el capítulo cinco.

2.2.3. Ventajas y desventajas de los fluidos de perforación base agua.^{18,23}

2.2.3.1. Ventajas.

- ❖ Compatibilidad con la mayoría de los componentes del lodo, ya que el agua es un disolvente universal.
- ❖ Bajo costo.
- ❖ Tienen bajo impacto sobre el medio ambiente, pues los recortes impregnados con el lodo no tienen aceite.

- ❖ Presentan tixotropía, dicha propiedad ayuda a suspender los recortes.
- ❖ Existen diferentes tipos de formulaciones según las necesidades.

2.2.3.2. Desventajas:

- ❖ Se contaminan fácilmente por la presencia de sal, yeso y cemento; por lo que es necesario estar cambiando de tipo de lodo.
- ❖ Inestabilizan el pozo, ya que el agua que penetra hacia la formación hincha a las lutitas provocando problemas como el derrumbe de las paredes del agujero. Por lo que requieren de aditivos para minimizar los efectos de la inestabilidad.
- ❖ Necesitan un constante reacondicionamiento (requieren adición constante de agua y por lo tanto, presentan generación de volumen).
- ❖ Requieren agentes de lubricación.

2.3. REOLOGÍA DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA.

Antes de iniciar esta sección, es necesario aclarar que todas las definiciones y ecuaciones que involucren el uso de un viscosímetro, se están refiriendo al modelo fann 35 A, que es del tipo cilíndricos concéntricos. Por lo que las relaciones empleadas en esta sección y en capítulos posteriores sólo aplican para este aparato específicamente.

2.3.1. Conceptos y definiciones.^{16,17,18}

2.3.1.1. Viscosidad: es una medida de la resistencia de un fluido a moverse (fluir). La resistencia es provocada por la fricción interna que resulta de los efectos combinados de cohesión y adhesión. Sus unidades en el sistema cgs son dina/cm²s.

2.3.1.2. Rapidez de corte: es la diferencia de velocidad entre capas de fluido adyacentes (provocada por una fuerza externa) con respecto a la distancia entre ellas. Si la velocidad está expresada en cm/s y la distancia en cm, entonces las unidades de la rapidez de corte son seg⁻¹. La cantidad de fuerza aplicada a un fluido determina la rapidez de corte, la cual en términos del campo se determina por la rapidez de flujo del fluido a través de una configuración geométrica particular. La magnitud de la rapidez de corte depende de la configuración geométrica del tubo, de la velocidad total del fluido, y de las propiedades viscosas del fluido. La rapidez de corte, γ , se define como: $\gamma = dv/dr$; donde: v = velocidad y r = distancia con respecto a la pared del tubo. Para obtener la rapidez de corte a partir de las rpm de un viscosímetro se puede usar la siguiente ecuación: $\gamma[\text{seg}^{-1}] = \text{rpm} * 1.7034$.

2.3.1.3. Esfuerzo de corte: es la fuerza que se opone al movimiento del fluido. El esfuerzo de corte, τ , se define como: $\tau = F/A$; donde: F=fuerza aplicada y A=área superficial expuesta a la fuerza. Para obtener el esfuerzo de corte a partir de la lectura del dial en un viscosímetro se emplean las siguientes ecuaciones: $\tau[\text{lb}/100\text{ft}^2] = R*1.067$ y $\tau[\text{dinas}/\text{cm}^2] = R*5.1$; donde: R= lectura del "dial".

2.3.1.4. Punto de cedencia: se define como el esfuerzo de corte requerido para iniciar el flujo laminar en una suspensión. El punto de cedencia es sensible al ambiente electroquímico, y por lo tanto indica la necesidad de tratamiento químico. El punto de cedencia que obtenemos no es el real. De hecho, la curva de consistencia se aproxima asintóticamente al eje del esfuerzo, así que el punto de cedencia real como lo define Green [18] (esto es, el esfuerzo requerido para iniciar el flujo laminar) no se puede determinar. Para efectos prácticos la fuerza de gel inicial, esto es, la máxima deflexión del dial observada cuando la camisa del bob es rotada después de un periodo de tiempo en el que el flujo fue cesado, es probablemente la mejor medida del punto de cedencia real.

2.3.1.5. Viscosidad plástica: es una medida de la resistencia interna del fluido al flujo atribuido al tipo, tamaño y a la concentración de sólidos, por lo tanto, indica los requerimientos de dilución. Se expresa como el número de dinas/cm^2 de fuerza de corte tangencial en exceso del valor del punto de cedencia que inducirá una unidad de rapidez de corte. Cuando se usa el viscosímetro, la viscosidad plástica se encuentra al restar el valor de la lectura a 300 rpm al de la lectura a 600 rpm. Por lo tanto, para que el fluido fluya con facilidad se requiere que la viscosidad plástica sea mayor que el punto de cedencia, ya que de lo contrario se requerirá una mayor potencia para poderlo mover. Si la viscosidad plástica es igual al punto de cedencia, entonces estamos en el límite en el cual el fluido se puede mover con facilidad.

2.3.1.6. Viscosidad aparente: es la viscosidad que un fluido parece tener al ser determinada en un aparato a una rapidez de corte dada. Es función de la viscosidad plástica y el punto de cedencia. Se puede determinar directamente con un viscosímetro² tomando la lectura a 600 rpm y dividiéndola entre dos.

2.3.1.7. Fuerza de gel: es una medida del esfuerzo de corte mínimo para producir "deslizamiento" del fluido. Generalmente se toman dos lecturas: (1) 10 segundos inmediatamente después de detener la agitación del lodo en la copa, y (2) después de que el lodo ha estado quieto (estático) por un periodo de 10 minutos. Estas lecturas se denominan gel inicial (10 segundos) y gel a 10 minutos respectivamente. Si el gel a 10 minutos es mayor que el gel a 10 segundos, entonces se está presentando el efecto de tixotropía. Ambas lecturas son iguales a cero para fluidos verdaderos no importa que tan viscosos sean, por ejemplo: miel clarificada; pero la diferencia en las dos lecturas

pueden ser apreciables para suspensiones tales como los fluidos de perforación. La fuerza de gel y el punto de cedencia son propiedades similares, solo que el primero es una medida bajo condiciones estáticas y el segundo bajo condiciones dinámicas.

2.3.1.8. Fluidos Newtonianos: Siguen la ley de Newton de la viscosidad. Se caracterizan por tener una viscosidad constante a todas las rapidezces de corte. La viscosidad para los fluidos newtonianos se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \mu \gamma$$

donde: μ = coeficiente de viscosidad.

γ = rapidez de corte.

Si trazamos τ Vs γ la pendiente será el coeficiente de viscosidad.

2.3.1.9. Fluidos no newtonianos: No siguen la ley de Newton de la viscosidad. Se caracterizan porque la relación rapidez de corte/esfuerzo de corte no es constante ($\mu \neq \text{cte.}$). Estos se pueden clasificar en tres grupos:

- a) *Fluidos independientes del tiempo:* sus propiedades reológicas no cambian con la duración del esfuerzo de corte o de su historia de corte pasada. A su vez, éstos pueden ser divididos en cuatro grupos:
 - ❖ *Plásticos de Bingham:* requieren de un esfuerzo de corte inicial finito para iniciar el movimiento. Una vez que dicho esfuerzo ha sido excedido, existe una relación lineal entre el esfuerzo y la velocidad de corte resultante.
 - ❖ *Pseudoplásticos:* requieren tan sólo de un esfuerzo cortante infinitesimal para iniciar su movimiento, además, se caracterizan porque el ritmo del incremento en el esfuerzo de corte decrece cuando la velocidad de corte se incrementa.
 - ❖ *Dilatantes:* a diferencia de los pseudoplásticos, el ritmo del incremento en el esfuerzo de corte, aumenta cuando la velocidad se incrementa. El fenómeno de dilatancia es observado solamente en ciertos rangos de concentraciones en suspensiones de sólidos de forma irregular en líquidos.
 - ❖ *Pseudoplásticos y dilatantes con punto de cedencia:* presentan un esfuerzo de cedencia. Una vez que el esfuerzo inicial ha sido excedido, su comportamiento se asemeja al exhibido por los fluidos pseudoplásticos y dilatantes. Muchas suspensiones de arcilla en agua se comportan como fluidos pseudoplásticos, particularmente a niveles de concentración intermedios.
- b) *Dependientes del tiempo:* sus propiedades reológicas varían con la duración del esfuerzo y la velocidad de corte, dentro de ciertos límites. Es decir, su comportamiento reológico

está influenciado por los cambios estructurales en el sistema, a la vez que el esfuerzo de corte observado a cualquier velocidad de corte específica, variará con el tiempo hasta que el equilibrio estructural sea alcanzado.

Si el esfuerzo cortante decrece con la duración del corte, el fluido es denominado tixotrópico; en tanto que si el esfuerzo cortante se incrementa con la duración del corte, son denominados reopécticos.

El comportamiento tixotrópico lo presentan las suspensiones de arcillas bentoníticas en agua.

c) *Viscoelásticos*: recobran su forma después de la deformación a que han estado sujetos cuando cesa la acción del esfuerzo cortante. Estos fluidos presentan características intermedias entre los fluidos puramente viscosos y sólidos puramente elásticos.

2.3.2. Comportamiento de flujo de los fluidos de perforación.²⁰

Los fluidos de perforación bajo condiciones variantes de velocidades de corte, presión, temperatura y duración del corte presentan un comportamiento de flujo complejo, debido a que no se comportan en una forma rigurosa de acuerdo con la clasificación de los fluidos no newtonianos, excepto cuando están sujetos a determinado rango de velocidades de corte durante una determinada duración del corte.

Sin embargo, debido a la complejidad matemática y experimental necesaria para la caracterización de los fluidos de perforación, éstos han sido tratados como fluidos plásticos o pseudoplásticos, con o sin punto de cedencia e independientes del tiempo. La dependencia del tiempo se elimina con el objeto de estudiar los fluidos bajo condiciones de flujo viscoso (laminar), para esto es necesario someterlos a la acción prolongada de corte, y así destruir la tixotropía del sistema y por lo tanto la dependencia del tiempo.

2.3.3. Modelos reológicos usados para fluidos de perforación.^{15,16,20,22}

El comportamiento reológico de los fluidos de perforación puede ser representado por varios modelos reológicos o ecuaciones constitutivas. Los modelos más comúnmente empleados son: a) Bingham, b) Ostwald-de-Waele (ley de potencias) c) Herschel-Bulkley (ley de potencias con punto de cedencia), d) Robertson y Stiff y e) Casson. Existen otros modelos más complejos que sólo se aplican en algunos casos (por ejemplo: Prandtl-Eyring, Ellis y Sisko), por lo que no serán descritos en este trabajo.

2.3.3.1. Modelo de Bingham: es el más simple dada la proporcionalidad directa entre el esfuerzo y la velocidad de corte, una vez que se ha excedido un esfuerzo inicial para que inicie el movimiento. Este modelo está representado como:

$$\tau - \tau_0 = -\mu_p (dv/dr) \quad \text{o bien} \quad \tau - \tau_0 = -\mu_p \gamma$$

donde:

τ = esfuerzo de corte

τ_0 = esfuerzo requerido para iniciar el flujo (punto de cedencia)

μ_p = viscosidad plástica

γ = rapidez de corte

A partir de las lecturas en el viscosímetro se puede calcular el punto de cedencia y la viscosidad plástica como a continuación se indica: $V_p = L_{600rpm} - L_{300rpm}$ y $P_c = L_{300rpm} - V_p$

Aunque este modelo es un caso idealizado, las suspensiones de arcillas (20-60% de arcillas bentoníticas en agua) y el flujo de fluidos de perforación en espacios anulares asemejan su comportamiento a este modelo.

Por lo tanto, el modelo de Bingham no describe precisamente las características reológicas del fluido para todas las situaciones de perforación.^{15,16}

2.3.3.2. Modelo de Ostwald-de Waele (ley de la potencia): Este modelo describe más precisamente las características del fluido de perforación sobre los rangos de rapidez de corte que se encuentran normalmente en el anulo de un pozo. El modelo de la ley de la potencia describe la curva de consistencia del modelo de flujo pseudoplástico sin punto de cedencia y sus curvas de consistencia pasan por el origen. Las curvas son no lineales, pero se aproximan a la linealidad a altas rapidezces de corte.

El modelo matemático que describe la ley de la potencia es el siguiente:

$$\tau = K\gamma^n.$$

K = índice de consistencia. Término semejante a la viscosidad e indicativo de la consistencia del fluido; es decir, si K aumenta el fluido es más viscoso y viceversa.

n = índice de comportamiento del fluido. Es una medida de la no newtoneidad del sistema.

Dependiendo del valor de n la ecuación de la ley de la potencia describe los siguientes modelos de flujo:

Tabla 2.1. Parámetro "n" de la ley de potencia.

Modelo	Valor de n	Efecto en la viscosidad
Pseudoplástico	$n < 1$	la viscosidad efectiva disminuye con la rapidez de corte.
Newtoniano	$n = 1$	La viscosidad no cambia con la rapidez de corte.
Dilatante	$n > 1$	La viscosidad efectiva aumenta con la rapidez de corte.

Los valores de n y K pueden obtenerse a partir de la ecuación de la ley de la potencia si se le aplica el logaritmo base 10 para que pueda expresarse de la siguiente manera:

$$\log \tau = n \log \gamma + \log K.$$

Al trazar $\log \tau$ Vs $\log \gamma$ nos da una línea recta cuya pendiente es n y la ordenada al origen es K .

La n también puede ser calculada por la siguiente ecuación donde R_{2w} y R_{1w} son las lecturas del dial a 2w y 1w rpm, respectivamente:

$$n = (\log_{10} (R_{2w}/R_{1w})/0.301); \text{ donde: } 1w \text{ puede ser } 300 \text{ rpm y } 2w \text{ puede ser } 600 \text{ rpm.}$$

El valor de K también puede ser calculado usando la siguiente ecuación: $K = (5.1 \cdot R_{1w}) / (5111^n)$; K se expresa en $\text{lb}/100\text{ft}^2$.

No obstante que este modelo es eminentemente empírico, ha sido ampliamente utilizado debido a que a gradientes de velocidades intermedias, reproduce adecuadamente el comportamiento de flujo de muchos fluidos pseudoplásticos y dilatantes, además de que cuando ha sido usado en problemas de flujo en tuberías ha dado excelentes resultados.^{18,20}

2.3.3.3. Modelo de Herschel-Buckley (Ley de potencias con punto de cedencia): Este modelo también caracteriza a los fluidos pseudoplásticos y dilatantes, con la diferencia de que en éste se incorpora un tercer parámetro que representa a un esfuerzo de cedencia. Por lo tanto, este modelo se representa de acuerdo a:

$$\tau - \tau_0 = K \gamma^n$$

τ_0 = esfuerzo inicial o punto de cedencia

n y K = tienen un significado similar a la constantes del modelo de Ostwald-de Waele.²⁰

Tabla 2.2. Parámetros de la ley de potencia con punto de cedencia.

Parámetros	Modelo al que se reduce la ley de Herschel-Buckley.
$n = 1$ y $\tau_0 = 0$	Ley de Newton
$n = 1$ y $\tau_0 \neq 0$	Bingham
$n \neq 1$ y $\tau_0 = 0$	Ley de potencias

2.3.3.4. Modelo de Robertson y Stiff: Este modelo proporciona la descripción de fluidos pseudoplásticos con punto de cedencia, además describe adecuadamente la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte para la mayoría de los fluidos usados en la perforación de pozos petroleros. Se expresa como:

$$\tau = A (\gamma + C)^B$$

A y B = pueden ser considerados en una forma similar a los parámetros del modelo de la ley de Potencias (K y n).

C = factor de corrección a la velocidad de corte en lugar de corrección del esfuerzo cortante.

$(\gamma + C)$ = velocidad de corte efectiva o la velocidad de corte que sería requerida por un fluido de la ley de potencias para producir el mismo esfuerzo cortante.²²

Tabla 2.3. Parámetros del modelo de Robertson & Stiff.

Parámetros	Modelo al que se reduce el de Robertson y Stiff
B = 1 y C = 0	ley de Newton
B = 1 y C ≠ 0	Bingham
B ≠ 1 y C = 0	Ley de potencias

2.3.3.5. Modelo de Casson: fue desarrollado para el estudio reológico de sistemas heterogéneos, el cual es usado por reologistas en la industria del plástico, pintura, etc. Lausson y Reid [22] aplicaron este modelo reológico a los fluidos de perforación, debido a que las viscosidades a velocidades de corte elevadas, pueden ser obtenidas (extrapoladas) en el campo utilizando solamente datos a velocidades de corte bajas e intermedias. El modelo desarrollado se representa así:

$$\mu^{1/2} = \mu_{\infty}^{1/2} + C \gamma^{-1/2}$$

donde:

μ = viscosidad

μ_{∞} = viscosidad infinita (a valores muy altos de velocidades de corte).

C = puede ser considerada como el punto de cedencia.

En la ecuación anterior se puede observar que existe una relación funcional entre la viscosidad y la velocidad de corte, a diferencia de los otros modelos en donde la relación funcional es la velocidad de corte con el esfuerzo cortante. Sin embargo, dicha ecuación puede ser expresada también por la siguiente relación:

$$\tau^{1/2} = \mu_{\infty}^{1/2} \gamma^{1/2} + \tau_0^{1/2}$$

en la cual el modelo de Casson ya está representado como una relación funcional entre el esfuerzo y la velocidad de corte.²⁰

2.3.4. Tixotropía.¹⁸

Generalmente, la mayoría de los fluidos de perforación contienen arcillas que presentan propiedades tixotrópicas. La tixotropía es un fenómeno en el cual un fluido se comporta como líquido cuando fluye y cambia a gel cuando está en reposo. Es de gran importancia para los fluidos de perforación presentar esta propiedad, ya que se espera que los recortes en el fluido permanezcan en suspensión cuando se detenga la circulación del lodo. Si la fuerza de gel de un lodo se mide inmediatamente después de haber sido "cortado" y repetidamente después de dejar pasar largos periodos de descanso, se encontrará generalmente que los valores obtenidos aumentan a una rapidez decreciente hasta que se alcanza un valor máximo (este comportamiento es una manifestación del fenómeno tixotropía). En el caso de los fluidos de perforación el fenómeno es causado por el lento rearrreglo de las placas de arcilla en las posiciones de mínima energía libre para satisfacer las cargas electrostáticas de la superficie (las orillas positivas tienden a unirse con las superficies negativas generando contactos orilla-superficie). Después de un periodo de descanso, un lodo tixotrópico no fluirá a menos que el esfuerzo aplicado sea más grande que la fuerza de la estructura de gel. En otras palabras, la fuerza de gel se convierte en el punto de cedencia, τ_0 . La fuerza de la estructura de gel formada es una función de la cantidad y tipo de sólidos, tiempo, temperatura y constituyentes químicos del lodo. Las fuerzas de gel se clasifican normalmente como progresivos (fuertes) y frágiles (débiles). La fuerza de gel progresiva (es la menos deseable) se incrementa con el tiempo, mientras que la frágil (aunque puede tener un valor inicialmente alto) sólo se incrementa ligeramente con el tiempo. Ya que el gel frágil se rompe fácilmente, la presión de bombeo requerida para empezar la circulación es menor. Por su parte, los geles progresivos es el factor que más influye en la presión requerida para restablecer la circulación de la columna del lodo después de meter y sacar del pozo la sarta de perforación y en la magnitud de represionamiento y de la cantidad de fluido succionado hacia la formación.

CAPÍTULO III

PROCESO DE HIDRATACIÓN Y MECANISMOS DE INHIBICIÓN.

3.1. Proceso de hidratación.^{1,18,26,30,34,37}

El proceso de hidratación consta de las siguientes etapas (fig. 3.1):

Etapas 1: La arcilla se encuentra en estado deshidratado y sólo cuenta con cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{++} y Mg^{++} adsorbidos en el espacio interlaminar. La función de tales cationes es balancear la débil carga negativa que resulta de un pequeño grado de sustitución isomórfica en las hojas de la arcilla. Estos cationes son los que posteriormente se intercambiarán con otros cationes.

Etapas 2: La arcilla se pone en contacto con el agua proveniente del lodo.

Etapas 3: Se lleva a cabo la hidratación superficial o cristalina: cuando el agua entra en contacto con la arcilla, las moléculas de agua son atraídas fuertemente hacia las superficies planas de la arcilla debido a la presencia de cationes (hidratación o solvatación de los cationes). De 1 a 4 capas de agua pueden ser adsorbidas entre las láminas de esmectita dependiendo del tipo de catión interlaminar. La primera capa de agua está unida a la superficie por enlaces de hidrógeno a los oxígenos que forman parte de la red hexagonal de tetraedros de silicio. Por lo tanto las moléculas de agua están también en coordinación hexagonal (fig. 3.2). Las siguientes capas están unidas de modo similar a la primera y por lo tanto también se coordinan de manera semejante.

Esta organización de las moléculas de agua se debe a las características estructurales de los tetraedros de silicio (en la red hexagonal) y de las moléculas de agua, es decir; ángulos, longitudes de enlace e impedimento estérico.

Todos estos factores hacen que sólo tres moléculas de agua se unan a la red hexagonal de tetraedros de silicio, mientras que las otras tres se unen a las moléculas de agua que ya se enlazaron a la red hexagonal (ver fig. 3.2). Por ejemplo: la magnitud del enlace de hidrógeno (2.55 Å) hace que la molécula de agua que se unió a uno de los oxígenos de la red hexagonal mediante uno de sus hidrógenos, no se pueda unir (a través de su otro hidrógeno) al siguiente átomo de oxígeno de la red, sino que se una al oxígeno de otra molécula de agua. Además, la longitud de enlace O – H es muy pequeña (0.96 Å) y el ángulo formado entre hidrógeno e hidrógeno (105°) de la molécula de agua, también contribuye a que una vez que ésta se unió a uno de los oxígenos de la red hexagonal por uno de los hidrógenos, no se pueda unir al oxígeno vecino de la misma red mediante el otro hidrógeno (ver fig. 3.2).

Anteriormente se mencionó que dependiendo del tipo de catión era la cantidad de capas de agua adsorbidas; por ejemplo: esmectitas con cationes monovalentes tienen una mayor tendencia a adsorber agua que los que tienen cationes multivalentes. Este tipo de hidratación es común para todas las arcillas, pero es más fuerte en las esmectitas; además, genera presiones de hinchamiento elevadas, pero el aumento en el volumen es comparativamente pequeño.

Etapa 4: Hidratación osmótica o interlamina: Este tipo de hidratación se presenta sólo en cierto tipo de arcillas del grupo esmectita, preferentemente en las que contienen cationes interlaminares monovalentes (notablemente en las esmectitas sódicas).

El hinchamiento osmótico se presenta cuando la concentración de cationes entre las láminas es mayor que la del seno de la solución. Por lo tanto, el agua es atraída hacia dentro del espacio interlaminares ocasionando un aumento en el espacio-c (fig. 1.8) y permitiendo el desarrollo de una doble capa difusa. Aunque no está involucrada una membrana semipermeable, el mecanismo es esencialmente osmótico porque es gobernado por una diferencia en la concentración de electrolitos.

Por lo que si se quiere retardar la hidratación osmótica es necesario aumentar la concentración de electrolitos del seno de la solución.

Las presiones de hinchamiento generadas por la hidratación osmótica son bajas, sin embargo, el aumento en el volumen es mucho mayor que el ocasionado por la hidratación cristalina. Por ejemplo, la montmorillonita sódica adsorbe alrededor de 0.5 g de agua por gramo de arcilla seca, duplicando el volumen, en la región del hinchamiento cristalino, mientras que en la región de hinchamiento osmótico, adsorbe 10 g de agua por gramo de arcilla seca, incrementando su volumen en 20 veces.

Por otra parte, las fuerzas repulsivas entre las capas son mucho menores en la región osmótica que en la cristalina.

Etapa 5: Hinchamiento de la arcilla: Se origina cuando las láminas se repelen entre sí como resultado de un aumento en la carga negativa superficial producida por un aumento en la polarización de las moléculas de agua. Al repelerse aumenta el espacio-c interlaminares ocasionando el hinchamiento característico de ciertas arcillas.

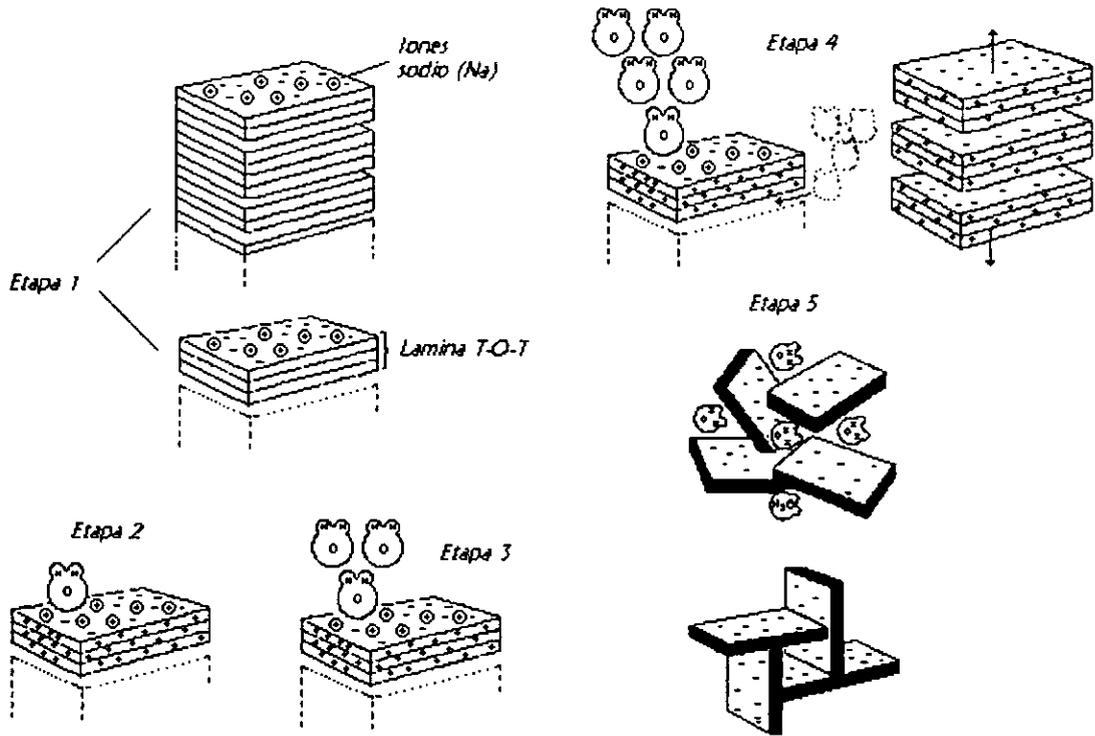


Figura 3.1. Proceso de hidratación de arcillas tipo montmorillonita.

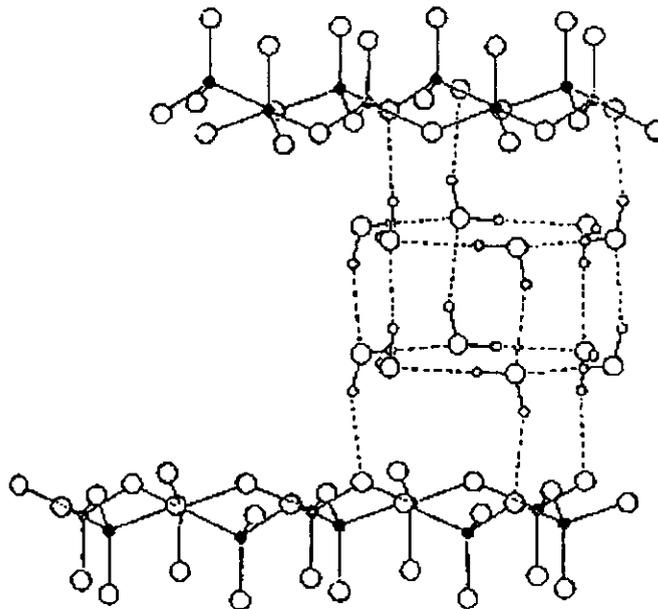


Figura 3.2. Arreglo hexagonal de las moléculas de agua.

3.2. Mecanismos de inhibición.³⁰

Los mecanismos de inhibición para los fluidos de perforación base agua son:

a) *Adición de electrolitos y polielectrolitos de bajo peso molecular*: ciertas sales solubles así como polímeros catiónicos de bajo peso molecular son usadas en los lodos base agua para controlar el hinchamiento de las arcillas. El proceso mediante el cual actúan éstos puede explicarse a través de los siguientes mecanismos:

- ❖ *Intercambio catiónico*: retarda el hinchamiento osmótico.
- ❖ *Modificación de la actividad del lodo*: inhibe la hidratación.
- ❖ *Modificación del potencial zeta*: teoría de la doble capa.

b) *Encapsulamiento*: adsorción de polímeros de alto peso molecular en la superficie de la arcilla.

c) *Puenteo*: adsorción de polímeros de alto peso molecular sólo en algunos sitios de la superficie.

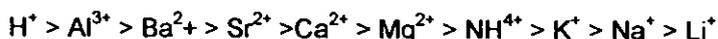
A continuación se describen más ampliamente algunos de ellos.

3.2.1. Adición de electrolitos y polielectrolitos.¹²

3.2.1.1. Intercambio catiónico: Durante las reacciones de intercambio catiónico los cationes más hidratables son reemplazados por otros menos hidratables. Este tipo de reacciones reducen la cantidad de agua que puede ser adsorbida por cationes hidratables en la superficie de las arcillas con gran tendencia a hincharse.

La capacidad de intercambio catiónico se ve influenciada por otros factores como: (a) la concentración de los iones a intercambiar, (b) el tamaño del ión hidratado, (c) el tamaño del ión no hidratado, y (d) la energía de hidratación.

Para concentración equivalentes algunos cationes son adsorbidos más fuertemente que otros, esta facilidad de adsorción puede observarse en la siguiente serie de cationes:



Sin embargo, cuando las concentraciones no son equivalentes las reacciones de intercambio son reemplazadas o entran en competencia con las reacciones de acción de masa. Por ejemplo: un exceso en la concentración de iones sodio en el filtrado del lodo puede afectar la productividad de la formación, ya que las arcillas de la formación base calcio pueden convertirse en arcillas base sodio más hidratables como resultado de reacciones de acción de masa. Como resultado el volumen sólido aumenta.

Los cationes con grandes diámetros y bajas energías de hidratación como: K^+ , Cs^+ y Rb^+ se adsorben más selectivamente que el Na^+ , Ca^{++} y el Mg^{++} (ver tabla 3.1). Esto se debe a que el diámetro hidratado de los primeros es menor que el de los segundos. De tal forma que las placas de

arcilla que contengan entre ellas cationes con grandes diámetros hidratados se mantengan más abiertas, permitiendo así una mayor entrada de agua. Por el contrario, si los cationes contenidos entre las placas de arcilla tienen pequeños diámetros hidratados, entonces las placas no estarán muy abiertas y por lo tanto la entrada de agua será menor.

Cuando se llevó a cabo el intercambio catiónico, el espacio entre las placas de arcilla se modifica; ya que durante dicho proceso los cationes con mayor diámetro hidratado son reemplazados por los de menor diámetro hidratado; esto ocasiona que el espacio interlamilar (espacio-c) disminuya y por consiguiente se generará una reducción en el volumen sólido de la arcilla.

El ión K^+ es más efectivo debido a su pequeño diámetro hidratado y a su baja energía de hidratación, lo cual hace posible que el catión pueda penetrar entre las placas de arcilla sin abrirlas demasiado y mantenerlas juntas por medio de fuerzas atractivas.

Dependiendo de la energía de hidratación, el agua será más o menos retenida por los cationes (ver tabla 3.1).

Por lo tanto podemos concluir que los cationes con diámetros hidratados más pequeños y con energías de hidratación bajas serán los que deban usarse para reemplazar a otros con mayor diámetro hidratado y con elevadas energías de hidratación, ya que de esta manera las placas se abrirán lo menos posible y la cantidad de agua que entre será reducida notablemente.

Este mecanismo se vuelve inefectivo cuando las arcillas que se hinchan tienen pocos o ningún catión intercambiable.^{12,26,30,39}

Tabla 3.1. Diámetros de iones.

Ión	Diámetro del ión (Å)		Energía de hidratación (kcal/mol)
	No hidratado	Hidratado	
Li^+	1.20	14.6	124.4
Na^+	1.90	11.2	97.0
K^+	2.66	7.6	77.0
Rb^+	2.96	7.2	71.9
Cs^+	3.34	7.2	66.1
Ca^{++}	1.98	19.2	377
Mg^{++}	1.30	21.6	459.1

3.2.1.2. Modificación de la actividad del lodo: La actividad está relacionada con la concentración de sal. Si la salinidad de la fase acuosa del lodo es igual a la salinidad del agua del fluido de poro en la lutita la actividad estaría controlada.

Al tratar de controlar la actividad pueden presentarse tres casos:

- a) Si la concentración de sal en el filtrado del lodo aumenta la actividad baja, lo que significa que estaremos sacando agua de la formación; es decir estamos deshidratando la lutita. Esto a su vez ocasionará la contracción de grietas y por consiguiente la desestabilización del pozo.
- b) Si la concentración de sal en el filtrado baja, la actividad del lodo aumenta, esto originará un flujo de agua del lodo hacia dentro de la formación, ocasionando el hinchamiento de las arcillas de la formación.
- c) Si la concentración de sal en el filtrado es igual a la concentración de sal en el fluido de poro, las actividades también serán las mismas y por lo tanto no existirá un flujo de agua hacia ninguna de las partes.

Por lo que mantener una actividad balanceada no es una proposición práctica.^{25,29}

3.2.1.3. Doble capa eléctrica: Es una diferencia de potencial entre dos fases de diferente constitución química que además va acompañada de una separación de carga, una cara de la interface se carga positivamente y la otra negativamente. En el caso de las arcillas, la cara cargada negativamente sería la superficie de la arcilla y la cara cargada positivamente estaría constituida por los cationes intercambiables y los cationes de la solución electrolítica. Para este tipo de fases (un sólido y una solución electrolítica) son posibles diferentes estructuras como a continuación se indica:

- ❖ La carga positiva está totalmente localizada en una plano a pequeña distancia δ respecto de la superficie sólida. Esto sucede cuando se adsorbe la cantidad suficiente de iones positivos para neutralizar la carga negativa de la superficie. Esta doble capa fija se denomina doble capa de Helmholtz (fig. 3.3 a).
- ❖ La capa fija de carga positiva a la distancia δ , no equilibra lo suficiente la carga negativa del sólido, ocasionando una distribución difusa del resto de la carga positiva. Esto quiere decir que sólo hay una leve adsorción específica de iones positivos, por lo que sólo algunos de ellos estarían localizados dentro de la distancia δ (aproximadamente igual al diámetro molecular). La parte difusa de la doble capa se denomina Capa de Gouy (fig. 3.3 b).
- ❖ La capa fija puede contener más carga positiva que la necesaria para balancear la carga negativa del sólido; lo que quiere decir que los iones positivos fueron adsorbidos fuertemente, ocasionando un aumento considerable en la cantidad de iones positivos localizados dentro de la distancia δ . En este caso la capa de Gouy está cargada negativamente, ya que la mayor parte de los iones positivos se encontrarán en la capa fija. Cualquier combinación de capas fija y difusa se denomina Doble Capa de Stern (fig. 3.3 c).

- ❖ La combinación de capas fija y difusa puede ser completamente difusa (una capa pura de Gouy) cuando los iones positivos no son adsorbidos específicamente en el sólido negativo. La capa difusa se hace más difusa cuando el seno de la solución es agua pura (fig. 3.3 d).

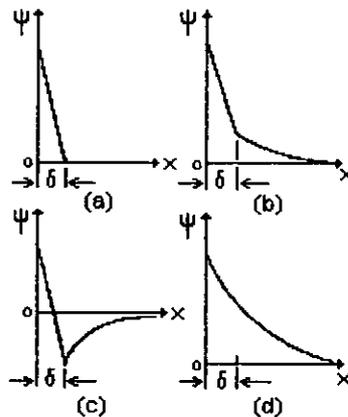


Figura 3.3. Variación de potencial en diferentes tipos de capas dobles.

La distribución de los iones en la doble capa da como resultado un gradiente de potencial que va de un valor máximo en la superficie de la arcilla a un valor de cero en el seno de la solución (fig. 3.4).

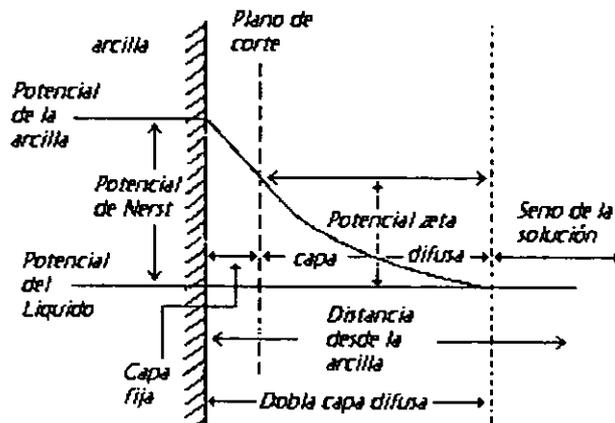


Figura 3.5. Doble capa difusa y potencial zeta.

La diferencia de potencial del plano de corte al seno de la solución es conocido como el "Potencial Zeta", y es el factor más importante en lo que se refiere al control del comportamiento de la partícula (fig. 3.4).

El potencial zeta es máximo y la capa móvil es más difusa cuando el seno de la solución es agua pura. Sin embargo; la adición de electrolitos extraños a la solución pueden influir en el potencial zeta disminuyendo su valor; ya que al agregar electrolitos a la solución la nube iónica se contrae alrededor de la partícula por efecto de la fuerza iónica. En consecuencia, los iones de signo contrario a la carga de la partícula están ahora suficientemente cerca de ésta para ser atraídos, al llegar así a la superficie de la partícula, se adsorben y neutralizan eléctricamente su carga. Los más eficaces son, sobre todo, los iones que crean un campo eléctrico elevado, es decir, los iones fuertemente cargados (polivalentes) o de pequeño radio (H^+ , OH^-). Después de lo anterior se puede concluir lo siguiente:

- ❖ La adición de electrolitos a la suspensión comprime la capa difusa, y reduce el potencial zeta.
- ❖ El potencial zeta disminuye rápidamente con el aumento en la valencia de los iones en suspensión, especialmente si iones de baja valencia son reemplazados por otros de mayor valencia por medio de la base de intercambio.
- ❖ Los cationes polivalentes actúan fuertemente sobre las partículas negativas, pero no los aniones que están asociados con ellos.
- ❖ Los aniones polivalentes actúan fuertemente sobre las partículas positivas, pero no los cationes que están asociados con ellos.
- ❖ Los iones H^+ (pequeño radio) se comportan como los cationes polivalentes.
- ❖ Los iones OH^- (pequeño radio) se comportan como los aniones polivalentes.
- ❖ El potencial zeta es reducido también por la adsorción de ciertos cationes orgánicos de cadena larga.

La diferencia de potencial entre la superficie de la partícula y el seno de la solución es conocido como el Potencial de Nerst. En una suspensión de arcilla este potencial es independiente de los electrolitos en solución.^{18,27}

3.2.1.4. Mediante polímeros: Dada la importancia de este método se tratará como un capítulo aparte (capítulo V).

CAPÍTULO IV

POLÍMEROS ESTABILIZADORES DE LUTITAS Y SU MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN.

En el presente capítulo se aborda la síntesis del poli(dialil dimetil cloruro de amonio) (poli(dadmac)). Dado que este es un polímero de tipo catiónico se decidió describir primero las propiedades, características y proceso de polimerización de tales polímeros, así como también de los anfotéricos y los aniónicos. Estos últimos con el fin de comprender mejor el comportamiento del inhibidor comercial, el cual tiene carácter anfótero.

4.1. Tipos de polímeros.

Los polímeros empleados como inhibidores de hidratación pueden ser de dos tipos:

4.1.1. No iónicos.⁵⁷

Los polímeros no iónicos al no tener carga no presentan problemas de compatibilidad con el resto de los aditivos del lodo, su empleo se limita a que el polímero posea grupos capaces de formar fuertes enlaces de hidrógeno para poder adsorberse en la arcilla. Además estos no son sensibles al pH, fuerza iónica, ni densidad de carga. Los alcoholes polivinílicos y los polietilenglicoles han sido probados en lodos base agua como inhibidores de hidratación o estabilizadores de lutitas.

4.1.2. Iónicos.^{57,65,74,75,76}

Éstos se dividen en: *aniónicos, catiónicos y anfotéricos*. A su vez los polímeros anfotéricos se subdividen en anfólitos, zwitteriónicos, comonomeros ión par. Por otra parte, cabe mencionar que existen copolímeros y terpolímeros que combinan monómeros no iónicos con monómeros aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos o comonomeros ión par. Este tipo de polímeros son macromoléculas con carga, la carga depende del tipo de grupo funcional que tenga el polímero, dicho grupo se ionizará en agua dando lugar a la carga del polímero. Cuando el grupo funcional se disocia genera "contraiones" de bajo peso molecular que aseguran la electroneutralidad del polímero. De este modo, los grupos funcionales de un polímero perdiendo un H^+ para originar un polímero cargado negativamente, aniónico (polímero ácido). O bien, dichos grupos pueden aceptar un H^+ para formar un polímero con carga positiva, catiónico (polímero básico). En el caso de que la cadena tenga ambos tipos de grupos funcionales cuando estos se ionicen generarán un polímero cargado negativa y positivamente, anfotérico. Los polímeros iónicos pueden ser clasificados como "fuertes" o "débiles" dependiendo de la naturaleza del grupo funcional. A continuación se mencionan los grupos funcionales que pueden ser clasificados como fuertes: a) sulfonato, b) sulfonato mitad éster y c) grupo tetra alquil amonio.

Como puede observarse, dada la naturaleza de este tipo de polímeros, éstos tendrán propiedades muy diferentes a los no iónicos, las cuales se verán fuertemente influenciadas por el pH y la fuerza iónica del medio, así como por la densidad de carga del polímero.

4.2. Propiedades y Características de los polímeros iónicos.^{65,74,75,78,79,80,83,85}

La propiedad en solución más importante de los polímeros iónicos en solución es la viscosidad que le pueden conferir al medio en el que están disueltos. A continuación describiremos como es la viscosidad en solución de este tipo de polímeros.

4.2.1. Viscosidad.

4.2.1.1. Aniónicos: Presentan alta viscosidad en solución, esto se debe a la repulsión entre los grupos funcionales ionizados con la misma carga. De este modo, las cadenas poliméricas se estirarán y podrán formar puentes entre ellas generando estructuras que aumentan la viscosidad.

4.2.1.2. Catiónicos: Este tipo de los polímeros desarrollan alta viscosidad por el mismo mecanismo que se describió para los aniónicos.

4.2.1.3. Anfotéricos: En el caso de los polianfolitos, la viscosidad dependerá de la composición del copolímero, es decir, de la relación estequiométrica de cargas positivas y negativas en la cadena polimérica.

4.2.2. Solubilidad en agua.

4.2.2.1. Aniónicos: Todos son solubles en agua

4.2.2.2. Catiónicos: Todos son solubles en agua

4.2.2.3. Anfotéricos: No todos son solubles en agua. La solubilidad en muchos de los casos está determinada por la presencia de electrolitos. Cuando éstos no se encuentran en el medio, los polianfolitos presentan un comportamiento que va de hidrogeles insolubles, polímeros altamente hinchados en agua, a sustancias completamente solubles en agua. La solubilidad también depende del tipo de polianfolito (zwitteriónicos, comonomeros ión-par, anfolitos) y de monómeros utilizados.

4.3. Factores que afectan las propiedades de los polímeros iónicos.^{44,65,74,78,79,80,83,85}

La viscosidad de las soluciones poliméricas se ve fuertemente afectada por los siguientes factores:

4.3.1. pH.

4.3.1.1. Aniónicos: El pH influye en la carga del polímero y por lo tanto en la viscosidad de la solución. Sin embargo, la influencia del pH está determinada por el tipo de grupo funcional presente en el polímero. Si se trata de un grupo funcional fuerte, la carga negativa del polímero se conservará en un intervalo más amplio de pH, es decir, a $\text{pH} < 7$ aún será negativa y la viscosidad no se verá muy afectada. En el caso de que el grupo funcional sea débil, la disociación del grupo funcional será muy dependiente del pH, por lo que sólo a pH básico la carga será negativa, ya que a pH ácido el grupo no estará completamente disociado y por lo tanto, las cargas negativas disminuirán. Lo anterior ocasionará una disminución en la viscosidad, ya que al existir un menor número de cargas la repulsión será menor y el polímero estará menos extendido.

4.3.1.2. Catiónicos: La influencia que tiene el pH sobre los polímeros catiónicos es similar a la que tiene sobre los aniónicos. Si se trata de un grupo funcional fuerte, la carga positiva del polímero permanecerá como tal en un intervalo más amplio de pH, es decir, que a $\text{pH} > 7$ el polímero aún tendrá carga positiva y la viscosidad no se verá muy afectada. Si el grupo funcional es débil, entonces a $\text{pH} > 7$ la disociación del grupo no sucederá, esto ocasionará un descenso en las cargas positivas del polímero y por lo tanto en las repulsiones. Al existir menos repulsiones las moléculas de polímero estarán menos extendidas y por lo tanto, la viscosidad de la solución descenderá.

4.3.1.3. Anfotéricos: En el caso de los polímeros anfotéricos, la influencia del pH sobre la carga del polímero y la viscosidad de la solución es un poco diferente a la de los casos tratados anteriormente. De este modo, si ambos grupos funcionales son fuertes tanto las cargas positivas como las negativas prevalecerá en un intervalo más amplio de pH.

Por otra parte, si ambos grupos son débiles a pH básico el polímero será aniónico y tendrá alta viscosidad y a pH ácido será catiónico y también tendrá alta viscosidad. Además existirá un pH al cual la viscosidad será la más baja, dicho punto se conoce como "punto isoeléctrico" lo que quiere decir que a ese valor de pH el polímero no tendrá ningún tipo de carga.

Sin embargo, de acuerdo con Bruton [44], la carga de los polímeros iónicos no está basada en un intervalo específico de pH. De acuerdo con este autor, el estado anfotérico puede existir virtualmente a cualquier pH; pero sugiere que un polímero anfotérico puede proporcionar ambos tipos de inhibición (catiónica y aniónica) en un intervalo de pH de 7 a 9.

4.3.2. Fuerza iónica.

La fuerza iónica es la cantidad de electrolitos presentes en solución.

4.3.2.1. Aniónicos: La fuerza iónica influye sobre la viscosidad de la solución polimérica.

Al aumentar la fuerza iónica habrá más iones en el medio, los cuales tenderán a unirse a las cargas iónicas del polímero generando una especie de escudo a lo largo del polímero, esto ocasiona

que las fuerzas repulsivas entre las cargas disminuyan, por lo que las cadenas poliméricas tenderán a enrollarse produciéndose una baja en la viscosidad de la solución.

4.3.2.2. Catiónicos: Al igual que en los polímeros aniónicos, un aumento en la fuerza iónica del medio ocasionará una disminución en la viscosidad de la solución.

4.3.2.3. Anfotéricos: En el caso de los polímeros anfotéricos, la influencia de la fuerza iónica depende a su vez de la composición del copolímero, ya que se ha observado que a ciertas composiciones o relaciones estequiométricas de alimentación (varían según los monómeros utilizados) el comportamiento de los polímeros anfotéricos es igual que al de los aniónicos y catiónicos, al aumentar la fuerza iónica baja la viscosidad. Sin embargo, a otras relaciones estequiométricas, al aumentar la fuerza iónica, aumenta la viscosidad.

De acuerdo con McCormic [78] para polianfolitos con "balance estequiométrico" la atracción de macroiones diferentes predomina y la adición de sales permite la expansión de la cadena polimérica.

Por otra parte, también se han encontrado casos en los cuales al aumentar la fuerza iónica la viscosidad no varía.

4.3.3. Densidad de carga.

La densidad de carga es la distancia promedio entre los sitios iónicos, tomando en cuenta la geometría del enlace de la cadena, o el número promedio de sitios iónicos por unidad de monómero en el caso de copolímeros.

4.4. Proceso de polimerización para polímeros iónicos.^{93,98}

En lo que respecta a la literatura consultada podemos ver que el proceso de polimerización común es en solución a través del mecanismo de radicales libres. A continuación se describen brevemente las características de ambos.

4.4.1. Polimerización en solución.

Este tipo de proceso se caracteriza por que:

- ❖ la polimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente (agua o cualquier otro disolvente orgánico),
- ❖ los monómeros deben ser solubles en el disolvente que se haya elegido, y
- ❖ el mecanismo de polimerización siempre es por radicales libres.

El disolvente es un elemento muy importante, ya que sirve como diluyente, provee un medio de control para la viscosidad, disipa el calor de la polimerización e incluso puede influir en algunas

propiedades del polímero, tal es el caso de ciertos disolventes que son muy reactivos y disminuyen el peso molecular del polímero (ya que pueden funcionar como agentes de transferencia de cadena). Quizá el único inconveniente sea separar el disolvente del polímero, ya que si no se consigue una separación completa, el polímero se contamina con el disolvente.

En contraste con otras polimerizaciones en solución, tal como la de etapas (condensación) y la polimerización "viva" (iónica o de transferencia de grupo), en la de radicales libres la longitud de la cadena o el peso molecular es independiente de la conversión del monómero a polímero.

Las ventajas de la polimerización por radicales libres en solución sobre los procesos en emulsión y suspensión incluyen: la solubilidad del polímero y del monómero, el control del peso molecular y la distribución del peso molecular.

Los polímeros obtenidos por este proceso presentan propiedades inusuales, las cuales se deben a sus pesos moleculares y a sus distribuciones. Los pesos moleculares se encuentran entre 500 y 500,000.

Los polímeros que son solubles en agua incluyen al ácido poliacrílico, al ácido polimetacrílico, al ácido polimaléico, la poliacrilamida, la polimetacrilamida, alcohol polivinílico, poli (N-vinilpirrolidiona), polímeros del dialil dimetil cloruro de amonio, etc.

4.4.2. Polimerización por radicales libres.

Este tipo de polimerización se lleva a cabo a través de un mecanismo de reacciones en cadena, que se caracteriza porque la reacción en crecimiento sólo puede adicionar una unidad monomérica a la vez. Para que esto suceda, se requiere de monómeros insaturados (en general compuestos con la estructura $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$) y de radicales libres. Se eligió este tipo de monómeros debido a la enorme reactividad de los enlaces π en el doble enlace $\text{C}=\text{C}$, lo que los hace susceptibles a un rearrreglo si son activados por radicales libres. De este modo, un radical libre se une al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del monómero para generar un intermediario muy reactivo. Este reacciona con una segunda molécula de monómero formando un nuevo intermediario y así sucesivamente se va construyendo el polímero.

A continuación se mencionan otros aspectos sobresalientes de este tipo de polimerización:

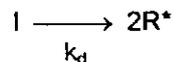
- ❖ la concentración de monómero disminuye de modo continuo en el transcurso de la reacción,
- ❖ el polímero de alto peso molecular se forma rápidamente al inicio de la reacción y el promedio de longitud de cadena muestra poca variación a lo largo de la reacción, aunque el por ciento de conversión de monómero a polímero aumenta con el tiempo,
- ❖ tiempos de reacción largos conducen a elevados rendimientos y afectan poco el peso molecular,

- ❖ un incremento en la temperatura aumenta la rapidez de reacción, pero baja el peso molecular,
- ❖ se obtienen polímeros atácticos,
- ❖ al aumentar la rapidez baja el peso molecular, esto hace que las polimerizaciones sean largas (mínimo 8 horas) para que el peso molecular no disminuya,
- ❖ las reacciones de transferencia bajan el peso molecular,
- ❖ al aumentar la concentración de iniciador la rapidez de polimerización aumenta y el grado de polimerización disminuye.

4.4.3. Mecanismo de polimerización por radicales libres.

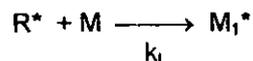
La reacción de polimerización radical en cadena consiste de una secuencia de tres pasos:

4.4.3.1. Iniciación: Este paso consiste de dos etapas. En la primera se lleva a cabo la producción de radicales libres, generalmente por ruptura homolítica de un iniciador o "catalizador especie I" para dar un par de radicales libres R*



k_d = constante de rapidez de disociación del catalizador.

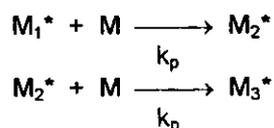
Durante la segunda etapa una molécula de monómero se adiciona al radical libre para producir la especie iniciadora de la cadena M_1^*

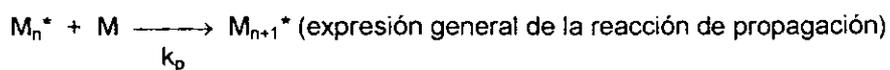


M = molécula de monómero

k_i = constante de rapidez para el paso de iniciación.

4.4.3.2. Propagación: Consiste en el crecimiento de M_1^* a través de la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómero. Cada adición crea un nuevo radical el cual tiene la misma identidad que el anterior, excepto que es más grande por una unidad monomérica.



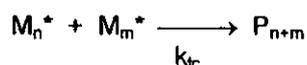


k_p = constante de propagación

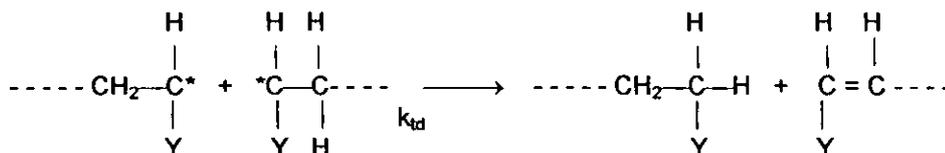
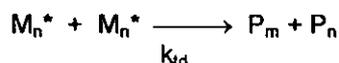
El valor de k_p para la mayoría de los monómeros está en el intervalo de $10^2 - 10^4$ L/mol s ($k_p \gg$ que las k_p en polimerizaciones por etapas).

4.4.3.3. Terminación: En esta etapa el crecimiento de la cadena radical se detienen por la destrucción de los centros radicales. La terminación se puede llevar a cabo de dos maneras:

a) *Combinación:* dos radicales reaccionan uno con el otro combinándose generando un sólo polímero.



b) *Dismutación:* es poco común que se de este tipo de terminación. Consiste en la transferencia de un H que es beta en un centro radical a otro centro radical.

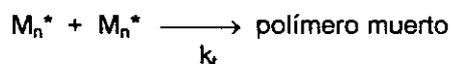


k_{tc} = constante de terminación por acoplamiento

k_{td} = constante de terminación por dismutación

Este tipo de terminación ocasiona la formación de dos moléculas de polímero, una saturada y otra insaturada.

Si el modo de terminación no se especifica, el paso de terminación se puede expresar como:



$k_t = k_{td} + k_{tc}$

De acuerdo con todo lo anterior, la reacción de propagación continuaría indefinidamente hasta que el monómero se agotara, sin embargo, existe una fuerte tendencia hacia la terminación. Esto se debe al enorme valor de la constante de terminación que se encuentra en el intervalo de $10^6 - 10^8$ L/mol s, el cual es mucho mayor que el de la k_p . Pese a esta diferencia, la propagación no se inhibe, ya que las especies radicales están presentes en muy baja concentración (por lo que es difícil que se encuentren) y por su cinética.

4.4.4. Expresión general para la rapidez de polimerización.

La rapidez de polimerización es igual al cambio de la concentración del monómero con respecto al tiempo:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad (4.1)$$

A partir de la expresión general de la reacción de propagación (ver sección 4.4.3.2) podemos escribir la ecuación cinética de la rapidez de polimerización como se indica a continuación.

$$R_p = k_p [M_n^*][M] \quad (4.2)$$

Donde:

$[M_n^*]$ = concentración total de radicales propagantes de cadena polimérica

Por lo tanto:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M_n^*][M] \quad (4.3)$$

La ecuación 4.3 no se puede resolver así como está, debido a que la concentración total de radicales propagantes de cadena polimérica, $[M_n^*]$, es difícil de medir. Para poderla eliminar se emplea la "suposición del estado estacionario", la cual asume que después de un tiempo la $[M_n^*]$ alcanza un valor constante, esto es equivalente a decir que la rapidez de iniciación (R_i) es igual a la rapidez de terminación (R_t).

Con esta suposición y a partir de la expresión general de la reacción de terminación (ver sección 4.4.3.3), podemos escribir la ecuación cinética de la rapidez de terminación o de iniciación.

$$R_i = R_t = k_t [M_n^*][M_n^*] = k_t [M_n^*]^2 \quad (4.4)$$

O bien

$$R_i = k_t [M_n^*]^2 \quad (4.5)$$

Si despejamos $[M_n^*]$ de la ec. 4.5 tenemos:

$$[M_n^*] = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

Ahora sustituimos la ecuación 4.6 en la 4.3 para eliminar y nos queda:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (4.7)$$

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

Esta última es la ecuación general para la rapidez de polimerización.

Dado que existen varios tipos de iniciación, la ecuación cinética de R_i será diferente para cada uno de ellos, por lo que al introducirla en la expresión general de polimerización, ésta se convertirá en la ecuación de rapidez de polimerización específica para cada tipo de iniciación.

4.4.5. Tipos de iniciación.

Existen varios tipos de iniciación, sin embargo para este caso en particular se abordará el de iniciación redox, ya que el tipo de iniciador que se utilizará en la parte experimental pertenece a esta clase de inhibición.

4.4.5.1. Iniciación redox. Consiste en la producción de radicales mediante reacciones de oxido-reducción. La principal ventaja de este tipo de iniciación es que la producción de radicales ocurre a rapidez razonables sobre un intervalo muy amplio de temperaturas, dependiendo del sistema redox en particular, incluyendo iniciación moderada a temperaturas de 0 - 50°C e incluso más bajas.

a) Tipos de iniciadores redox:

- ❖ peróxidos en combinación con un agente reductor,
- ❖ combinación de reductores y oxidantes inorgánicos,
- ❖ pares redox de compuestos orgánicos-inorgánicos,
- ❖ oxidación de compuestos de tiol,
- ❖ oxidación de aldehídos y cetonas,
- ❖ oxidación de ácidos oxálico, malónico y cítrico,
- ❖ quelatos de metales de transición,
- ❖ derivados organometálicos de metales de transición, y

- ❖ sistemas en los que el monómero actúa como uno de los componentes del par redox. Ej: S2O8²⁻ - acrilamida o ácido metacrílico y aminas alifáticas con metilmetacrilato y metilvinil cetona.

b) *Rapidez de polimerización redox*: Muchas de las polimerizaciones de este tipo proceden en la misma forma que las otras polimerizaciones en lo que respecta a los pasos de propagación y terminación, siendo la única diferencia la producción de radicales y por lo tanto el paso de iniciación. A continuación se presentan las ecuaciones para las rapidezces de iniciación y polimerización.

$$R_i = k_d [\text{reductor}] [\text{oxidante}] \quad (4.9)$$

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{k_d [\text{reductor}] [\text{oxidante}]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.10)$$

Donde:

[M] = concentración de monómero

[oxidante] = concentración del agente oxidante

[reductor] = concentración del agente reductor

La ecuación 4.10 resulta de sustituir la ecuación 4.9 en la ecuación general de rapidez de polimerización. A diferencia de otros medios de producción de radicales el método redox sólo produce un radical por par oxido-reductor.

En los casos de las polimerizaciones en donde el monómero está involucrado en el paso de iniciación, la R_p mostrará una dependencia más alta de la [M] que en las ecuaciones 4.9 y 4.10.

4.4.6. Influencia de la concentración de iniciador y de monómero sobre el peso molecular del polímero

Para explicar la influencia que tienen la concentración del iniciador y de monómero sobre el peso molecular es necesario mencionar los siguientes conceptos:

4.4.6.1. Longitud cinética de cadena (ν): Se define como el número promedio de moléculas de monómero consumidas (polimerizadas) por cada radical que inicia una cadena de polímero. Esta cantidad está dada por la relación de la rapidez de polimerización con respecto a la de iniciación o terminación (en estado estacionario la rapidez de iniciación (R_i) es igual a la rapidez de terminación (R_t), por lo tanto la cantidad de radicales propagantes en constante).

$$v = \frac{R_p}{R_i} \quad (4.11)$$

Si la iniciación es del tipo redox, entonces podemos sustituir aquí las ecuaciones 4.9 y 4.10.

$$v = \frac{k_p [M]}{(k_d k_i [\text{reductor}] [\text{oxidante}])^{1/2}} \quad (4.12)$$

4.4.6.2. Grado de polimerización promedio en número (X_n): se define como el número promedio de moléculas de monómero contenidas en una molécula de polímero. Está relacionado con la longitud cinética de cadena.

Si los radicales propagantes terminan por acoplamiento, la molécula de polímero se compone de dos longitudes cinéticas de cadena:

$$\bar{X}_{nc} = 2v \quad \text{o bien} \quad \bar{X}_{nc} = 2 \frac{k_p [M]}{(k_d k_i [\text{reductor}] [\text{oxidante}])^{1/2}} \quad (4.13)$$

Donde:

X_{nc} = grado de polimerización promedio en número con terminación por acoplamiento

Si la terminación es por dismutación, la longitud cinética de cadena es sinónimo de grado de polimerización promedio en número.

$$\bar{X}_{nd} = v \quad \text{o bien} \quad \bar{X}_{nd} = \frac{k_p [M]}{(k_d k_i [\text{reductor}] [\text{oxidante}])^{1/2}} \quad (4.14)$$

Donde:

X_{nd} = grado de polimerización promedio en número con terminación por dismutación.

4.4.6.3. Peso molecular promedio en número (M_n): Está definido por la siguiente ecuación:

$$\bar{M}_n = M_o \bar{X}_n \quad (4.15)$$

donde: M_o = peso molecular del monómero.

Sustituyendo las ecuaciones 4.15 y 4.17 en la ec. 4.18 tenemos:

$$\bar{M}_n = M_o 2 \frac{k_p [M]}{(k_d k_i [\text{reductor}][\text{oxidante}])^{1/2}} \quad (4.16)$$

$$\bar{M}_n = M_o \frac{k_p [M]}{(k_d k_i [\text{reductor}][\text{oxidante}])^{1/2}} \quad (4.17)$$

4.4.6.4. Influencia de la concentración de iniciador y de monómero sobre el peso molecular promedio en número: Para evaluar la influencia que tienen la concentración del iniciador y de monómero sobre el peso molecular promedio en número utilizaremos la ecuación 4.11. En esta ecuación, el iniciador es uno de los componentes del par redox (dependiendo del sistema que se esté usando). Para ejemplificar diremos que la concentración de reductor es igual a la concentración de iniciador, por lo tanto:

$$\bar{M}_n = M_o 2 \frac{k_p [M]}{(k_d k_i [\text{iniciador}][\text{oxidante}])^{1/2}} \quad (4.18)$$

donde:

[iniciador] = concentración de iniciador.

De la ecuación anterior se ve como si aumentamos la concentración de iniciador (y por consiguiente) la concentración del oxidante), el peso molecular promedio en número disminuye. Mientras que si disminuyo la concentración de iniciador, el peso molecular promedio en número aumentará.

La concentración de monómero es directamente proporcional al peso molecular promedio en número. Es decir, si ésta aumenta entonces el peso molecular promedio en número también aumenta. Por el contrario, si la concentración del monómero disminuye el peso molecular promedio en número disminuye.

4.4.7. Influencia de la temperatura sobre la rapidez de polimerización y sobre el peso molecular promedio en número.

La temperatura es una variable que afecta tanto al peso molecular promedio en número (M_n) como a la rapidez de polimerización (R_p), y la modificación de la última afectará a su vez el tiempo de reacción.

4.4.7.1. Efecto de la temperatura sobre el peso molecular promedio en número: Para ver el efecto de la temperatura en el M_n emplearemos la ec. 4.18, (sección 4.4.6.4):

$$\bar{M}_n = M_o 2 \frac{k_p [M]}{(k_d k_t [\text{iniciador}] [\text{oxidante}])^{1/2}} \quad (4.18)$$

En esta ecuación la temperatura está dentro de las constantes de reacción; las cuales se pueden expresar mediante la ecuación de Arrhenius

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.19)$$

Como se indica a continuación:

$$\underbrace{k_p = A_p \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right)}_{(4.19.a)}; \quad \underbrace{k_d = A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)}_{(4.19.b)}; \quad \underbrace{k_t = A_t \exp\left(\frac{-E_t}{RT}\right)}_{(4.19.c)}$$

Donde:

- A = factor de frecuencia de colisiones
- E = energía de activación de Arrhenius
- R = constante de los gases
- T = temperatura
- k = constante de reacción
- k_p = propagación
- k_d = disociación
- k_t = terminación

Si agrupamos las constantes de reacción de la ecuación 4.18 tenemos:

$$\bar{M}_n = 2M_0 \left(\frac{k_p}{(k_t k_d)^{1/2}} \right) \left(\frac{[M]}{([\text{iniciador}][\text{oxidante}]^{1/2})} \right) \quad (4.20)$$

Ahora igualaremos el término que agrupa a las constantes de reacción con las ecs. 4.19.a, 4.19.b y 4.19.c. Luego agruparemos y aplicaremos logaritmo natural en ambos lados de la igualdad. De este modo obtenemos una ecuación con la forma de una línea recta ($y = mx + b$):

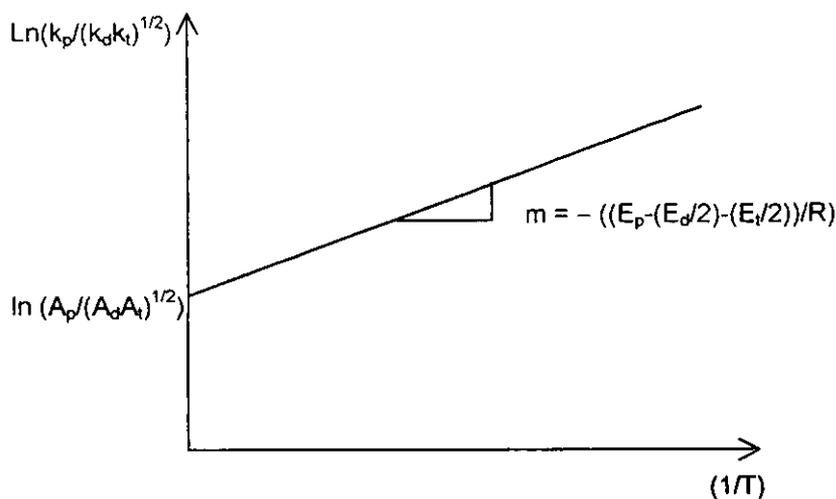
$$\ln \left(\frac{k_p}{(k_d k_t)^{1/2}} \right) = \ln \left(\frac{A_p}{(A_d A_t)^{1/2}} \right) - \left(\frac{E_p - (E_d/2) - (E_t/2)}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.21)$$

En la siguiente tabla se presentan los intervalos para cada energía de activación:

Tabla 4.1. Energías de activación para reacciones de disociación, propagación y terminación.

Tipo de energía de activación	Energía de activación (KJ)
Energía de activación para reacciones de disociación (E_d)	120-150
Energía de activación para reacciones de propagación (E_p)	20-40
Energía de activación para reacciones de terminación (E_t)	8-20

Con los valores descritos en la tabla 4.1 se concluye que la suma de $E_p - (E_d/2) - (E_t/2)$, siempre será negativa ya que $((E_t/2) + (E_d/2)) > E_p$ y con el signo negativo que multiplica a todo el término (ver ec. 4.21), la pendiente será positiva (+m). La ecuación de la línea recta con pendiente positiva se representa así:



Como puede observarse, al aumentar la temperatura el \ln de $(k_p/(k_d k_t)^{1/2})$ disminuye y por consiguiente el término $(k_p/(k_d k_t)^{1/2})$. Este término está incluido en la ecuación 4.20, y a partir de tal ecuación podemos ver como al aumentar la temperatura, el término $(k_p/(k_d k_t)^{1/2})$ disminuye y de acuerdo con la ec. 4.20 el peso molecular promedio en número también.

4.4.7.2. Efecto de la temperatura sobre la rapidez de polimerización: Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la rapidez de polimerización emplearemos la ecuación 4.10.

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{k_d [\text{iniciador}][\text{oxidante}]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.10)$$

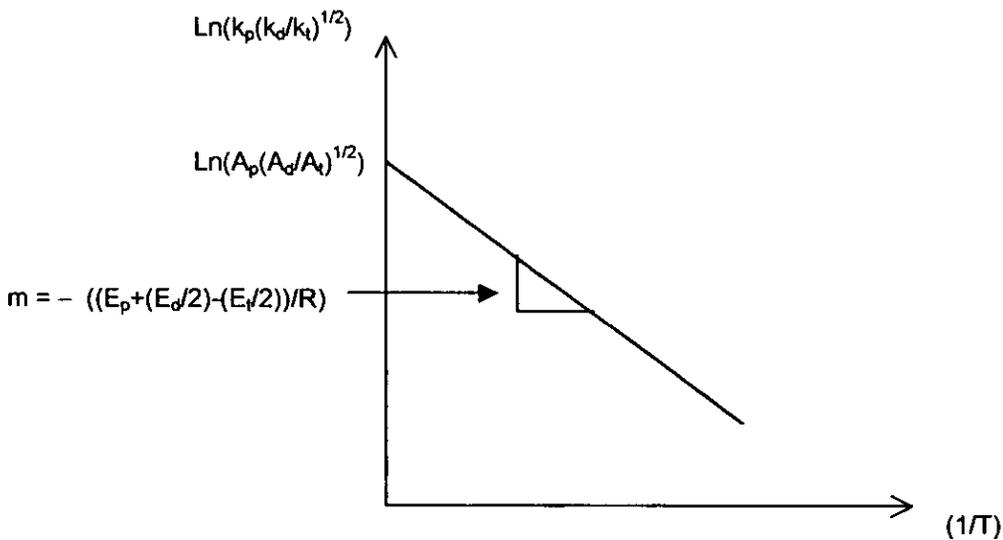
Si agrupamos las constantes de reacción tenemos:

$$R_p = \left(k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \right) ([\text{iniciador}][\text{oxidante}])^{1/2} [M] \quad (4.22)$$

Ahora igualaremos el término que agrupa a las constantes de reacción con las ecs. 4.19.a, 4.19.b y 4.19.c. Luego agruparemos y aplicaremos logaritmo natural en ambos lados de la igualdad. De este modo obtenemos una ecuación con la forma de una línea recta ($y = mx + b$):

$$\ln \left(k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \right) = \ln \left(A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} \right) - \left(\frac{E_p + \left(\frac{E_d}{2} \right) - \left(\frac{E_t}{2} \right)}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.23)$$

De la tabla 4.1 vemos que la suma de $E_p + (E_d/2) - (E_t/2)$, siempre será positiva ya que $(E_p + (E_d/2)) > (E_t/2)$ y con el signo negativo que multiplica a todo el término (ver ec. 4.23), la pendiente será negativa (-m). La ecuación de la línea recta con pendiente negativa se representa como se indica a continuación:



Como puede observarse, al aumentar la temperatura el $\ln (k_p(k_d/k_t)^{1/2})$ aumenta y por consiguiente, el término $(k_p(k_d/k_t)^{1/2})$ también aumenta. Este término está incluido en la ecuación 4.22, y a partir de tal ecuación podemos ver como al aumentar la temperatura, el término $(k_p(k_d/k_t)^{1/2})$ aumenta y de acuerdo con la ec. 4.22 la rapidez de polimerización también.

Al aumentar la rapidez de polimerización es obvio que el tiempo de reacción se reducirá, por lo que podemos decir que un aumento en la temperatura ocasiona una disminución en el tiempo de reacción.

4.5. Generalidades sobre la síntesis y estructura del poli(cloruro de dialil dimetil amonio).^{62,63,73}

El poli(cloruro de dialil dimetil amonio) (poli(dadmac)), es un polímero catiónico que pertenece a un grupo de polímeros obtenidos a partir de sales insaturadas (sustituidas o no) de alilos de amonio cuaternario descubiertos por Geroge Butler [63].

Butler [63] demostró que dependiendo del número de grupos alilo en el monómero, el polímero resultante presentaría diferentes propiedades. De este modo, monómeros con tres o más grupos alilos generaban polímeros "infusibles" e insolubles en agua. Los polímeros obtenidos a partir de monómeros con dos grupos alilos resultaron completamente solubles en agua. Mientras que si el monómero sólo tiene un grupo alilo, éste no se polimeriza.

Los resultados anteriores son contrarios a lo aceptado, ya que monómeros que contienen un doble enlace producen polímeros lineales con cierto grado de solubilidad, mientras que monómeros con dos o más dobles enlaces dan como resultado polímeros que se entrecruzan y con muy poca solubilidad.

El poli(dadmac) es un polímero no entrecruzado y soluble en agua el cual fue obtenido a partir de un monómero cuaternario de amonio con dos grupos alilos, el cloruro de dialil dimetil amonio (dadmac).

La polimerización radical de este monómero genera dos tipos de unidades estructurales cíclicas: a) anillos de cinco miembros (pirrolidonio) (fig. 4.1.a) y b) anillos de seis miembros (piperidonio) fig. 4.1.b). Sin embargo; con los resultados de la resonancia magnética nuclear de carbono 13 (C^{13} -NMR) sabemos que los anillos de pirrolidonio son prácticamente los únicos que se forman, descartando así la obtención de unidades estructurales de piperidonio.

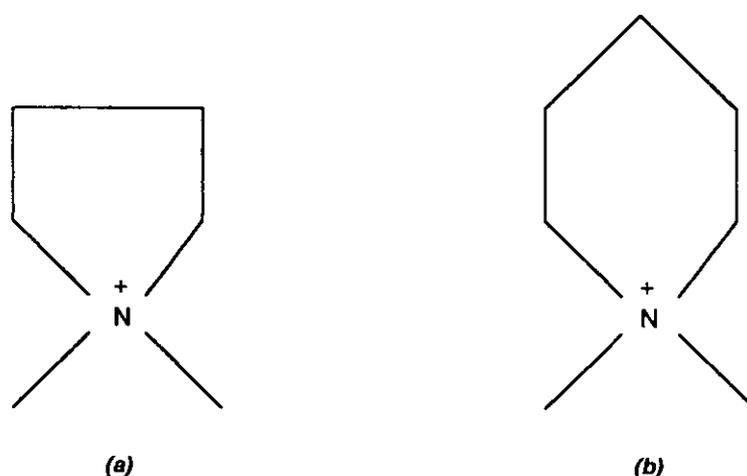
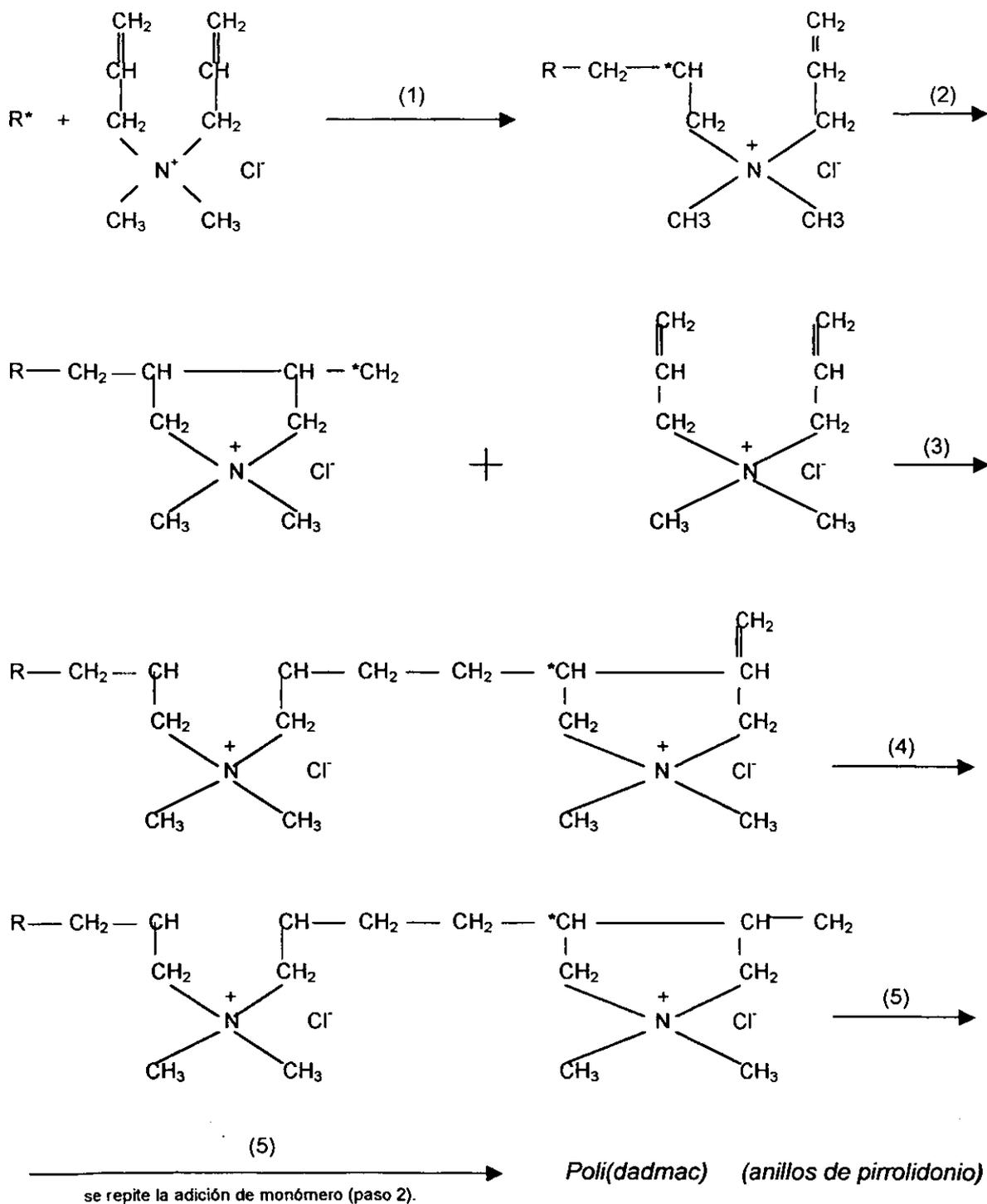


Figura 4.1. Anillos de pirrolidonio (a) y piperidonio (b).

A continuación se presenta el mecanismo de polimerización para la formación del poli(dadmac) con unidades estructurales de pirrolidonio.



Estudios cinéticos del proceso de polimerización en solución mostraron que la iniciación, propagación y terminación se llevan a cabo sin reacciones laterales sólo a altas diluciones.

Las reacciones laterales pueden dividirse en las que el iniciador participa y en las que no lo hace. La propagación no es afectada por el iniciador. En cualquier caso, la rapidez de propagación aumenta exponencialmente al aumentar la concentración de monómero, lo cual se debe al incremento lineal de k_p/k_t con $[M]$.

Usualmente, la terminación tiene lugar por una combinación de radicales poliméricos con extremos de cadena "ciclizada". La baja transferencia de cadena al monómero ($C_M = 2.5 \times 10^{-4}$) genera radicales alílicos, los cuales se "ciclizan" y entonces inician nuevas cadenas. Debido a la "ciclización", la reactividad de estos radicales monoméricos es mucho más alta que la usualmente observada con radicales alílicos. Tanto la terminación como la transferencia de cadena al monómero procede independientemente del tipo de iniciador.

La iniciación con peroxidisulfato como iniciador, se lleva a cabo mediante fuertes interacciones del iniciador con el monómero.

En cuanto a la determinación del peso molecular, ésta no podrá realizarse mediante viscosimetría ya que no se dispone de las constantes de Mark-Houwick.

CAPÍTULO V

MECANISMO DE INHIBICIÓN DE HIDRATACIÓN CON POLÍMEROS.

Dado que en el presente trabajo los inhibidores a evaluar son de carácter catiónico y anfótero, en este capítulo se describirán los mecanismos de adsorción de este tipo de polímeros, y para tener una visión más general se agregó el de los polímeros aniónicos.

El mecanismo específico por el cual los polímeros inhiben la hidratación en las arcillas no ha sido estudiado a detalle, pero se sabe que está basado en la adsorción del polímero en la superficie. Dicha adsorción se verá modificada por la carga y peso molecular del polímero. A continuación se describirá como influyen dichos factores en la forma en que se lleva a cabo la adsorción del polímero.

5.1. Influencia de la carga del polímero.⁵⁷

Dependiendo de si el polímero tiene carga o no la adsorción se realizará de diferente manera. En la siguiente sección se describen los tipos de adsorción de acuerdo con la carga del polímero:

5.1.1. Adsorción no iónica.

La adsorción de cadenas poliméricas flexibles y sin carga sobre la superficie de la arcilla (cargada negativamente) se lleva a cabo mediante enlaces de hidrógeno. Esto se debe a que ciertos polímeros sin carga poseen grupos que naturalmente forman enlaces de hidrógeno y a que en la superficie de la arcilla existen varios sitios en los que están presentes grupos donadores de puentes de hidrógeno. De modo que cuando dichos polímeros se ponen en contacto con la superficie de la arcilla forman fuertes enlaces de hidrógeno. Cabe mencionar que al adsorberse el polímero en la arcilla se desorberán moléculas de agua y cationes de la superficie.

Cuando el polímero está alejado de la superficie de la arcilla; es decir, en el seno de la solución, se encuentra enrollado al azar ("ovillo estadístico"); pero al momento en que éste se pone en contacto con la superficie de la arcilla (interfase sólido/solución), la conformación del polímero cambia extendiéndose sobre la superficie. Sin embargo, no toda la cadena polimérica se adsorbe sobre superficie de la arcilla, esto hace que se distingan tres tipos de segmentos (fig. 5.5):

- a) "*trenes*": son los que realmente se unen a la superficie de la arcilla,
- b) "*lazos*": son segmentos que no están sobre la arcilla, pero que se encuentran unidos a ésta por sus extremos y

c) "colas": son las partes terminales de la cadena polimérica y se unen a la arcilla en un solo punto.

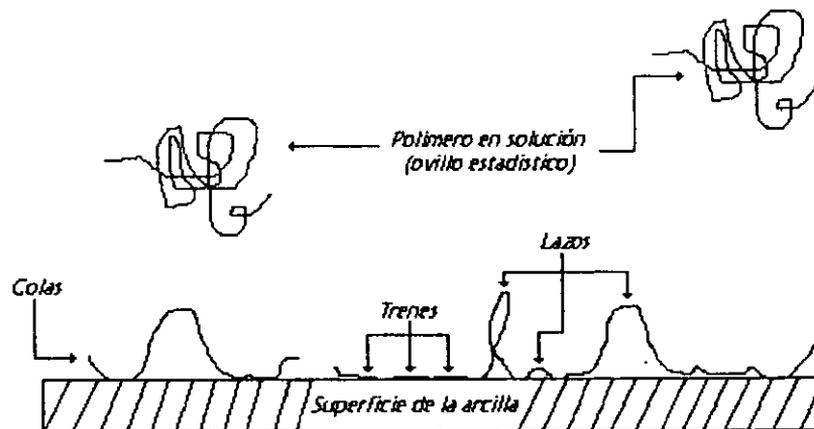


Figura 5.1. Adsorción de cadenas poliméricas sobre la superficie de la arcilla.

Este tipo de interacciones así como su fuerza de enlace hacen que la desorción de éstos sea muy pequeña, incluso podría decirse que se vuelve "irreversible", ya que la posibilidad de que todos los segmentos del polímero que están unidos a la arcilla ("trenes") se desprendan simultáneamente es muy baja.

Finalmente, mencionaremos que el proceso de adsorción es entrópico, ya que la entropía ganada da la fuerza conductora para la adsorción. El proceso no puede ser entálpico, ya que la entalpía de éste es comúnmente muy pequeña e incluso puede ser positiva. Este no es un proceso de intercambio catiónico.

5.1.2. Adsorción iónica.

La adsorción de polímeros con carga se lleva a cabo a través de interacciones electrostáticas (coulómbicas) entre las cargas de las arcillas y los grupos funcionales con carga de los polímeros. Este tipo de interacciones también generará enlaces muy fuertes, incluso más fuertes que los generados con los polímeros sin carga, que harán prácticamente imposible la desorción de los polímeros. Del mismo modo que en la adsorción no iónica, las cadenas de polímeros con carga sólo se adsorberán ciertos segmentos de la cadena. Dependiendo del tipo de carga presente en el polímero se pueden presentar tres tipos de adsorción.

5.1.2.1. Adsorción aniónica: En este tipo de adsorción los polímeros que se unirán a la arcilla tendrán grupos con carga negativa, y dado que la superficie de la arcilla presenta el mismo tipo

de carga, éstos serán repelidos, por lo que la adsorción sólo podrá efectuarse en las orillas de las placas de arcilla, cuya carga es positiva. Sin embargo, la adsorción sobre la superficie de la arcilla puede promoverse por la presencia de cationes polivalentes, los cuales actúan como puentes entre los grupos aniónicos del polímero y los sitios negativos de la arcilla, pero aún así es muy baja la adsorción. Por otra parte es necesario aclarar que a diferencia de los polímeros catiónicos y de los que no tienen carga, los polímeros aniónicos no entran en el espacio interlaminar de los silicatos (fig. 5.2).^{46,49,54,57}

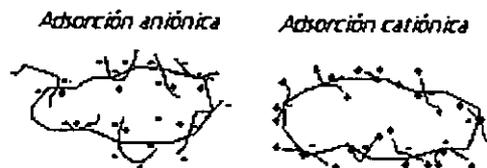


Figura 5.2. Adsorción de polímeros catiónicos y aniónicos.

5.1.2.2. Adsorción catiónica: Se emplean polímeros catiónicos, es decir, polímeros con grupos cuya carga es positiva. Estos grupos se adsorberán sobre la superficie negativa de la arcilla. Este tipo de polímeros son más efectivos que los aniónicos puesto que las cargas negativas en la arcilla son más abundantes. Cabe señalar que cuando los polímeros catiónicos se adsorben sobre la arcilla, cierta cantidad de cationes intercambiables se desorberá para mantener el balance de cargas, modificando de esta manera su capacidad de intercambio catiónico (CIC) y por lo tanto su capacidad de hidratación (fig. 5.2).^{41,42,43,48,52,57,59}

5.1.2.3. Adsorción anfotérica: Los polímeros usados en este tipo de adsorción presentan ambos tipos de cargas a lo largo de la cadena polimérica y se denominan anfotéricos. Dada su naturaleza, cuando éstos se ponen en contacto con las partículas de arcilla, los grupos positivos se unen a la superficie de la arcilla neutralizando las cargas negativas y disminuyendo el potencial "z", lo que ocasiona una baja en el potencial de hidratación de la arcilla. La ventaja de este tipo de polímeros es que también pueden adsorberse en las orillas positivas de la arcilla, consiguiendo así una mejor inhibición de la hidratación. Sin embargo, varios polímeros de esta clase presentan problemas de solubilidad en agua, además de que la presencia de las dos cargas es fuertemente dependiente del pH del medio. En el punto 2 se hablará a detalle de las propiedades de este tipo de polímeros así como de su clasificación.^{51,53,60,61}

5.2. Influencia de la distribución del peso molecular.

Una de las variables que determinan la adsorción del polímero sobre la arcilla es el peso molecular (M). Pero esta variable debe asociarse a la carga del polímero que se esté usando, ya que la influencia varía de acuerdo con ésta.

5.2.1. Polímeros no iónicos.⁵⁷

A mayor M mayor será la cantidad de polímero adsorbido en la superficie de la arcilla. En ciertos sistemas se puede presentar el fenómeno contrario. Esto se debe a que tales sistemas (por ejemplo: sistemas condensados arcilla-agua) son muy porosos y las moléculas cuyo M sea mayor a un cierto peso serán excluidas de algunos poros superficiales.

5.2.2. Polímeros iónicos.

5.2.2.1. Polímeros catiónicos: los polímeros catiónicos con bajo M pueden penetrar las láminas de arcilla fácilmente y dado que se unen en varios segmentos de la arcilla la unión así formada es muy fuerte, y produce un efecto similar a la fijación del K^+ dentro de la arcilla, el cual es de tipo irreversible. Cuando el polímero entra en el espacio interlaminar cierta cantidad de cationes intercambiables así como moléculas de agua se desorben modificando la capacidad de intercambio catiónico (CIC), esto a su vez ocasionará una baja en la capacidad de hidratación de la arcilla, ayudando así en su estabilización. En el caso de los polímeros con alto M la adsorción anteriormente descrita es prácticamente imposible, ya que por su gran tamaño resulta difícil que penetren las láminas de arcilla, por lo que la adsorción se da más bien en la superficie, de este modo, el polímero "envolverá parcialmente" a la partícula de arcilla. La adsorción de polímeros de alto peso molecular prácticamente no afecta a la CIC, por lo que dicho proceso no ayudará a disminuir la hidratación de la arcilla.

El mecanismo de inhibición con polímeros catiónicos de bajo M se denomina: inhibición por modificación de la CIC. Mientras que la inhibición con polímeros catiónicos de alto M se le llama "encapsulamiento".^{52,57,59}

5.2.2.2. Polímeros aniónicos: Los polímeros aniónicos de alto peso molecular se adsorben en la superficie de las placas de arcilla, este tipo de adsorción es rápida, directa y retarda la dispersión. Por su parte, los polímeros aniónicos de bajo peso molecular no entran en el espacio interlaminar de las placas de arcilla, ya que para que esto suceda debe presentarse un proceso de intercambio catiónico entre los cationes interlaminares (intercambiables) de la arcilla y cationes o especies con carga positiva provenientes del seno de la solución. Por lo tanto, el único mecanismo de inhibición que puede presentar este tipo de polímeros es el de "encapsulamiento".^{49,54,57}

5.2.2.3. Polímeros anfotéricos: La mayor parte de las publicaciones en cuanto a la influencia del M en la adsorción de los polímeros anfotéricos sobre arcilla, indican que los polímeros con alto peso molecular se adsorberán sobre la arcilla "envolviéndola parcialmente". Mientras que los de bajo peso molecular disminuyen la tendencia del lodo a flocularse.

Por lo cual, los polímeros anfóteros sólo pueden presentar inhibición por "encapsulamiento".^{44,51,55,60,61}



Figura 5.3. Adsorción de polímeros de alto y bajo peso molecular.

Como puede observarse, existe dos mecanismos generales de inhibición con polímeros de diferentes pesos moleculares: a) por "encapsulamiento" y b) por disminución de la CIC. Sin embargo, el primero no es propiamente un mecanismo de inhibición, ya que no modifica la capacidad de hidratación de la arcilla, lo único que hace es mantener unidas las placas de arcilla para que no se separen; pero el agua sigue entrando en el espacio interlaminar ocasionando la expansión de la arcilla. Dada la presencia del polímero el agua tendrá más impedimento para entrar y su ingreso será más lento. Es por eso, que se dice que el "encapsulamiento" sólo retarda la hidratación de la arcilla. El grado de "encapsulamiento" dependerá de que tan alto sea el peso molecular del polímero. Si es demasiado grande además de "encapsular" a la partícula de arcilla también podrá adsorberse sobre varios sitios de otras partículas formando un "puenteo" entre ellas y ayudándolas a permanecer unidas.

Por su parte, el segundo mecanismo es realmente un proceso de inhibición de hidratación, ya que al disminuir la CIC de la arcilla, también está disminuyendo su capacidad de hidratación; ya que

una vez que el polímero ha entrado en el espacio interlaminar no permite el paso de más moléculas de agua. Este tipo de mecanismo de inhibición sólo se puede dar con polímeros catiónicos.

Tanto el "puenteo" como el "encapsulamiento" evitan que los recortes no se desintegren, es decir, que no se dispersen en el fluido recuperándolos más completos (fig. 5.4).

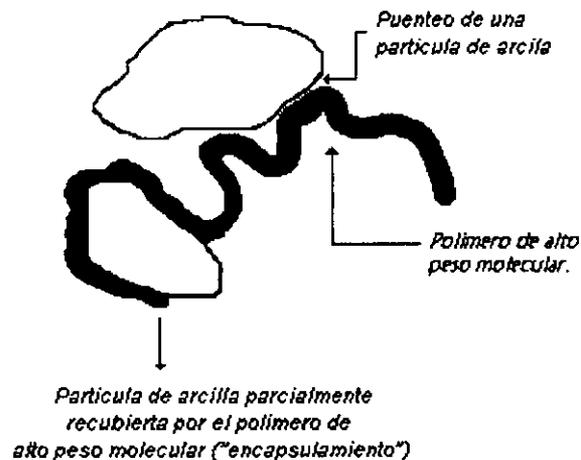


Figura 5.4. "Encapsulamiento" y "puenteo" de partículas de arcilla.

5.3. Desempeño de polímeros en fluidos como inhibidores de hidratación y encapsuladores.

Para evaluar el desempeño de los polímeros en los fluidos de perforación es necesario hacer una comparación analizando ventajas y desventajas de éstos. La evaluación podría efectuarse a través de los resultados obtenidos en las pruebas de dispersión e hinchamiento si todos los sistemas hubieran sido probados con los mismo tipos de lutitas y condiciones de trabajo.

5.3.1. Aniónicos.^{39,45,46,49,54,56}

5.3.1.1. Ventajas:

- ❖ No tienen problemas de compatibilidad con el resto de los aditivos del lodo.
- ❖ Dado que el pH del lodo es básico, este tipo de polímeros mantendrá su carga negativa sin ningún problema.

- ❖ El sistema poliacrilamida parcialmente hidrolizada al 30%/KCl ha resultado relativamente eficiente si lo comparamos con los sistemas catiónicos y anfotéricos.

5.3.1.2. Desventajas:

- ❖ Dado que la arcilla en su mayoría presenta cargas negativas, su capacidad de inhibición de hidratación se verá restringida ya que éste solo se adsorberá sobre las orillas positivas de la arcilla.
- ❖ Los grupos aniónicos del polímero atraen a las moléculas de agua, las cuales tenderán a formar una capa de hidratación alrededor de éstos. Las moléculas de agua eventualmente tenderán a reaccionar con la arcilla por difusión, ósmosis, etc., ocasionando la hidratación de la arcilla.
- ❖ El lodo no presenta buenas propiedades reológicas (desarrolla altas viscosidades y fuerzas de gel), demostrando así su baja capacidad de inhibición y dispersión.

5.3.2. Catiónicos. ^{41,42,48,52,58,59}

5.3.2.1. Ventajas:

- ❖ Dependiendo del peso molecular puede actuar como inhibidor de hidratación (bajo peso molecular) o como agente para disminuir la dispersión (alto peso molecular) de la arcilla y de los recortes.
- ❖ El lodo presenta buenas propiedades reológicas (bajas viscosidades y fuerzas de gel).
- ❖ Se han realizado estudios comparativos entre sistemas aniónicos y catiónicos con el mismo tipo de lutita y condiciones de trabajo, dichos estudios a través de la prueba de dispersión mostraron que las pérdidas de lutita en los sistemas aniónicos eran del doble que en los catiónicos.

5.3.2.2. Desventajas:

- ❖ Suelen ser incompatibles con la mayor parte de los otros aditivos de lodos de agua fresca, ya que muchos de éstos son de carácter aniónico. Sin embargo, esto puede superarse si se agrega cierta cantidad de electrolitos.
- ❖ Tienen un alto poder de floculación, por lo que requieren un defloculante, sólo algunos polímeros no iónicos han podido desempeñar esta función.
- ❖ Dado que el pH en los fluidos de perforación es básico, sólo se podrán utilizar polímeros cuyos grupos funcionales sean fuertes, de lo contrario no se disociarán en solución esto provocará una disminución en número de cargas positivas, lo cual a su vez ocasionará que la cadena polimérica se contraiga y no se adsorba sobre la arcilla.
- ❖ Por su carácter catiónico no se adsorberá sobre las orillas positivas de la arcilla.

5.3.3. Anfotéricos.^{44,51,55,56,60,61}

5.3.3.1. Ventajas:

- ❖ Pueden ser usados en lodos salados y de agua fresca.
- ❖ Al presentar ambos tipos de carga tendrán mayor oportunidad de adsorberse en toda la arcilla (orillas y superficies) mejorando así la inhibición y la dispersión de la arcilla.
- ❖ Los polímeros con alto peso molecular ayudarán a disminuir la dispersión de los recortes.
- ❖ Los polímeros de bajo peso molecular funcionarán como adelgazantes.
- ❖ Son compatibles con los demás aditivos de los lodos de perforación.

5.3.3.2. Desventajas:

- ❖ Si la cantidad de grupos aniónicos es muy elevada las moléculas de agua tienden a formar una capa de hidratación alrededor de éstos. Dicha capa con el tiempo tenderá a reaccionar con la arcilla ya sea por difusión, ósmosis, etc., ocasionando la hidratación de la lutita.
- ❖ Para mantener el carácter anfotérico del polímero es necesario que los grupos funcionales que lo conforman sean fuertes, de no ser así a pH básico tendremos un polímero aniónico, en lugar de un anfotérico.
- ❖ No se tiene un intervalo definido de pH dentro del cual se asegure que el polímero se comportará como anfotérico, esto depende del tipo de monómeros que se esté utilizando.

CAPÍTULO VI.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

INTRODUCCIÓN.

La parte experimental de este trabajo se divide en dos etapas, la primera comprende la síntesis y separación de los polímeros de la mezcla de reacción, mientras que en la segunda se evalúa su desempeño dentro del fluido de perforación como inhibidor de hidratación de lutitas. A continuación se mencionan las pruebas que se llevarán a cabo:

- I. Síntesis de polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio.
 - a) Síntesis
 - b) Separación del polímero de la mezcla de reacción
 - c) Determinación de la conversión por medio de la técnica de gravimetría.
- II. Formulación y evaluación de fluidos de perforación que contienen polímeros de dialil dimetil cloruro de amonio.
 - a) Pruebas sobre muestras de núcleos
 - ❖ Capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.)
 - b) Formulación de los fluidos y pruebas para evaluar su desempeño
 - ❖ Determinación de densidad y de pH
 - ❖ Reología en viscosímetro modelo Fann 35 A
 - ❖ Añejamiento dinámico de los fluidos durante 18h (d/r 18 h)
 - ❖ Dispersión de núcleo (d/r 4h)
 - ❖ Filtrado a alta presión (Filtrado API)
 - ❖ Expansión en volumen
 - ❖ Tiempo de succión capilar (TSC)

6.1. Síntesis de polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio.

La obtención de los polímeros se lleva a cabo en dos etapas: a) Síntesis y b) Separación del monómero que no reacciona.

6.1.1. Síntesis.

Para la síntesis se emplearon los siguientes reactivos:

Tabla 6.1. Características de los reactivos empleados.

Reactivo	Características
Dialil dimetil cloruro de amonio	Solución al 65% peso. Marca Sigma-Aldrich
Persulfato de potasio	99.0% de pureza. Marca Sigma-Aldrich..
Persulfato de amonio	98.0% de pureza. Marca Sigma-Aldrich.

Cabe mencionar que ninguno de los reactivos fue sometido a algún proceso de purificación.

A lo largo de la experimentación se llevaron a cabo 46 reacciones con el fin de poder comparar y elegir las condiciones más adecuadas. De todas éstas se escogieron las de las reacciones #43 y #45 para sintetizar los poli(dadmac) A y B, (en el capítulo VII sección 7.1.3, se explica por qué se eligieron éstos polímeros para ser evaluados en los fluidos de perforación). En las tablas 6.2.1 a 6.2.3 se presenta un resumen con las reacciones más importantes y sus respectivas condiciones de síntesis. Como se puede observar, cada reacción tiene diferentes condiciones. Sin embargo, todas tienen la misma relación de iniciador/monómero en por ciento en mol (0.5%) y fueron obtenidas por uno de los dos proceso de polimerización: lotes y semi-lotes, los cuales están relacionados con la forma de adición del iniciador al reactor. Cabe señalar que los poli(dadmac) A y B se obtuvieron mediante el proceso de semi-lotes.

6.1.1.1. Semi-lotes: A un matraz de tres bocas se agrega la cantidad de monómero que cumpla con la relación de iniciador/monómero en por ciento en mol, y de EDTA (solo si se emplea en la reacción), posteriormente se ajusta el pH de la mezcla a 6.5 ± 0.1 con una disolución 0.05M de NaOH. En seguida, se le adapta al matraz un termómetro, una entrada para el flujo de nitrógeno y una bureta con la disolución del iniciador. Después de esto se inicia el calentamiento de la mezcla de reacción introduciendo el matraz en un baño de aceite, de manera simultánea empieza la agitación y el flujo de nitrógeno. Una vez que se alcanza la temperatura deseada, empieza la adición de la disolución del iniciador, la cual se llevará a cabo en varias etapas. El volumen de cada adición así como el número de éstas y el intervalo de tiempo entre una y otra varía para cada reacción. Tanto la temperatura como la agitación y la entrada de nitrógeno deben mantenerse constantes a lo largo de la reacción (fig. 6.1).

6.1.1.2. Lotes: A un matraz de tres bocas se agrega la cantidad de monómero que cumpla con la relación de iniciador/monómero en por ciento en mol, de EDTA (solo si se emplea en la reacción) y de agua desionizada, posteriormente se ajusta el pH de esta mezcla a 6.5 ± 0.1 con una disolución 0.05M de NaOH. Enseguida, se le adapta al matraz un termómetro, una entrada para flujo de nitrógeno y un tapón aislado con cinta de teflón. Después de esto, se inicia el calentamiento de la mezcla de reacción introduciendo el matraz en un baño de aceite, de manera simultánea empieza la agitación y el flujo de nitrógeno. Una vez que la temperatura deseada es alcanzada, se adiciona la disolución que contiene al iniciador y se deja reaccionar el tiempo requerido. Tanto la temperatura como la agitación y la entrada de nitrógeno deben mantenerse constantes a lo largo de la reacción. El valor de la temperatura y del tiempo de reacción, así como las cantidades de monómero, iniciador, y EDTA no se mencionan, pues varían para cada reacción (fig. 6.2).

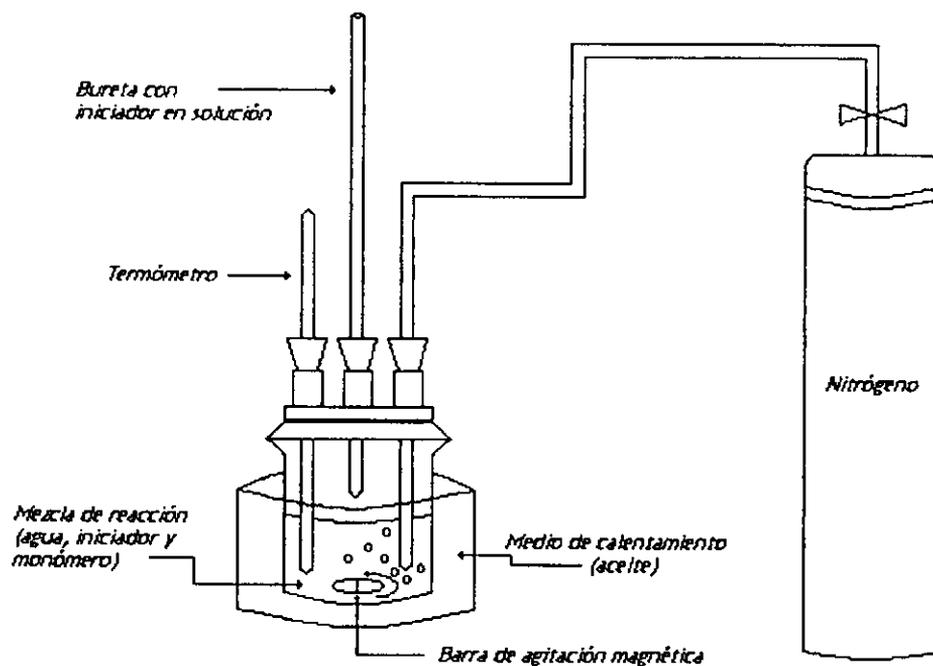


Figura 6.1. Proceso de polimerización del dadmac por semi-lotes.

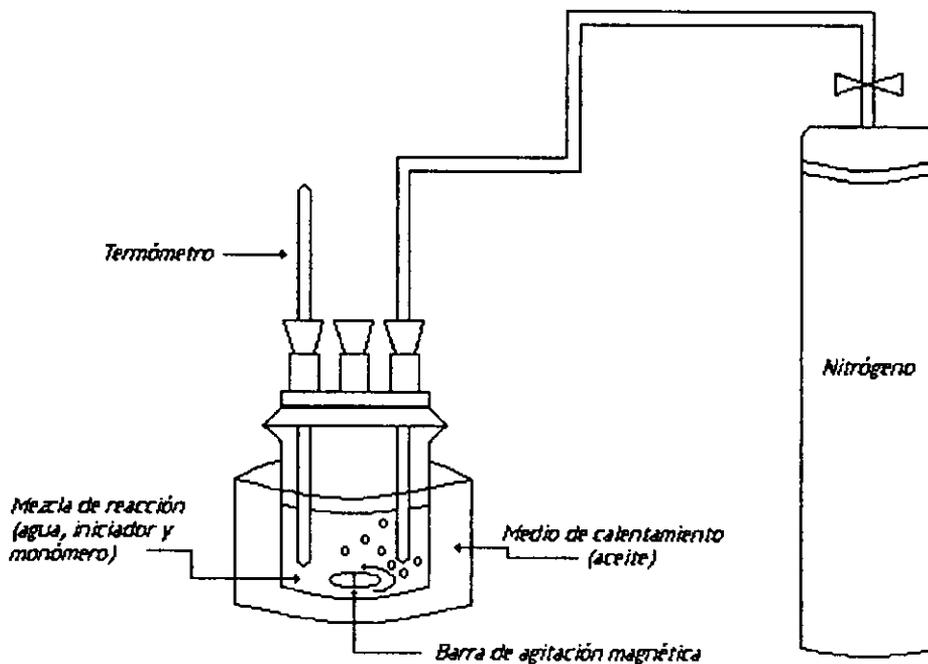


Figura 6.2. Proceso de polimerización del dadmac por lotes.

Tabla 6.2.1. Resumen de reacciones y sus condiciones de reacción.

Parámetro	Número de reacción					
	#41	#42	#45	#44	#43	#46
Dadmac (g)	20.202	20.202	30.303	30.303	30.303	30.303
K ₂ S ₂ O ₈ (g)	0.1688	0.1688	0.2532	0.2532	0.2532	0.2532
Agua desionizada (g)	210.1211	210.1211	165.4516	165.4516	90.5866	90.5866
Temperatura (°C)	60	60	60	60	60	60
Tiempo (min)	480	480	480	480	480	480
pH inicial	6.529	6.511	6.544	6.505	6.538	6.554
pH final	2.642	-	2.12	-	2.247	-
% Peso dadmac	8.76	8.76	15.46	15.46	25.01	25.01
% Peso K ₂ S ₂ O ₈	7.3235E-2	7.3235E-2	0.1292	0.1292	0.209	0.209
% Peso agua	91.96	91.96	84.41	84.41	74.31	74.31
% Peso (iniciador/monómero)	0.8356	0.8356	0.8356	0.8356	0.8356	0.8356
% Mol (iniciador/monómero)	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998
Concentración del iniciador antes de ser agregado (mol/L)	3.1225E-3	2.4980E-2	6.245E-3	3.1225E-2	1.2490E-2	3.7470E-2
Concentración del monómero en el reactor antes de agregar el iniciador (% peso)	65	9.51	65	13	65	24.37
Tipo de proceso	Semi-lotes	Lotes	Semi-lotes	Lotes	Semi-lotes	Lotes
# adiciones del iniciador en solución	20	1	20	1	20	1
Volumen agregado en cada adición (cm ³)	10	25	7.5	30	3.7 y la última de 4.7	25
Intervalo de tiempo entre cada adición (min)	24	0	24	0	24	0
Apariencia final	Transparente y de viscosidad parecida al agua	Transparente y de viscosidad parecida al agua	Transparente y un poco más viscosa que el agua	Transparente y de viscosidad parecida al agua	Transparente y bastante viscosa	Transparente y de viscosidad parecida al agua

Tabla 6.2.2. Resumen de reacciones y sus condiciones de reacción.

Parámetro	Número de reacción.			
	#33	#34	#35	#38
Dadmac (g)	10.101	10.101	10.101	30.303
K ₂ S ₂ O ₈ (g)	0.0844	0.0844	0.0844	0.2532
Agua Desionizada (g)	33.1901	58.1451	108.0551	15.7216
EDTA disódico (g)	0.0035	0.0035	0.0035	0
Temperatura (°C)	80	80	80	60
Tiempo (min)	100	100	100	7
pH inicial	6.533	6.546	6.562	-
pH final	2.096	1.792	2.201	-
% Peso dadmac	23.28	14.78	8.54	65.48
% Peso K ₂ S ₂ O ₈	0.1946	0.1235	0.0714	0.2532
% Peso agua	76.51	85.09	91.38	33.97
% Peso EDTA	8.0684E-3	5.1219E-3	2.96E-3	0
% Peso (iniciador/monóme- ro)	0.8356	0.8356	0.8356	0.8356
% Mol (iniciador/monóme- ro)	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998
Concentración del iniciador antes de ser agregado (mol/L)	1.2490E-2	6.2450E-3	3.1225E-3	Se agregó sólido
Concentración del monómero en el reactor antes de agregar el iniciador (% peso)	54.17	54.17	54.17	65
Tipo de proceso	Semi-lotes	Semi-lotes	Semi-lotes	Lotes
# adiciones del iniciador en solución	25	20	20	1
Volumen agregado en cada adición (cm ³)	1	2.5	5	Se agregó sólido
Intervalo de tiempo entre cada adición (min)	4	5	5	0
Apariencia final	Transparente y muy viscosa. Incluso después de 4 meses es casi sólida	Transparente, un poco más viscosa que #26	Transparente y de viscosidad parecida al agua	Sólido blanco y duro (esa consistencia adquirió a los 7 minutos de reacción.

Tabla 6.2.3. Resumen de reacciones y sus condiciones de reacción.

Parámetro	Número de reacción.							
	#25	#26	#27	#28	#29	#30	#31	#40
Dadmac (g)	10.101	10.101	10.101	10.101	10.101	10.101	10.101	30.303
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (g)	0.0713	0.0713	0.0713	0.0713	0.0713	0.0713	0.0713	0.2139
Agua desionizada (g)	60.1415	36.1847	20.2135	18.5166	13.5256	14.2243	11.2297	15.7216
EDTA disódico (g)	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0	0.0035	0	0
Temperatura (°C)	80	80	80	80	80	80	80	70
Tiempo (min)	100	100	100	100	100	100	100	10080
pH inicial	6.525	6.531	6.567	6.557	6.506	6.544	6.544	-
pH final	1.753	1.468	1.561	1.565	1.84	1.882	1.641	-
% Peso dadmac	14.36	21.78	33.24	35.2	46.62	41.4	47.2	65.54
% Peso (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0.1014	0.1538	0.2346	0.2485	0.3009	0.2922	0.3331	0.4626
% Peso agua	85.53	78.05	66.51	64.53	57.0751	58.3	52.47	34
% Peso EDTA	4.9777E-3	7.5495E-3	1.5717E-2	1.2198E-2	0	1.4344E-2	0	0
% Peso (iniciador/monómero)	0.7059	0.7059	0.7059	0.7059	0.7059	0.7059	0.7059	0.7059
% Mol (iniciador/monómero)	0.5001	0.5001	0.5001	0.5001	0.5001	0.5001	0.5001	0.5001

Tabla 6.2.3. Resumen de reacciones y sus condiciones de reacción (continuación).

Parámetro	Número de reacción.							
	#25	#26	#27	#28	#29	#30	#31	#40
Concen- tración del iniciador antes de ser agregado (mol/L)	6.2486E-3	1.2497E-2	3.1243E-2	3.7770E-2	3.777E-2	5.2072E-2	5.2072E-2	Se agregó sólido
Concen- tración del monóme- Ro en el reactor antes de agregar el iniciador (% peso)	48.75	46.43	48.75	48.75	65	54.17	65	65
Tipo de proceso	Semi-lotes	Semi-lotes	Semi-lotes	Semi-lotes	Semi-lotes	Semi-lotes	Semi-lotes	Lotes
# adiciones del iniciador en solución	25	25	25	25	25	20	20	0

Tabla 6.2.3. Resumen de reacciones y sus condiciones de reacción (continuación).

Parámetro	Número de reacción.									
	#25	#26	#27	#28	#29	#30	#31	#40		
Volumen agregado en cada adición (cm ³)	2	1	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	Se agregó sólido		
Intervalo de tiempo entre cada adición (min)	4	4	4	4	4	5	5	0		
Apariencia final	Transparente y de viscosidad parecida al agua	Transparente y un poco más viscosa que el agua	Transparente, un poco más viscosa que la #26	Transparente, un poco más viscosa que #26	Transparente y un poco más viscosa que el agua	Transparente y bastante viscosa	Transparente y un poco más viscosa que el agua	El cambio se distingue después de una semana. Tiene apariencia de gel blanco.		

6.1.2. Separación del monómero que no reacciona del polímero sintetizado.¹⁰⁰

Para la separación se utilizaron los disolventes que se mencionan en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Tabla de solventes empleados en la separación del polímero.

Reactivo	Características
Metanol	99.0% de pureza. Marca: J. T. Baker.
Acetona	99.5% de pureza. Marca: J. T. Baker.

El procedimiento que se adoptó en esta etapa es el siguiente:

A un vaso de precipitados se agrega cierta cantidad de la mezcla de reacción final, posteriormente se pone en un embudo de separación una mezcla metanol-acetona y ésta se adiciona gota a gota a la mezcla de reacción, la cual debe estar en agitación constante. La cantidad de la mezcla metanol-acetona debe ser el doble de muestra de reacción final que se haya empleado. La relación metanol-acetona depende de la reacción. A medida que la mezcla metanol-acetona se va agotando; el color de la mezcla del vaso de precipitados va de transparente a blanco. Cuando la adición de la mezcla metanol-acetona finaliza, se tapa el vaso y se deja en reposo durante tres días. Al tercer día se observan dos fases líquidas transparentes: la de arriba contiene al casi todo el monómero que no reaccionó, mientras que en la de abajo está el polímero y una cantidad pequeñísima de monómero. Se decanta la fase de arriba y la de abajo se introduce en la estufa de vacío a 60°C durante 24h. Finalmente, el polímero resultante se coloca en un desecador y ahí se mantiene hasta su uso.

Con el fin de saber si realmente se había separado el monómero que no reaccionó se llevaron a cabo pruebas de solubilidad con el monómero y la mezcla metanol-acetona (Tabla 7.7, en el capítulo de resultados y su análisis). Las concentraciones de monómero que se emplearon son las concentraciones iniciales de monómero en cada una de las reacciones. El procedimiento para esta prueba es el mismo que se emplea en la separación del monómero que no reacciona.

6.1.3. Determinación de la conversión por medio de la técnica de gravimetría.

Una vez que el polímero se separó, se toma una muestra de 1cm³ (cuando todavía no se ha secado), se coloca sobre una charola de aluminio; la cual debió deber pesada previamente (Pfs); y se registra su peso (Pfmh). Posteriormente se introduce a la estufa de vacío a una temperatura de 60°C durante 24 h; transcurrido este tiempo, la charola se saca de la estufa y se pesa nuevamente (Pfms). Con estos tres valores se calculará la conversión (ver Anexo II. Secuencias de cálculo).

6.2. Formulación y evaluación de fluidos de perforación que contienen polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio.

6.2.1. Formulación de los fluidos

Los fluidos empleados en este trabajo tienen la siguiente formulación base (tabla 6.4)¹.

Tabla 6.4. Formulación de los fluidos a evaluar.

Aditivo	Concentración (g/L)	Tiempo de agitación (min)	Velocidad (rpm)
Agua destilada	1000 cm ³	30	6500±500
Viscosificante	30	10	6500±500
Dispersante	8	10	6500±500
NaOH (50%)	a pH 9±0.2	5	6500±500
Reductor de filtrado ²	3	10	6500±500
Inhibidor de hidratación	10	15	6500±500

Es necesario señalar que los aditivos deben agregarse en el orden en que aparecen en el programa de prueba anterior. El aparato responsable de la agitación es el dispersor (fig. 6.3).

A continuación se especifica de que aditivo se trata. No se hace una descripción general de cada uno de ellos, pues ya se realizó en el capítulo dos.

- ❖ Viscosificante: bentonita.
- ❖ Dispersante: lignito natural.
- ❖ Reductor de filtrado: Es un copolímero vinil sulfonato capaz de controlar el filtrado en fluidos de perforación base agua a temperaturas hasta 232°C Además aporta viscosidad suplementaria en este intervalo de temperatura.
- ❖ Inhibidor de hidratación: Se evaluarán cuatro aditivos: dadmac (monómero catiónico), poli(dadmac)A, poli(dadmac)B (polímeros de carácter catiónico obtenidos en la etapa I) y un inhibidor comercial (de carácter anfótero).

En la siguiente tabla se indica el número de fluidos evaluado, el nombre de acuerdo al inhibidor que se evaluó y la notación que se empleará para cada uno de ellos de aquí en adelante:

¹ La formulación de un fluido base agua debe contener otro aditivo, el cual se encarga de dar la densidad al fluido (densificante), sólo que para este caso fue suprimido con el fin de observar mejor el efecto del inhibidor de hidratación, ya que el densificante (generalmente barita) recubre al núcleo y esto podría enmascarar el desempeño del inhibidor de hidratación.

² Este aditivo no se utilizó en la formulación de algunos fluidos, esto se especificará cuando sea necesario.

# Fluido	Inhibidor de hidratación evaluado	Características del inhibidor o del fluido.	Notación designada.
1	-	El fluido no tiene inhibidor de hidratación	Testigo
2	-	El fluido no tiene inhibidor de hidratación ni controlador de filtrado.	Testigo s/cf
3	Inhibidor empleado en formulaciones de uso comercial	Material de carácter anfótero de bajo peso molecular.	Comercial
4	Dialil dimetil cloruro de amonio	Momómero de tipo catiónico.	Dadmac
5	Poli (dialil dimetil cloruro de amonio) B	Polímeros de tipo catiónico de peso molecular desconocido.	Poli(dadmac) B, o bien, polímero B
6	Poli (dialil dimetil cloruro de amonio) A	Polímero de tipo catiónico de peso molecular desconocido.	Poli(dadmac) A, o bien, polímero A

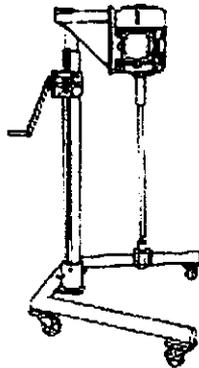


Figura 6.3. Dispersor.

6.2.2. Capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.)⁹⁹

La capacidad de intercambio catiónico es una determinación rápida de la cantidad de montmorillonita presente en la arcilla de un núcleo (lutita) determinado. La prueba consiste en medir la cantidad de azul de metileno (fig. 6.4) que es adsorbido por la arcilla, a continuación se indica la metodología empleada.

Se pesan 0.5 g de núcleo (previamente lavado y seco), se muelen y se colocan en un matraz erlenmeyer. Posteriormente se adicionan 10 cm³ de agua destilada, 15 cm³ de una solución de agua

oxigenada al 3%v y 0.5 cm^3 de una solución 5N de ácido sulfúrico (es importante seguir este orden de adición). La suspensión anterior se agita y se somete a un ligero calentamiento de $38\text{-}45^\circ\text{C}$ (no debe exceder los 60°C ya que a temperaturas mayores a ésta la arcilla sufre cambios en su estructura) durante 10 min. Después de esto, la mezcla se diluye a 50 cm^3 agregando agua destilada y continúa agitándose, sólo que ahora la agitación debe realizarse en una parrilla fría. Finalmente se lleva a cabo la titulación de la mezcla con azul de metileno (0.01 eq/L) como enseguida se describe. Se agrega 1 cm^3 de azul de metileno al matraz, se espera 2 minutos y con una varilla de vidrio se toma una gota, la cual se coloca sobre un papel filtro. Si aparece un "halo" azul alrededor de la gota es necesario esperar un minuto (sin adicionar azul de metileno) y tomar nuevamente una gota para colocarla debajo de la anterior. Si el "halo" aparece nuevamente en esta gota significa que se ha alcanzado el punto final, en caso contrario se sigue agregando azul de metileno hasta que el "halo" aparezca en ambas gotas. La aparición del "halo" indica que la arcilla ya ha agotado sus cationes intercambiables y que por lo tanto no puede seguir adsorbiendo más moléculas de azul de metileno.

Para esta prueba, así como para la de dispersión, expansión y tiempo de succión capilar, se emplearon dos núcleos provenientes del Golfo de México. Cada núcleo presenta una reactividad diferente ante el agua. El núcleo 1 (n1) será el menos reactivo, ya que su contenido de arcilla hidratable es menor. Por su parte, el núcleo 2 (n2) al presentar un mayor contenido de ésta, es el más reactivo.

La C.I.C. se aplicó sobre los dos núcleos empleados antes y después de la prueba de dispersión, con el fin de saber que tan reactivos eran inicialmente y el efecto que habían ocasionado los polímeros en dicha reactividad.

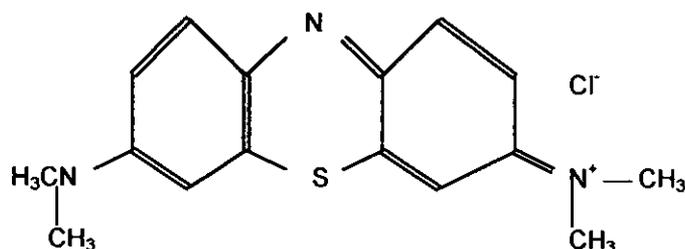


Figura 6.4. Estructura del azul de metileno.

6.2.3. Determinación de densidad y pH.¹⁰¹

La densidad de un fluido de perforación se mide antes y después de agregar la barita al fluido fresco, y después de someterlo a las pruebas de añejamiento y dispersión, pero en este caso no realizará la determinación con barita, puesto que no se utilizó en las pruebas. Para medir la densidad

se usa una balanza de lodos, la cual tiene una copa donde se coloca el fluido, una escala graduada con una pesa que se mueve a lo largo de ésta y un pequeño tubo con una burbuja móvil y una línea sobre éste (fig. 6.5). El procedimiento es el siguiente: la copa se llena casi totalmente y se le coloca la tapa (para asegurarse de que se agregó la cantidad adecuada de fluido, cuando se coloque la tapa debe salir un poco de fluido por el orificio, el cual debe ser retirado de la tapa y de la copa). Posteriormente, se pone la balanza en su base y se mueve la pesa a lo largo de la escala graduada hasta que la burbuja quede abajo de la línea y no se mueva.

La determinación del pH se realiza en el fluido fresco y después de ser sometido a las pruebas de dispersión y añejamiento. En cuanto a su medición, sólo se requiere un potenciómetro o un medidor de pH, el cual consta de un electrodo que se sumerge en el fluido y una pantalla donde se registra el valor de pH.

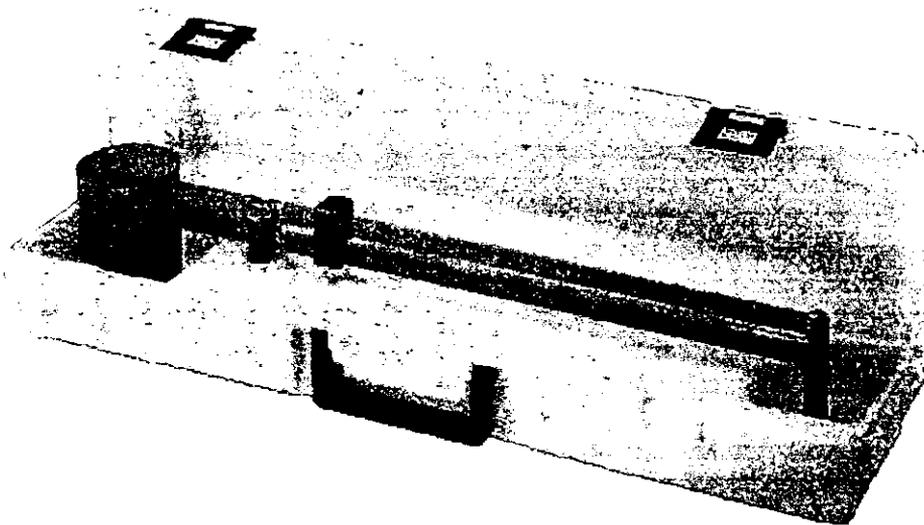


Figura 6.5. Balanza de lodos.

6.2.4. Reología.¹⁰²

La reología se determinó en el fluido fresco y después de ser sometido a las pruebas de dispersión y añejamiento. Ésta se realizó en un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos (es el cilindro interior el que gira) de 6 velocidades modelo Fann 35A a presión ambiente (fig. 6.6), el cual consta de una termocopa para regular la temperatura del fluido, una carátula para registrar las lecturas a diferentes velocidades, un rotor y su manga, un interruptor para cambio de velocidades y un interruptor para el motor. Accionando ambos interruptores se consiguen las siguientes

velocidades: 600 rpm, 300 rpm, 200 rpm, 100 rpm, 6 rpm y 3 rpm. La determinación se realiza como se indica enseguida:

El fluido se agrega a la termocopa y la manga del rotor se sumerge en el fluido hasta una línea en la manga del rotor, después se registra la temperatura del lodo, ésta debe ser la misma para cada determinación. Posteriormente, se toman las lecturas para las velocidades anteriormente mencionadas (las lecturas deben tomarse en este orden). Esto se consigue moviendo el interruptor para cambio de velocidades y el interruptor que acciona el motor a la posición deseada.

Para tomar el gel a 10 segundos, el fluido se agita a 600 rpm durante 10 segundos, luego se mueve el interruptor para el cambio de velocidades a la posición de 3 rpm, se apaga inmediatamente y se dejar pasar 10 segundos. Cuando hayan transcurrido los 10 segundos se acciona el interruptor del motor en la posición "low" y se registra la máxima lectura que marque la aguja.

Para tomar el gel a 10 minutos, el fluido se agita a 600 rpm por 10 segundos, luego se mueve el interruptor para el cambio de velocidades a la posición de 3 rpm, se apaga inmediatamente y se deja que pasen 10 minutos. Después de que pasen los 10 minutos se acciona el interruptor del motor en la posición "low" y se registra la máxima lectura que marque la aguja.

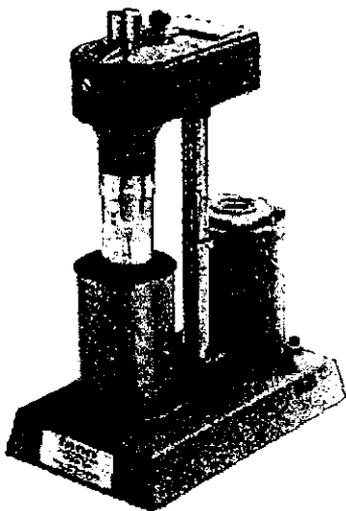


Figura 6.6. Viscosímetro modelo fann 35A.

6.2.5. Añejamiento dinámico de los fluidos durante 18 h.¹⁰⁸

Esta prueba permite evaluar el efecto de la temperatura en las propiedades del fluido ya que simula las condiciones a las que el fluido se encuentra expuesto en el fondo del pozo. Para esto se

emplea un horno a 120°C con rodillos giratorios (fig. 6.7) que simulan el movimiento del fluido a través del pozo y celdas presurizables de acero inoxidable con capacidad de 350 cm³, éstas constan a su vez de una válvula para introducir presión, de una tapa y una contratapa. El procedimiento es el siguiente:

El fluido fresco y con el pH ajustado se coloca dentro de una de las celdas, luego se pone la tapa, la contratapa y la válvula que regula el suministro presión y se atornillan (fig. 6.8). Posteriormente, se suministra una presión de 100 lb/in² a la celda conectando la válvula de ésta a la manguera del tanque de nitrógeno (cabe mencionar que las celdas se presurizan para evitar que la fase líquida llegue a su temperatura de ebullición. Cuando se está introduciendo la presión debe existir un seguro entre la manguera y la válvula, de lo contrario la presión haría saltar a la tapa y la contratapa). Finalmente, se introduce la celda al horno, el cual ya debe estar a 120°C y se acciona el interruptor para que empiecen a girar los rodillos. La celda se somete a estas condiciones durante 18 horas.

Una vez que transcurre el tiempo establecido, la celda se saca del horno y se deja enfriar para después efectuarle las diversas pruebas reológicas.

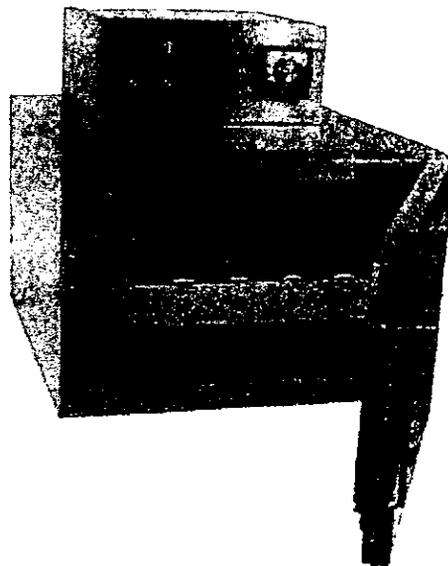


Figura 6.7. Horno con rodillos giratorios.



Figura 6.8. Celda empleada en el añejamiento de los fluidos.

6.2.6. Prueba de dispersión de núcleo.¹⁰⁶

Esta prueba involucra la interacción entre el fluido y el núcleo y por lo tanto es de gran importancia, ya que a partir de los resultados que se obtengan de ésta se puede determinar la efectividad del aditivo a evaluar como inhibidor de hidratación o encapsulador.

Al igual que la prueba de añejamiento requiere de celdas presurizables y el horno con los rodillos giratorios. En la prueba de dispersión se introduce un fragmento de núcleo que pese aproximadamente 20 gramos en una celda y se añade fluido fresco con el pH ajustado hasta cubrirlo completamente. Posteriormente se arma la celda y se le introduce presión como se indica en la prueba de añejamiento. Después de esto, se coloca la celda en el horno a 120°C y se acciona el interruptor para que los rodillos del horno empiecen a girar. La celda se mantiene así durante 4 horas.

Una vez transcurrido el tiempo indicado, la celda se saca del horno y se deja enfriar para posteriormente tomarle la reología.

6.2.7. Filtrado API (filtración estática a alta presión y temperatura ambiente).¹⁰³

Esta prueba permite determinar el volumen (cm^3) de filtrado que pasa a través del enjarre durante cierto tiempo y en una determinada área cuando el fluido se encuentra en reposo y bajo presión. A su vez la cantidad de filtrado obtenida nos permitirá evaluar la efectividad de los agentes de control de filtrado presentes en el fluido fresco y en el sometido a las pruebas de dispersión y añejamiento. Para realizar esta prueba se requiere del aparato para efectuar filtrado API (fig. 6.9) y de las celdas donde se colocará el fluido. Estas celdas constan de dos partes: un cilindro metálico (cuerpo de la celda) y una tapa metálica o base. Ésta tiene en la parte inferior un orificio y un tubo metálico por donde saldrá el filtrado. Antes de armar la celda, se coloca en la base una malla metálica

para filtrar, después papel filtro diseñado para este tipo de celda (Watman 50, S&S No. 576 o equivalente) y finalmente un empaque. Una vez que se introdujeron todos éstos aditamentos, la base se ajusta al cuerpo de la celda.

Para efectuar esta prueba se llevan a cabo los siguientes pasos: Se adiciona el fluido a la celda ya armada y se coloca en el aparato para realizar el filtrado API. Posteriormente, se coloca la tapa de la celda, la cual está conectada a una manguera del equipo por donde se suministra la presión y se mantiene fija a la celda mediante una especie de tornillo que forma parte del aparato. Finalmente, se abre la válvula que suministra la presión (100 lb/in^2) y se deja así durante 30 minutos. Después de haber transcurrido el tiempo establecido se anota el volumen del filtrado.

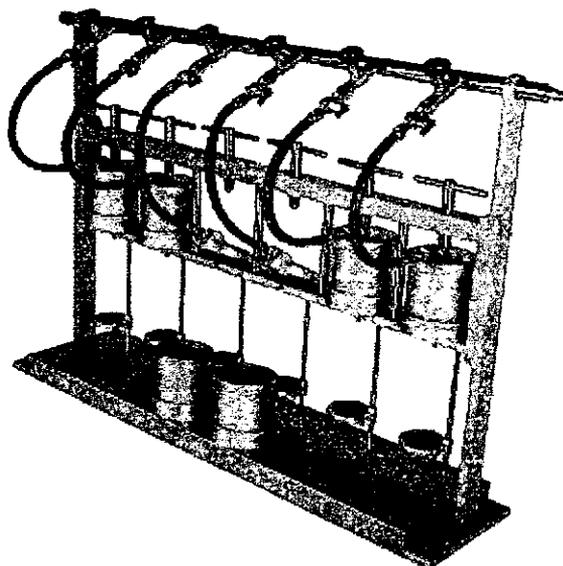


Figura 6.9. Equipo empleado en la prueba de filtrado API.

6.2.8. Tiempo de succión capilar.¹⁰⁵

El tiempo de succión capilar es un indicador del grado de dispersión de los sólidos, de la permeabilidad del enjarre y de la capacidad de inhibición de los aditivos del fluido. La prueba consiste en medir el tiempo requerido para que una cantidad dada de agua proveniente de una mezcla con lutita viaje radialmente entre dos electrodos sobre un papel filtro grueso poroso. En este caso la mezcla será entre los filtrados procedentes de las pruebas de añejamiento y dispersión y los dos núcleos empleados.

El procedimiento es el siguiente: En un vaso de precipitados de 50 cm³ se vierten 5 cm³ de filtrado y se inicia la agitación, luego se agregan 0.24 g de arcilla al vaso que contiene el filtrado y se deja agitar la mezcla por 4 minutos (los 4 minutos se cuentan a partir de que se empieza a adicionar la arcilla). Mientras esto sucede se prepara el equipo para medir el tiempo de succión capilar (fig. 6.10), esto es, se coloca el papel filtro (especial para este equipo) en medio de dos placas de acrílico. La placa que tiene un orificio debe ir encima del papel filtro. En este orificio se introduce un tubo metálico que contendrá a la mezcla y la pondrá en contacto con el papel filtro. La placa con el orificio tiene tres electrodos ubicados en dos círculos concéntricos, dos en el círculo interior y uno en el exterior. Una vez que transcurrieron los 4 minutos se suspende la agitación y la mezcla se vierte en el tubo metálico. El filtrado empieza a absorberse en el papel filtro y cuando el líquido toca los dos primeros electrodos, el contador de tiempo se activa y cuando éste toca el último electrodo el contador de tiempo se detiene mostrando en la pantalla el tiempo transcurrido.

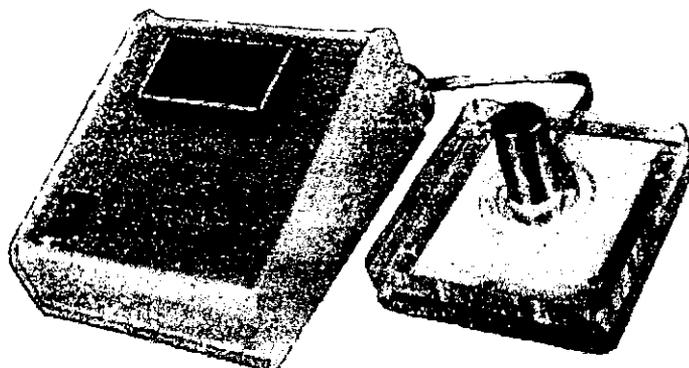


Figura 6.10. Equipo para determinar el TSC.

6.2.9. Prueba de hinchamiento (Expansión en volumen).¹⁰⁴

Esta prueba consiste en medir el por ciento de expansión en función del tiempo de una pastilla de núcleo que está en contacto permanente con un fluido que permanece estático.

El fluido empleado debe haber sido sometido a la prueba de añejamiento previamente. En cuanto a la pastilla de núcleo, esta se prepara como se indica a continuación: se muele una muestra de núcleo (previamente lavado con disel y xileno; el cual deberá estar seco) y se pasa a través de un tamiz de malla 200. De la muestra tamizada se pesan 5 gramos y se colocan en contenedor de acero (empastilladora) encima de este se coloca un émbolo metálico y se le aplica una presión de 20,000

lb/in² mediante una prensa de laboratorio durante 5 minutos. Posteriormente, se libera la presión, se saca la pastilla del contenedor metálico y se mide el espesor de ésta.

Esta prueba se efectúa en un equipo denominado medidor de hinchamiento ("swell-meter"), el cual consta de: seis embudos, seis contenedores, seis tapas, doce mangueras (seis para los embudos y seis para los contenedores) y seis sensores (electrodos) que mandan una señal electrónica a una computadora que la transforma en digital.

El procedimiento es el siguiente: Se colocan las pastillas de núcleo dentro de los contenedores y encima de éstas los sensores y las tapas. Luego se vierten los fluidos en los embudos y se conectan las mangueras de cada embudo con las mangueras de los contenedores. Posteriormente, se enciende la computadora y se accesa al programa. Una vez iniciado el programa, este comienza con la calibración de cada una de las celdas o canales, esto se consigue moviendo cada uno de los sensores hasta que en la pantalla aparezca el valor de cero o un valor cercano a este, ya sea positivo o negativo. Finalmente, el programa pedirá que se le suministren datos como la identificación de la muestra, nombre del archivo, duración de la prueba, intervalo de muestreo, espesor de las pastillas e identificación de cada canal o celda. Cuando toda esta información haya sido suministrada se presiona la barra espaciadora y se abren las válvulas de cada uno de los embudos, iniciándose así la prueba. La computadora registrará cada cierto intervalo de tiempo la expansión de la pastilla representándolo en la pantalla mediante una gráfica de % expansión contra tiempo.

Esta prueba no sólo se realizó con fluidos, sino que también se llevó a cabo con soluciones de los inhibidores (al 1% en peso) empleados en los fluidos, esto con el fin también de evaluar su desempeño sin la influencia de los demás aditivos.

Por otra parte, es necesario mencionar que para este caso la duración de todas las pruebas fue de 7 días, sin embargo, si no hay una variación apreciable del % de expansión en volumen en un determinado tiempo, la prueba puede darse por terminada antes del periodo previamente indicado.

6.2.10. Abreviaturas de las pruebas empleadas con cada uno de los núcleos.

<i>Nombre de la prueba o del núcleo empleado.</i>	<i>Abreviatura de la prueba.</i>
Núcleo 1	n1
Núcleo 2	n2
Capacidad de intercambio catiónico	CIC
Añejamiento dinámico de los fluidos durante 18 h	D/r 18h
Dispersión usando el núcleo 1	D/r 4h n1
Dispersión usando el núcleo 2	D/r 4h n2
Tiempo de succión capilar	TSC

CAPÍTULO VII. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS.

El seguimiento del análisis de resultados se hará conforme al siguiente esquema:

- I. Síntesis de polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio (poli(dadmac)).
 - a) Condiciones de síntesis.
 - b) Separación del polímero de la mezcla de reacción.
 - c) Selección de los polímeros a evaluar en el lodo.
- II. Formulación y evaluación de fluidos de perforación que contienen polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio (poli(dadmac)).
 - a) Pruebas sobre muestras de núcleos
 - ❖ Capacidad de intercambio catiónico (CIC)
 - b) Formulación de los fluidos y pruebas para evaluar su desempeño
 - ❖ Dispersión de núcleo
 - ❖ Filtrado a alta presión (filtrado API)
 - ❖ Expansión en volumen
 - ❖ Tiempo de succión capilar
 - ❖ Propiedades reológicas.
- III. Selección del modelo reológico para cada fluido evaluado.

7.1. Síntesis de polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio.

7.1.1. Condiciones de síntesis.

A continuación se efectuará el análisis para cada una de las variables que intervienen en las diferentes reacciones de polimerización.

7.1.1.1. Iniciadores: Como pudo observarse en las tablas 6.2.2 y 6.2.3 (capítulo V, desarrollo experimental), se requirió una mayor concentración del $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ que de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ para provocar un aumento visible en la viscosidad de la mezcla de reacción. La selección del iniciador sólo se basó en ver cual de los dos provocaba un aumento visible en la mezcla de reacción (suponiendo que este

aumento sea consecuencia de un aumento en el peso molecular del polímero) con la menor cantidad de iniciador posible. De este modo se eligió al persulfato de potasio.

7.1.1.2. EDTA: De acuerdo con Boothe [62], se desconoce si el EDTA actúa como agente quelante de trazas de metales o si participa en el sistema de iniciación; sin embargo, la presencia de EDTA en la mezcla de reacción en concentraciones de 200 ppm, ocasiona un aumento en la viscosidad; mientras que a concentraciones mayores, ésta disminuye.

En este trabajo pudimos comprobar que la presencia de EDTA provoca un aumento en viscosidad de la solución. Dicho efecto se evaluó en las reacciones #28, #29, #30 y #31 empleando $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como iniciador. Las reacciones #28 y #29 tienen las mismas condiciones de reacción la única diferencia es que la #28 tiene EDTA y la #29 no. El aumento en la viscosidad de la reacción #28, con respecto a la viscosidad de la reacción #29 se nota a simple vista. Lo mismo sucedió para las reacciones #30 (con EDTA) y #31 (sin EDTA).

Por otra parte, sabemos que un aumento en la viscosidad indica que la polimerización se está llevando a cabo, pero si empleamos EDTA no sabremos a qué se debe tal aumento, pues como se mencionó anteriormente ignoramos si éste participa en el sistema de iniciación. Por tal motivo, decidimos no emplear EDTA en las reacciones posteriores. De este modo aseguramos que el aumento en la viscosidad sólo dependa de las concentraciones de monómero e iniciador, así como de la temperatura y el tiempo de reacción.

7.1.1.3. Temperatura y tiempo de reacción: Estas dos variables inciden directamente en el peso molecular del polímero y en el rendimiento, respectivamente. Dicha influencia se analizó cambiando de una $T=80^\circ\text{C}$ y un $t=100\text{min}$ a una $T=60^\circ\text{C}$ y $t=480\text{min}$; ya que de acuerdo con la literatura, un incremento en la temperatura provocará una disminución en el peso molecular, mientras que tiempos de reacción largos conducen a elevados rendimientos (conversión) y afectan poco al peso molecular. De acuerdo con esto, se espera que los polímeros obtenidos bajo las segundas condiciones presenten un peso molecular y una conversión mayor a la de los sintetizados con las primeras condiciones (ver capítulo IV sección 4.4.7). Sin embargo, no fue posible llevar a cabo la determinación del peso molecular de los polímeros obtenidos. En la siguiente tabla 7.1 se mencionan las reacciones que se llevaron a cabo a 80°C y 100 min y sus correspondientes a 60°C y 480 min.

Tabla 7.1. Condiciones de síntesis (temperatura y tiempo de reacción)

Temperatura y tiempo de reacción	# de reacción		
80°C y 100 min	33	34	35
60°C y 480 min	43	45	41

Nota : la relación monómero/iniciador se mantiene constante, la concentración de monómero varía un poco para las condiciones a 80°C y 100 min con respecto a las de 60°C y 480 min, porque las primeras tienen EDTA y las segundas no.

7.1.1.4. Tipo de proceso: El tipo de proceso también afectará el peso molecular del polímero, y esto lo podemos ver reflejado en la viscosidad de la mezcla de reacción resultante. El proceso por semi-lotes presenta un aumento en la viscosidad que se distingue a simple vista mientras que en el proceso por lotes no se observa dicho aumento. Este efecto sólo se puede distinguir en reacciones con alta concentración de monómero e iniciador. Es necesario recordar que es el iniciador el que se adiciona al reactor por lotes o por semi-lotes.

En la tabla 7.2. se mencionan las reacciones que se llevaron a cabo con el fin de evaluar el efecto que tenía el tipo de proceso.

La reacción #41 es equivalente a la #42, la #45 a la #44 y la #43 a la #46; todas tienen las mismas condiciones de reacción, lo único que varía es la forma de adición del iniciador.

El aumento en la viscosidad por parte de las reacciones obtenidas mediante el proceso por semi-lotes con respecto al de lotes, se hace más evidente a medida que aumenta la concentración del iniciador. Entre la reacción #41 y la #42 el incremento en la viscosidad no fue visible ya que la concentración del iniciador es muy pequeña. Como podemos observar, aunque la concentración del iniciador para el proceso por lotes es mayor que la del proceso por semi-lotes, no genera ningún efecto visible en la viscosidad de la reacción.

Como puede observarse, el tipo de proceso empleado es el que determina el cambio en las concentraciones iniciales de monómero e iniciador de uno a otro proceso. Esto se debe a que en el proceso por lotes primero se adiciona el monómero (en solución) y casi toda el agua requerida, posteriormente se agrega el iniciador disuelto en un pequeño volumen de agua correspondiente a la parte faltante, de este modo la concentración de monómero es baja y la del iniciador es alta. En el caso del proceso por semi-lotes sólo el monómero (en solución) se carga al principio y el iniciador se disuelve en todo el volumen de agua requerido y se va agregando a lo largo de la reacción; por lo que la concentración de iniciador es baja, mientras que la del monómero es alta. Sin embargo; es

necesario señalar que tanto la relación iniciador/monómero y la concentración de cada reactivo dentro del reactor es la misma en ambos procesos (ver tabla 7.2).

Tabla 7.2. Efecto del tipo de proceso en la mezcla de reacción.

Propiedad evaluada.	Tipo de proceso: Semi-lotes		
	# reacción		
	41	45	43
Concentración del iniciador antes de ser agregado al reactor (mol/L).	3.1225E-3	6.245E-3	1.2490E-2
Concentración del monómero antes de iniciar la adición del iniciador (% peso).	65	65	65
Apariencia final de la mezcla de reacción.	Transparente y de viscosidad parecida al agua.	Transparente y un poco más viscosa que el agua	Transparente y muy viscosa.
% Peso de dadmac dentro del reactor.	8.76	15.46	25.01
% Peso de $K_2S_2O_8$ dentro del reactor.	7.3235E-2	0.1292	0.209
% Peso de agua dentro del reactor	91.96	84.41	74.31
% Peso de la relación $K_2S_2O_8$ /dadmac	0.8356	0.8356	0.8356
Propiedad evaluada.	Tipo de proceso: Lotes		
	# reacción		
	42	44	46
Concentración del iniciador antes de ser agregado al reactor (mol/L).	2.4980E-2	3.1225E-2	3.7470E-2
Concentración del monómero antes de adicionar la solución de iniciador (% peso)	9.51	13	24.37
Apariencia final de la mezcla de reacción.	Transparente y de viscosidad parecida al agua.	Transparente y de viscosidad parecida al agua.	Transparente y de viscosidad parecida al agua.
% Peso de dadmac dentro del reactor.	8.76	15.46	25.01
% Peso de $K_2S_2O_8$ dentro del reactor.	7.3235E-2	0.1292	0.209
% Peso de agua dentro del reactor	91.96	84.41	74.31
% Peso de la relación $K_2S_2O_8$ /dadmac	0.8356	0.8356	0.8356

Dado que desconocemos el peso molecular de los polímeros obtenidos y que en el proceso por lotes nunca vimos un cambio visible en la viscosidad de la solución, decidimos emplear el proceso por semi-lotes para preparar los polímeros a utilizarse en los fluidos de perforación; ya que este sí observamos dicha variación.

7.1.1.5. Relación iniciador/monómero en %peso: El efecto que tiene esta relación sobre las propiedades del polímero no se pudo evaluar ya que para ambos iniciadores manejamos sólo una relación %mol de iniciador/monómero (0.5%). Obviamente, al pasar a %peso tenemos una relación diferente para cada iniciador.

En la siguiente tabla se mencionan los dos %peso y las reacciones que les corresponden:

Tabla 7.3. Relación iniciador/monómero en %peso.

Relación inic/mon en %peso	# reacción									
0.8356 iniciador $K_2S_2O_8$	33	34	35	38	41	42	45	44	43	46
0.7059 iniciador $(NH_4)_2S_2O_8$	25	26	27	28	29	30	31	40	No hay	No hay

7.1.1.6. pH: En este caso tampoco se puede evaluar el efecto del pH en la polimerización, ya que sólo manejamos un valor de pH inicial para todas las reacciones (6.5 ± 0.5). Sin embargo, podemos observar que el pH final de la mezcla de reacción es muy bajo (de 1.4 a 3.5). Esta disminución fue ocasionada por los iniciadores empleados, y se verificó midiendo el pH de una solución de $K_2S_2O_8$, el cual fue de 3.334, de hecho el pH de las reacciones baja después de la primera adición del iniciador en solución.

7.1.1.7. Concentración del iniciador (antes de ser agregado al reactor) en el proceso por semi-lotes: La concentración de iniciador influye en el peso molecular; ya que al aumentar la concentración de iniciador el grado de polimerización baja y por consiguiente el peso molecular (M_n) (ver capítulo IV sección 4.4.6). Este efecto se evaluó en las reacciones #41, #45 y #43, las cuales se llevaron a cabo mediante un proceso de semi-lotes a $80^\circ C$ y 480 min, manteniendo constante la concentración de monómero inicial y usando $K_2S_2O_8$ en cada una de ellas. En la tabla 7.4. se mencionan las concentraciones de iniciador en cada reacción.

Tabla 7.4. Efecto de la concentración de iniciador en la mezcla de reacción.

# reac.	Propiedad evaluada.					
	Concentración inicial del $K_2S_2O_8$ antes de adicionarse al reactor (mol/L).	Concentración inicial del dadmac antes de iniciar la reacción (%peso)	Volumen de agua en que se disolvió el iniciador antes de iniciar la reacción (cm^3).	Volumen de agua agregado al reactor antes de iniciar la reacción (cm^3).	Volumen de agua total agregada al reactor (cm^3).	Apariencia final de la mezcla de reacción.
41	3.1225×10^{-3}	65	200	0	200	Transparente y de viscosidad parecida al agua
45	6.2450×10^{-3}	65	150	0	150	Transparente y un poco más viscosa que el agua
43	1.2490×10^{-2}	65	75	0	75	Transparente y muy viscosa.

Experimentalmente se comprobó que a medida que aumenta la concentración del iniciador, se observa un incremento visible en la viscosidad. Sin embargo; no sabemos si el cambio en esta propiedad se deba a un aumento en el peso molecular del polímero, ya que éste último también es función de la concentración del polímero; es decir, puede ser que tengamos mucho polímero (alta conversión) de bajo peso molecular, o bien, poco polímero (baja conversión) de alto peso molecular. Y dado que los resultados de la conversión no son confiables no podemos asegurar que lo que el peso molecular de los polímeros obtenidos a mayor concentración de iniciador, sean los de menor peso molecular.

Más adelante; en las secciones 7.2.2, 7.2.4 y 7.2.5; se trató de inferir algo más sobre el peso molecular de los polímeros a través de las pruebas de dispersión, expansión en volumen y tiempo de succión capilar, en estos casos los polímeros ya forman parte de la formulación del lodo de perforación. Ya que se sabe que si éstos presentan un peso molecular bajo mostrarán un buen desempeño en las dos últimas pruebas, mientras que si su peso molecular es elevado, los resultados en la prueba de dispersión serán buenos.

7.1.2. Separación del polímero de la mezcla de reacción y comentarios sobre su conversión.

Dado que tanto el monómero como los polímeros son sólidos y de naturaleza catiónica, la separación del primero de la mezcla de reacción mediante evaporación no fue posible. Por esta razón se recurrió a un proceso basado en la disminución de la solubilidad a medida que se incrementa el peso molecular del polímero. Para tal efecto, se selecciona una mezcla adecuada de disolvente-nodisolvente (precipitante), ambos deben ser miscibles. En la tabla 7.5 se muestran las características de las mezclas evaluadas.

Tabla 7.5. Características de las mezclas de solventes empleadas en la separación del polímero de la mezcla de reacción.

Mezcla de solventes	Característica de la mezcla.	
	Carácter polar.	Parámetro de solubilidad total δ
Metanol-acetona (m-a)	fuerte-medio	14.5-9.9
Metanol-THF (m-THF)	fuerte-medio	14.5-9.1

Pero por el alto costo del THF se decidió emplear la mezcla metanol-acetona. Dicha mezcla (en diferentes proporciones de m-a) se añade a la mezcla de reacción (contiene agua, monómero y polímero) hasta que esta última se pone blanca, y se deja reposar hasta que se separa en dos fases. Debido a que el peso molecular del polímero con respecto al del monómero es mayor, éste se hará insoluble más pronto en el no-disolvente que el monómero; así el polímero se separa de la mezcla y se deposita en el fondo del recipiente (fase inferior).

Ahora bien, con base en los resultados obtenidos (ver tabla 7.7), podemos ver como para una misma reacción, el aumento en la proporción de acetona en la mezcla ocasiona un incremento en la cantidad de polímero separada, del mismo modo, a medida que aumenta la concentración de monómero en el reactor también crece la cantidad de polímero separado.

En cuanto a la conversión se refiere, podemos observar que tenemos valores mayores o iguales al 100% (ver tabla 7.7), esto se debió a errores durante la separación y la gravimetría, los cuales se mencionan a continuación: a) la muestra que se tomó de la mezcla de reacción para hacer las pruebas en que se separó el polímero fue muy pequeña (1cm^3), por lo que se tuvieron problemas de precisión con la balanza; b) la forma de separación de la mezcla m-a-dadmac (fase superior), no

fue la adecuada, ya que al momento de decantar sucedían dos cosas: si se evitaba que el polímero se fuera con dicha mezcla entonces parte de ésta se quedaba y por consiguiente parte del monómero también; y si se quería quitar casi todo el dadmac al decantar, entonces se tenía que dejar pasar gran parte del polímero; c) en la parte de gravimetría el peso de la muestra húmeda tiene mucho error ya que al poner la charola con la muestra húmeda tiene mucho error ya que al poner la charola con la muestra húmeda en la balanza, el peso que se registraba empezaba a disminuir inmediatamente y era difícil tomar el primer valor, en varias ocasiones se registraron los pesos cuando éstos ya casi no variaban, y esto influyó enormemente en la conversión. Por lo anterior, no sabemos realmente a qué conversión se llegó en cada polimerización.

Finalmente, la prueba en la que se agrega la mezcla m-a (en diferentes proporciones de metanol y acetona) a 13 soluciones de dadmac (las cuales corresponden a la concentración de dadmac en el reactor para cada una de las reacciones evaluadas (tabla 7.6), se llevó a cabo en el fin de conocer hasta qué concentración el monómero es miscible en el no-disolvente, así como también la concentración de la mezcla m-a a la cual el monómero se hace inmiscible con el no-disolvente. Los resultados obtenidos mostraron que al aumentar la concentración de la solución de dadmac, la solubilidad de éste con la mezcla m-a disminuye; es decir, a mayor concentración de dadmac se requiere mayor concentración de metanol para solubilizarlo. Asimismo, a una misma concentración de dadmac, la miscibilidad disminuye a medida que aumenta la concentración de acetona (tabla 7.6). Con esta prueba también se demostró que se requiere de una mayor cantidad de no-disolvente para lograr separar pequeñas cantidades de monómero (tabla 7.7). De este modo podemos asegurar que todo lo que se separó de la mezcla de reacción era polímero.

Es importante señalar que a partir de las pruebas que se realizaron con las soluciones de dadmac, se observó que el tiempo de reposo de las mezclas: m-a y de reacción, es de gran importancia en la separación del polímero; ya que el monómero tarda 24 a 72 horas para disolverse totalmente en la mezcla metanol-acetona. Se comprobó que algunas de las soluciones de dadmac a las que se les adicionó la mezcla m-a, después de 24 horas todavía presentaban una delgada película transparente y viscosa en el fondo del tubo de ensayo, pero después de 48 o 72 horas ésta ya había desaparecido; en otros casos la película no desaparecía, pero su espesor disminuía un poco. Por lo que se puede concluir que a mayor tiempo de contacto menor será la cantidad de monómero que no se disuelva en la mezcla m-a.

7.1.3. Selección de los polímeros a evaluar en el lodo de perforación.

Dado que tuvimos problemas al obtener la conversión y el peso molecular de los polímeros sintetizados, su elección se basó en la viscosidad de la mezcla de reacción resultante. El aumento en la viscosidad indica que la reacción se está llevando a cabo y que probablemente el peso molecular también esté aumentando. Por lo tanto las reacciones #25, #41, #42, #44, #46, y #35 quedan descartadas, ya que la viscosidad de estas mezclas es parecida a la del agua.

De las reacciones restantes, las que se realizaron con el iniciador persulfato de amonio empleaban cantidades mayores que las que se utilizaron en las síntesis con persulfato de potasio para provocar un aumento visible en la viscosidad. Por lo tanto se descartaron también las reacciones del #26-#31.

Por otra parte, las reacciones #38 y #40 sólo se efectuaron para saber si los iniciadores estaban funcionando, por esa razón se agregaron sólidos. Al poco tiempo después de haber adicionado el persulfato de potasio al matraz se registró un aumento en la temperatura que llegó hasta 120°C, la viscosidad también aumento hasta que la mezcla se solidificó. Esto no sucedió con el persulfato de amonio, ya que después de 1 hora de haberlo agregarlo al matraz, ni la temperatura ni la viscosidad se modificaron. Después de una semana la mezcla se puso como gel blanco. Es evidente que el persulfato de potasio provoca un cambio más rápido en la viscosidad de la solución que el persulfato de potasio reacciona más rápidamente que el de amonio; es por esta razón que también se elige el primero y no el segundo.

De las cuatro reacciones que quedaron la #33 y la #34 no pudieron ser reproducidas ya que cuando la solución del monómero alcanzaba los 80°C se ponía blanca y aún no se había agregado el iniciador, por lo que se supuso que estaba contaminado. Sin embargo, esto no sucedió con la #43 y la #45, las cuales se llevaron a cabo a 60°C y 480 min. Por lo tanto, los polímeros obtenidos a partir de dichas reacciones fueron los seleccionados para ser evaluados en los fluidos (poli(dadmac)A = reacción #43 y poli(dadmac)B = reacción#45).

Tabla 7.6. Pruebas de solubilidad con el dadmac.

Concentración de la solución.	Mezcla metanol-acetona									
	100-0 %v	87.2-12.5 %v	75-25 %v	62.5-37.5 %v	50-50 %v	37.5-62.5 %v	25-75 %v	12.5-87.5 %v	0-100 %v	
Dadmac 8.78 % peso	MT	MT	MT	MT	MT	MTD3D	MTD3D	MTD3D	PM	PM
Dadmac 13.41 % peso	MT	MT	MT	MT	MT	MTD3D	MTD3D	PM	PM	PM
Dadmac 14.78 % peso	MT	MT	MT	MT	MT	PM	PM	PM	PM	PM
Dadmac 15.46 % peso	MT	MT	MT	MT	MT	PM	PM	PM	PM	PM
Dadmac 23.28 % peso	MT	MT	MT	MT	MT	PM	PM	PM	PM	PM
Dadmac 25.01 % peso	MT	MT	MT	MT	PM	PM	PM	PM	PM	PM
Dadmac 30 % peso	MT	MT	MT	MT	PM	PM	PM	PM	PM	PM

- ❖ MT= miscible y transparente desde el inicio hasta el final de la adición de la mezcla metanol-acetona.
- ❖ MTD3D= al final de la adición metanol-acetona la solución es blanca, pero después de tres días la solución es transparente y no hay nada en el fondo.
- ❖ PM= al final de la adición de la mezcla metanol-acetona la solución se pone blanca y después de tres días es transparente. En el fondo existe una película muy delgada, transparente, viscosa y en una cantidad muy pequeña. Imperceptible a simple vista

Tabla 7.6. Pruebas de solubilidad con el dadmac (continuación).

Concentración de la solución.	Mezcla metanol-acetona									
	100-0 %v	87.2-12.5 %v	75-25 %v	62.5-37.5 %v	50-50 %v	37.5-62.5 %v	25-75 %v	12.5-87.5 %v	0-100 %v	
Dadmac 40 % peso	MT	MT	MT	MT	PM	PM	PM	PM	2F	
Dadmac 41.4 % peso	MT	MT	MT	MT	PM	PM	PM	PM	3FT	
Dadmac 46.62 % peso	MT	MT	MT	MT	PM	PMB	PMB	PMBD	3FT	
Dadmac 47.2 % peso	MT	MT	MT	MT	PM	PMB	PMB	PMBD	3FT	
Dadmac 50 % peso	MT	MT	MT	MT	PP	PP	PP	PP	3F	
Dadmac 65 % peso	MT	MTD3D'	T	PP	PP	PP	PP	PP	3F'	

- ❖ PMB = al final de la adición de la mezcla metanol-acetona la solución se pone blanca y después de tres días es transparente. En el fondo existe una película, muy delgada, blanca, viscosa y en una cantidad muy pequeña. Imperceptible a simple vista
- ❖ PMBD = al final de la adición de la mezcla metanol-acetona la solución se pone blanca y después de tres días es transparente. En el fondo y en las paredes del tubo existe una capa muy delgada blanca y dura.
- ❖ 3FT = durante la adición de la mezcla metanol-acetona se observa la formación de dos fases líquidas: la de arriba es turbia y la de abajo blanca. Después de tres días se forman tres fases transparentes. La de arriba es gruesa y de viscosidad parecida al agua. La de en medio es gruesa y un poco viscosa. La de abajo es una película muy delgada, viscosa y en una cantidad muy pequeña
- ❖ MT= la solución inicial es turbia (tiene un ligero color verde), pero al ir agregando la mezcla metanol-acetona se pone transparente.
- ❖ 2F= al final de la adición de la mezcla metanol-acetona la solución se pone blanca y después de tres días se forman 2 fases líquidas transparentes, la de abajo es más viscosa que la de arriba
- ❖ 3F=al final de la adición de la mezcla metanol-acetona la solución se pone blanca y después de tres días se forman 3 fases. Las dos primeras son líquidas y la de abajo es sólida (un precipitado blanco).
- ❖ 3F'= al final de la adición de la mezcla metanol-acetona la solución se pone blanca y después de tres días se forman 3 fases. Las dos primeras son líquidas y transparentes y la de abajo es un gel blanco.
- ❖ T= la solución inicial es turbia (tiene un ligero color verde), después de agregar la mezcla metanol-acetona se pone blanca y después de tres días se pone ligeramente turbia.
- ❖ MTD3D'= la solución inicial es turbia (tiene un ligero color verde), después de agregar la mezcla metanol-acetona sigue igual y después de tres días la solución es transparente

Tabla 7.7. Conversión y gramos de polímero seco.

# reacción	% peso de dadmac en el reactor	Gr. tot. De dadmac en 1g de sol. de dadmac a la conc. en el reactor	Mezcla metanol-acetona empleada en la separación	Gramos de poli(dadmac) seco	Gr. de dadmac seco que no se solubilizó en la mezcla m-a	% Conversión
33	23.28	0.2328	62.5-37.5%	.0277-.0306	.005-.0062	46.89-51.88
			50-50%	.143-.1532	.006-.0065	74.33-79.69
34	14.78	0.1478	50-50%	.0765-.0827	.0014-.0016	>100
			37.5-62.5%	.1132-.1198	.0051-.0052	>100
35	8.54	0.0854	37.5-62.5%	.0113-.0138	0.0006	>100
			25-75%	.024-.0272	0.0009	>100
41	8.76	0.0876	37.5-62.5%	.0048-.0078	0.0007	64.16->100
			25-75%	.0144-.0172	0.0009	>100
42	8.76	0.0876	37.5-62.5%	.0047-.0057	0.0007	73.58-89.41
			25-75%	.0066-.0083	0.0009	>100
45	15.46	0.1546	50-50%	.0075-.0103	.0023-.0027	34.68-47.94
			37.5-62.5%	.0668-.0695	.003-.0041	>100
44	15.46	0.1546	50-50%	.008-.0099	.0023-.0027	61.51-76.32
			37.5-62.5%	.0215-.0241	.003-.0041	>100
43	25.01	0.2501	62.5-37.5%	.0426-.0456	.0051-.0057	54.34-58.23
			50-50%	.1855-.1968	.0044-.005	>100
46	25.01	0.02501	62.5-37.5%	.0337-.0368	.0051-.0057	50.01-54.69
			50-50%	.0513-.0539	.0044-.005	21.97-23.26
25	14.36	0.1436	37.5-62.5%	.0141-.016	0.003	82.82-94.07
			25-75%	.0187-.0197	0.0035	>100
26	21.78	0.2178	50-50%	.1238-.1356	0.0047	>100
			25-75%	.1366-.1512	0.0052	>100
27	33.24	0.3324	50-50%	.182-.1888	0.0058	>100
			25-75%	.142-.1563	0.0061	>100
28	35.2	0.352	50-50%	.0981-.1052	0.0064	>100
			25-75%	.116-.1252	0.007	>100
29	46.62	0.4662	50-50%	no disponible	0.008	no disponible
			25-75%	no disponible	0.0082	no disponible
30	41.4	0.414	50-50%	.1814-.2154	0.0073	64.41-76.44
			25-75%	no disponible	0.0078	no disponible
31	47.2	0.472	50-50%	no disponible	0.0095	no disponible
			25-75%	no disponible	0.0098	no disponible

7.2. Formulación y evaluación de fluidos de perforación que contienen polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio (poli(dadmac)).

7.2.1. Capacidad de intercambio catiónico.

Tabla 7.8. Capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.) de núcleos limpios y de núcleos provenientes de la prueba de dispersión (meq/100 g de arcilla seca)

Fluido o núcleo evaluado.	CIC	
	Núcleos de la prueba de dispersión	
	Núcleo 1	Núcleo 2
Testigo	29	41
Testigo s/cf	-	41
Comercial	29	40
Dadmac	22	33
Poli(dadmac)B	28	40
Poli(dadmac)A	28	37
Núcleo limpio y seco	30	41

Con base a los resultados obtenidos (tabla 7.8), podemos observar como la presencia de los inhibidores de hidratación en el lodo provoca una disminución en la capacidad de intercambio catiónico en las muestras de núcleo con las que estuvo en contacto. A continuación se presenta la tabla 7.9, en donde se muestra el resultado de dicho efecto:

Tabla 7.9. Efecto de la presencia de los inhibidores de hidratación en la CIC de los núcleos evaluados provenientes de la prueba de dispersión.

Núcleo evaluado.	Tendencia mostrada por los fluidos evaluados en la prueba de capacidad de intercambio catiónico.
1	Dadmac < Poli(dadmac)A = Poli(dadmac)B < Comercial = Testigo < Núcleo 1
2	Dadmac < Poli(dadmac)A < Poli(dadmac)B = Comercial < Testigo = Testigo s/cf = Núcleo 2

Para el caso del inhibidor comercial y de los polímeros A y B la baja en la CIC no es muy grande (de 1 a 2 unidades), mientras que para el dadmac sí lo es (8 unidades). De acuerdo con esta prueba, la adsorción del dadmac se estaría realizando en los espacios interlaminares de la arcilla (inhibición por disminución de la CIC, implica que el polímero es de bajo peso molecular), mientras que la de los polímeros se llevaría a cabo en la superficie y por lo tanto, la CIC no vería modificada (inhibición por "encapsulamiento" implica que el polímero es de alto peso molecular). Sin embargo;

para poder asegurar el tipo de mecanismo por el que se está llevando a cabo la adsorción, se requiere de pruebas complementarias como son la de dispersión, hinchamiento y TSC.

Al igual que en los polímeros la CIC del inhibidor comercial casi no se modifica. Sin embargo, dada su la naturaleza anfótera y su bajo peso molecular no podemos decir que se esté adsorbiendo en la superficie de las arcillas. De acuerdo con la literatura, los aditivos de este tipo disminuyen la tendencia del lodo a flocularse (funcionando también como dispersantes), mientras que si se tratara de polímeros anfóteros de alto peso molecular éstos se adsorberían en la superficie u orillas de la arcilla. De cualquier modo, en ninguno de los dos casos se vería muy afectada la CIC.

Cabe mencionar que como la composición de cada núcleo es diferente, la influencia de los inhibidores variará de uno a otro. Esto se puede ver en el caso de los polímeros A y B, cuya baja en la CIC es la misma con las muestras del núcleo 1, mientras que para el núcleo 2 la CIC es diferente para ambos. Además, la CIC de las muestras del núcleo 2 será mayor que la de las muestras del núcleo 1, ya que el contenido de arcilla hidratable del segundo es mayor que la del primero.

7.2.2. Prueba de dispersión de núcleo.

Tabla 7.10. Resultados de la prueba de dispersión expresado en % de recuperación.

Fluido evaluado.	Por ciento de recuperación	
	Núcleo 1	Núcleo 2
Testigo	6.77	28.67
Testigo s/cf	-	18.82
Comercial	66.14	44.49
Dadmac	93.66	62.61
Poli(dadmac)B	83.71	55.02
Poli(dadmac)A	91.16	56.86

Analizando los resultados de esta prueba, podemos ver como el por ciento de recuperación es mayor para aquéllas muestras que estuvieron en contacto con lodos que contenían algún inhibidor. En la tabla de 7.11. se muestra el orden de recuperación de cada inhibidor de menor a mayor:

Tabla 7.11. Efecto de la presencia del inhibidor de hidratación en la cantidad de núcleo recuperada de la prueba de dispersión.

Núcleo	Tendencia mostrada por los fluidos evaluados en la prueba de dispersión (por ciento de recuperación.)
1	Testigo < comercial < poli(dadmac)B < Poli(dadmac)A < Dadamac
2	Testigos/cf < Testigo < comercial < poli(dadmac)B < Poli(dadmac)A < Dadamac

Para este caso resultó que el comportamiento presentado por los inhibidores sobre ambos núcleos fue el mismo; pero sólo el comportamiento, ya que los valores fueron muy distintos. El por ciento de recuperación de las muestras del núcleo 1 es mayor que el del núcleo 2. Excepto para el testigo en donde el por ciento de recuperación es mayor para el núcleo 2.

Es necesario señalar que pese al bajo peso molecular del monómero, éste fue el que presentó mayor recuperación.

Esta prueba presenta otro aspecto importante, la apariencia final de las muestras de núcleo recuperadas. Dependiendo de su apariencia podremos saber cual es el tipo de mecanismo por el que se está llevando a cabo la inhibición. Si la muestra recuperada presenta una consistencia dura, independientemente de que se haya dividido en varios los fragmentos, entonces tenemos una inhibición por disminución en la CIC (implicando que el polímero es de bajo peso molecular); si se recupera casi toda la muestra, pero es blanda entonces tendremos una inhibición por "encapsulamiento" [59] (indicando que el polímero es de alto peso molecular). En las tablas 7.12.1 y 7.12.2. se describe la apariencia de las muestras recuperadas.

Tabla 7.12.1. Prueba de dispersión con núcleo 1.

Fluido evaluado	Apariencia de las muestra recuperadas de núcleo 1.	
	Al salir de la celda	Después de lavarse
Testigo s/cf	El núcleo sale en una sola pieza; sin embargo, la cantidad recuperada es muy pequeña en comparación con la cantidad que pusimos al inicio de la prueba. Además, se ve blando.	Al lavarlo se deshace todo y solo quedan pedacitos muy pequeños, pero éstos son duros y firmes. Casi toda la muestra que sale de la celda se pierde.
Testigo	Salen dos fragmentos pequeños. Se ven blandos	Al lavarlos se deshacen y quedan pequeños fragmentos firmes y duros.
Comercial	El núcleo sale entero y a su alrededor hay pequeños fragmentos.	Al lavarlo, los fragmentos pequeños se deshacen y quedan unos cuantos más pequeños, pero son duros. Por su parte, el núcleo entero se divide en dos fragmentos duros y firmes.
Dadmac	Salen dos fragmentos grandes que se ven duros.	Al lavarlos se desprenden uno cuantos fragmentos muy pequeños de una de las mitades del núcleo. Todos son duros y firmes.
Poli(dadmac)B	El núcleo sale entero y a su alrededor hay varios fragmentos pequeños.	Al lavarlo, se divide en varios fragmentos, pero uno que es el más grande. Los fragmentos son duros y firmes.
Poli(dadmac)A	No disponible	Un fragmento grande, y muchos muy pequeños, unos cuantos son un poco más grandes

Tabla 7.12.2. Prueba de dispersión con núcleo 2.

Fluido evaluado	Apariencia de las muestras recuperadas de núcleo 2.	
	Al salir de la celda	Después de lavarse
Testigo s/cf	El núcleo sale entero, pero se ve un poco suave.	El núcleo se deshace completamente y solo quedan unos cuantos fragmentos muy pequeños y duros.
Testigo	El núcleo sale prácticamente deshecho. Aunque es un sólo fragmento blando.	El núcleo se divide en varios fragmentos muy pequeños y duros
Comercial	El núcleo sale en dos fragmentos: uno es más grande que el otro. Ambos se ven blandos.	El núcleo se deshace en varios fragmentos pequeños. Estos se ven duros
Dadmac	Al vaciar la celda al tamiz, el lodo se ve muy viscoso y no se distingue donde está el núcleo.	Al lavarlo se observan varios fragmentos pequeños, duros y firmes.
Poli(dadmac)B	Al vaciar la celda al tamiz, el lodo se ve muy viscoso y se distingue un fragmento de núcleo más o menos grande.	Al lavarlo se deshace completamente, dividiéndose en fragmentos muy pequeños, duros y firmes.
Poli(dadmac)A	No disponible	Al lavarlo, se deshace completamente, aquí tenemos muchos fragmentos unos muy pequeños y otros un poco más grandes.

Como puede observarse, antes de lavarse, los núcleos se ven blandos; sin embargo, al lavarse los fragmentos se ven duros y firmes. En el caso del núcleo 1, las muestras tratadas con el inhibidor comercial y el dadmac se recuperan prácticamente en una sola pieza, aún después de lavarse; mientras que las muestras tratadas con los dos polímeros se recuperan en una sola pieza, pero al lavarse se dividen en varios fragmentos, teniendo uno más grande que los demás. En cuanto al núcleo 2, la muestra que estuvo en contacto con el inhibidor comercial se recuperó en dos fragmentos aún después de lavarse; mientras que para las muestras tratadas con el dadmac y los dos polímeros al lavarse se dividen en varios fragmentos.

Es difícil decir cual es el mecanismo de inhibición ya que si nos basamos en los valores del por ciento de recuperación diríamos que los polímeros y el dadmac inhibieron por "encapsulamiento", lo cual puede ser cierto para los primeros, pero no para el último. Por otro lado, si nos basamos en la apariencia de los núcleos recuperados podemos decir que el mecanismo empleado por los polímeros y el monómero es el de disminución de la CIC. Sin embargo, para concluir cual es el mecanismo por el cual se está llevando a cabo la inhibición es necesario comparar estos resultados con los obtenidos en las pruebas de CIC, expansión y TSC.

Nota: Tanto para las muestras del núcleo 1 como para las del 2, no hubo ningún cambio después de que se secaron.

7.2.3. Filtrado API (filtración estática a alta presión y temperatura ambiente).

Tabla 7.13. Resultados de la prueba de filtración a alta presión API (en mililitros de filtrado).

Fluido evaluado	Volumen de filtrado.		
	Añejamiento dinámico	Dispersión	
		Núcleo 1	Núcleo 2
Testigo	11	10	9.5
Testigo s/cf	24	24	23
Comercial	16	16	14
Dadmac	26	21	25
Poli(dadmac)B	116	83	97
Poli(dadmac)A	137	75	113

En esta prueba se evaluaron dos aspectos importantes, la cantidad de filtrado obtenida (después de haber sometido al lodo a las pruebas de dispersión y añejamiento) y el espesor del enjarre. En la tabla 7.14, se muestran las variaciones que se presentó éste último por la presencia de los inhibidores de hidratación.

Tabla 7.14. Influencia del inhibidor de hidratación en el espesor del enjarre.

Tendencia en el espesor del enjarre de los fluidos evaluados.
Testigo \cong Testigo s/cf \cong Comercial $<$ Dadmac $<$ Poli(dadmac)A \cong Poli(dadmac)B

De acuerdo con Plank [21], para que un lodo base agua se considere aceptable, en cuanto a volumen de filtrado se refiere, éste debe presentar valores inferiores a 15 cm³. En este caso, los únicos lodos que cumplen con lo anterior son el testigo y el comercial, mientras que el resto está por encima de este valor. Por otra parte, si revisamos el espesor de los enjarres de cada uno de los lodos, veremos que los que presentan menor espesor son el testigo y el comercial, en tanto que el dadmac y los polímeros tienen un espesor mucho mayor.

Las características del enjarre y del volumen de filtrado nos indican que tanto el testigo como el comercial presentan una baja permeabilidad, mientras que para el dadmac y sobre todo para los polímeros la permeabilidad es muy alta. Lo cual sugiere que éstos últimos aditivos están interfiriendo con el controlador de filtrado y posiblemente con el dispersante.

Al revisar artículos como el de Stamatakis [56], en el que también se emplea un aditivo catiónico como inhibidor de hidratación, se ve como el fluido tratado con tal aditivo presenta grandes pérdidas

de filtrado ($96-172 \text{ cm}^3$), independientemente de haber sido tratado con KCl (cuyo uso se encuentra restringido) o no. Los autores de este artículo señalan que de no tener un controlador de filtrado efectivo se obtendrán valores elevados de filtrado como los mencionados anteriormente.

7.2.4. Prueba de hinchamiento (Expansión en volumen).

Tabla 7.15. Resultados de la prueba de expansión.

Inhibidor evaluado.	% Expansión en volumen			
	Fluidos		Soluciones	
	Núcleo 1	Núcleo 2	Núcleo 1	Núcleo 2
Testigo	78.45	76.02	89.63	130.43
Testigo s/cf	92.78	104.08	-	-
Comercial	71.26	67.54	87.65	108.28
Dadmac	40.98	56.06	53.80	77.29
Poli(dadmac)B	63.47	-	58.97	82.91
Poli(dadmac)A	56.49	-	49.03	73.31

Mediante esta prueba se evaluó el desempeño de los aditivos como inhibidores de hidratación. De acuerdo con los resultados obtenidos, el dadmac fue el que presentó menor hinchamiento en el caso de los fluidos, mientras que para las soluciones lo fue el poli(dadmac)A. En la tabla 7.16, se muestra la tendencia de los inhibidores de hidratación; presentes tanto en los fluidos como en soluciones acuosas; sobre ambos núcleos.

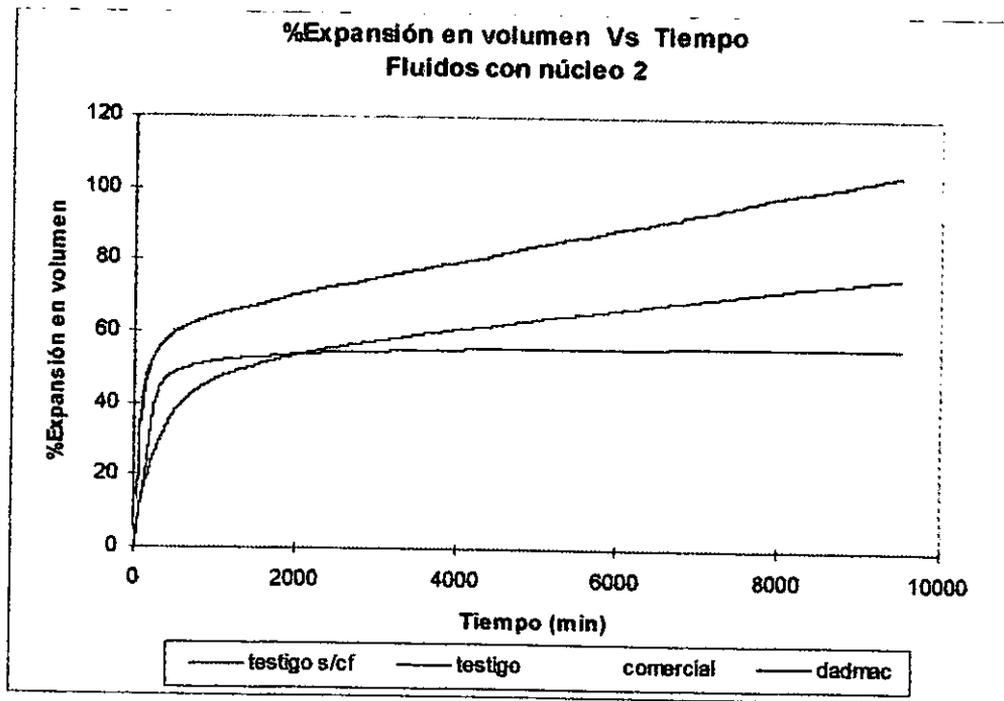
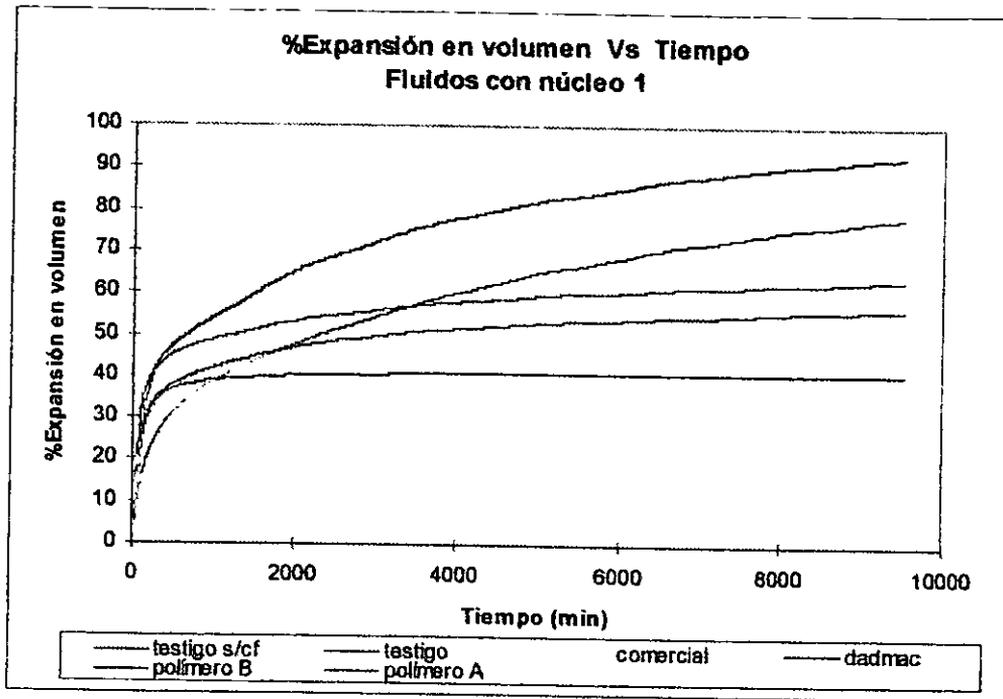
Tabla 7.16. Efecto del inhibidor de hidratación en la expansión de la pastilla de núcleo en contacto con fluidos y soluciones.

<i>Tendencia en la expansión en volumen de las pastillas ante fluidos evaluados.</i>	
Núcleo 1	Dadmac<Poli(dadmac)A<Poli(dadmac)B<Comercial<Testigo<Testigo s/cf
Núcleo 2	Dadmac<Comercial<Testigo<Testigo s/cf
<i>Tendencia en la expansión en volumen de pastillas ante soluciones evaluadas.</i>	
Núcleo 1	Poli(dadmac)A<Dadmac<Poli(dadmac)B<Comercial<Testigo
Núcleo 2	Poli(dadmac)A<Dadmac<Poli(dadmac)B<Comercial<Testigo

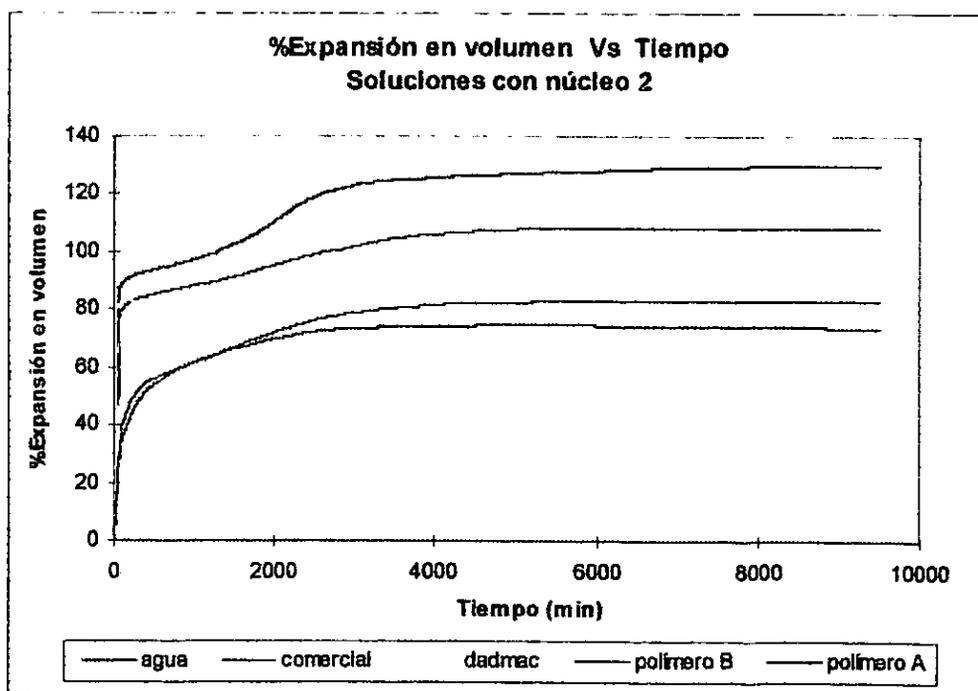
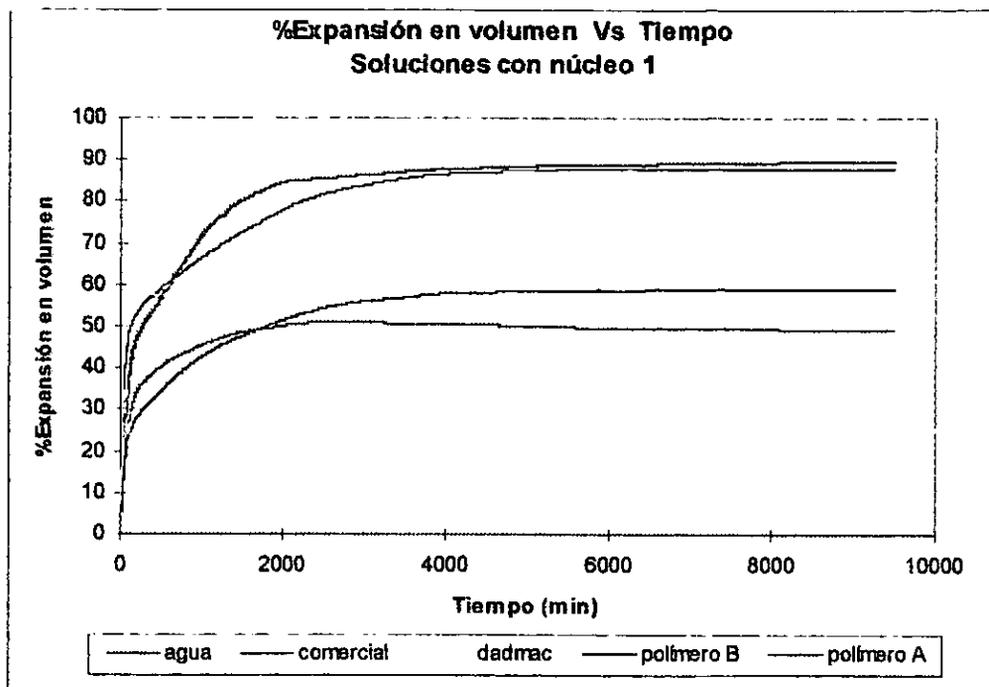
En el caso de las soluciones, los valores del por ciento de expansión en volumen son mayores para el núcleo 2 que para el núcleo 1, y al observar la gráfica 7.2 de cada núcleo, veremos que ambas presentan comportamientos similares; los cuales se analizarán a continuación:

La pendiente de las curvas del inhibidor comercial, del agua y del dadmac es mayor que la de los polímeros, lo cual indica que la adsorción de agua por parte de los primeros es mucho más rápida, independientemente del valor final de la expansión, ya que el hecho de que absorba mucha agua al principio, no significa que será el que más se hincha.

Gráfica 7.1. Curvas de expansión en volumen de pastillas de núcleo 1 y 2 en contacto con fluidos de perforación.



Gráfica 7.1. Curvas de expansión en volumen de pastillas de núcleo 1 y 2 en contacto con soluciones de cada uno de los inhibidores evaluados.



La curva del agua presenta puntos de inflexión en ambos núcleos.

Por su parte, la curva del dadmac tiene un comportamiento singular, al principio aumenta rápidamente y luego desciende un poco hasta que finalmente permanece constante en un valor dado. Esto sugiere que se está llevando a cabo un fenómeno de desorción, el cual puede deberse a que la concentración de dadmac es demasiado grande; es decir, la actividad de la solución es más baja que la actividad de la lutita y por lo tanto cierta cantidad de agua que había entrado se desorbe. Este fenómeno no se presenta en los polímeros, a pesar de que éstos tienen el mismo por ciento en peso que el dadmac, probablemente se deba a que su concentración real es menor que la del dadmac, pues hay que recordar que el polímero aún conserva cierta parte del monómero que no pudo ser retirado. Ahora bien, la curva del dadmac en los fluidos no presenta desorción, pero quizá se deba a que en este caso el dadmac no se encuentra solo, sino que está en combinación con el resto de los aditivos, además la concentración es un poco más baja.

Para el caso de los fluidos (ver gráfica 7.1), los valores de por ciento de expansión en volumen son mayores para el núcleo 2 que para el núcleo 1, excepto para el testigo y el comercial, en donde el por ciento de expansión es mayor para el núcleo 1 que para el 2, y al observar las curvas de cada núcleo veremos que cada uno presenta comportamientos diferentes, los cuales se analizarán a continuación:

Para los fluidos que estuvieron en contacto con el núcleo 1 vemos como las curvas del inhibidor comercial y el testigo son las que presentan menor pendiente, le siguen el poli(dadmac)A y el dadmac y las de mayor inclinación son el poli(dadmac)B y el testigo s/cf.

La pendiente de las curvas para los fluidos que estuvieron en contacto con el núcleo 2 tuvo el siguiente orden: la mayor pendiente la presentó el testigo s/cf ; le siguió el dadmac, luego el testigo y finalmente el comercial (hay que recordar que entre mayor sea la pendiente mayor será la rapidez de adsorción de agua).

Como puede observarse, los valores de expansión de los fluidos con los polímeros A y B, que estuvieron en contacto con el núcleo 2 no se muestran. Esto se debe a que no se tuvo un control sobre el pH de estos lodos (el pH utilizado era de 9.2 ± 0.2 , pero el pH de estos lodos estuvo entre 10 y 10.8), por lo que los resultados obtenidos fueron poco confiables. Hay que recordar que, dada la naturaleza catiónica de ambos polímeros, éstos son susceptibles a cambios en el pH (a pesar de que el grupo tetraalquilamonio (dadmac) sea una base fuerte y que por lo tanto pueda mantenerse disociado en un intervalo de pH más amplio). Así, al aumentar el pH, la cantidad de grupos positivos disminuirá y por lo tanto su capacidad de inhibición.

Por otra parte, las curvas del testigo, del comercial y del dadmac presentan la misma tendencia en ambos núcleos. En lo que respecta a la curva del testigo s/cf su tendencia cambia de un

núcleo a otro, pues mientras que con el núcleo 1 la curva al final ya que no aumenta, con el núcleo 2 se ve como si se dejara más tiempo esta seguiría creciendo.

Haciendo una comparación de los por cientos de expansión entre los fluidos y las soluciones con su respectivo núcleo, se observa que el por ciento de expansión de los aditivos en las soluciones es mayor que su equivalente en los fluidos. Es importante hacer notar que, las curvas del testigo y el comercial mantienen el mismo orden en tanto los fluidos como en las soluciones (la expansión del testigo es mayor que la del comercial tanto en las soluciones como en los fluidos). Esto no sucede para las curvas de los polímeros A y B y del dadmac, ya que el orden cambia de los fluidos a las soluciones. Esto demuestra que el comportamiento del inhibidor comercial no se ve alterado por la presencia de los otros aditivos del lodo. Mientras que el cambio en el orden del dadmac y los polímeros A y B, indican que los aditivos del lodo están modificando su comportamiento.

De acuerdo con esta prueba, si la expansión es baja se asume que la inhibición se efectúa a través de un mecanismo de inhibición por disminución de la CIC, y que por lo tanto, el polímero empleado será de bajo peso molecular. Con base los resultados obtenidos en las soluciones (se escogieron éstas ya que aquí no hay nada que interfiera con el inhibidor), podemos ver como la expansión de los polímeros A y B está cercana a la del dadmac, lo cual sugiere que el peso molecular de los polímeros debe ser bajo. Además, la curva de expansión de las soluciones con el polímero B es mayor que la de las soluciones con el polímero A (tanto para el núcleo 1 como para el núcleo 2), esto indicaría que el peso molecular del primero es ligeramente mayor al del segundo, lo cual coincidiría con la teoría; ya que el polímero A se sintetizó empleando una mayor concentración de iniciador que la usada para la síntesis del polímero B. Y a mayor concentración de iniciador menor peso molecular.

Sin embargo, no podremos asegurar cual es el mecanismo de inhibición hasta no comparar todas las pruebas que dan información sobre éste.

7.2.5. Tiempo de succión capilar.

Con base a los resultados obtenidos (tablas 7.17), podemos ver como la presencia del inhibidor de hidratación en los filtrados provenientes de las pruebas de añejamiento y dispersión modifican los valores del TSC. En la tabla 7.18 se muestra la tendencia en el tiempo transcurrido por el filtrado evaluado proveniente de las pruebas de añejamiento y dispersión.

Tabla 7.17. Resultados de la prueba del tiempo de succión capilar con los diferentes filtrados (en segundos).

Filtrado proveniente del fluido evaluado.	Segundos transcurridos.			
	Añejamiento dinámico		Dispersión	
	Núcleo 1	Núcleo 2	Núcleo 1	Núcleo 2
Testigo	695.6	493.2	457.9	357.5
Testigo s/cf	254	204.1	286.7	201.3
Comercial	873.5	644.5	724.2	422.8
Dadmac	272.8	144.3	187.9	118
Poli(dadmac)B	25.9	15.6	16.9	15.4
Poli(dadmac)A	21	11.3	20.2	13.1

Tabla 7.18. Efecto del inhibidor de hidratación en la prueba de tiempo de succión capilar.

Tendencia del tiempo transcurrido por el filtrado evaluado proveniente de la prueba de añejamiento.	
Núcleo 1	Poli(dadmac)A<Poli(dadmac)B<Testigo s/cf<Dadmac<Testigo<Comercial
Núcleo 2	Poli(dadmac)A<Poli(dadmac)B<Dadmac<Testigo s/cf<Testigo<Comercial
Tendencia del tiempo transcurrido por el filtrado evaluado proveniente de la prueba dispersión	
Núcleo 1	Poli(dadmac)B<Poli(dadmac)A<Dadmac<Testigo s/cf<Testigo<Comercial
Núcleo 2	Poli(dadmac)A<Poli(dadmac)B<Dadmac<Testigo s/cf<Testigo<Comercial

Como puede observarse en la tabla 7.18, los polímeros A y B y el dadmac presentan los menores valores de tiempo de succión capilar, mientras que los testigos y el comercial los más elevados.

El valor del TSC nos dice cual es el grado de la dispersión de la arcilla y por consiguiente que tan permeabilidad del enjarre. Partículas muy dispersas dan como resultados altos tiempos de succión capilar indicando que la permeabilidad es alta. Por el contrario, si las partículas están floculadas los tiempos de succión capilar son bajos y la permeabilidad del enjarre es alta. Obviamente, si la permeabilidad es alta el volumen de filtrado también lo será.

De acuerdo con lo anterior y comparando los resultados de la tabla 7.17 tenemos que, los polímeros presentan el menor valor TSC, mientras que el mayor pertenece al inhibidor comercial. Esto indica que éste último mantiene dispersa a la arcilla presente en la mezcla, en tanto que los polímeros la floculan.

Por otra parte, el TSC también sirve como un indicador del grado de inhibición del lodo. Siendo el sistema más inhibido el que presente el menor TSC. De este modo los polímeros tendrían la mejor inhibición, mientras que el comercial no sería un buen inhibidor. A pesar de que esta prueba nos dice que tan inhibido está el fluido, no menciona nada sobre el mecanismo por el cual se está

llevando a cabo la inhibición, podemos suponer que si las partículas se están fluculando es porque se están uniendo mediante el polímero de alto peso molecular (polímeros A y B), mientras que si se mantienen dispersas es porque están siendo "envueltas" por materiales de bajo peso molecular (dadmac y el inhibidor comercial). Sin embargo, si comparamos los resultados de esta prueba con los obtenidos en la de dispersión, expansión y CIC, tal vez podamos corroborar esta suposición.

7.2.6. Evaluación del mecanismo de inhibición de hidratación empleado por el dadmac y los poli(dadmac) A y B, a partir de las pruebas de CIC, dispersión, expansión y TSC.

Dado que ya se analizaron por separado cada una de las pruebas que determinan el mecanismo por el cual inhiben el dadmac y los polímeros A y B. Ahora las analizaremos en conjunto para tratar de determinar cual es el mecanismo de inhibición los aditivos mencionados anteriormente. En la tabla 7.19, a cada uno de los inhibidores se les asigna el mecanismo de inhibición que, de acuerdo con la prueba a que fueron sometidos, les corresponde.

Tabla 7.19. Mecanismo de inhibición de acuerdo con la prueba a que fue sometido el inhibidor.

Inhibidor de hidratación.	CIC	Dispersión	Expansión	TSC
Dadmac	Disminución de la CIC	Disminución de la CIC/Encapsulamiento.	Disminución de la CIC	Disminución de la CIC
Poli(dadmac)B	Encapsulamiento	Disminución de la CIC/Encapsulamiento.	Disminución de la CIC	Encapsulamiento
Poli(dadmac)A	Encapsulamiento	Disminución de la CIC/Encapsulamiento.	Disminución de la CIC	Encapsulamiento

- a) **Dadmac:** Como puede observarse todas las pruebas coinciden en que el mecanismo por el cual inhibe el monómero es el de disminución de la CIC. Esto se debe a su bajo peso molecular y a su naturaleza catiónica.
- b) **Poli(dadmac) A y B:** El mecanismo por el cual inhiben estos polímero no esta bien definido. Todas las pruebas anteriores consideran dos pesos moleculares extremos: muy bajos o muy altos. Pero que pasa cuando el peso molecular no es lo suficientemente alto para producir un "encapsulamiento", ni tampoco es lo suficientemente bajo para comportarse como para provocar una baja en la CIC de la arcilla; entonces el polímero se adsorberá por otro mecanismo. Esto es lo que debe está sucediendo con los polímeros A y B. De hecho en la prueba de expansión se llegó a la conclusión de que el peso molecular de los polímeros no era muy elevado, más bien era bajo. Desconocemos el mecanismo por el cual esté inhibiendo, sin embargo, por resultados obtenidos en las

pruebas anteriores, suponemos que los polimeros están llevando a cabo un "puenteo entre láminas o placas de arcilla", es decir, una parte del polímero entrará en el espacio interlaminar y se adsorberá en un sitio de la placa de arcilla, mientras que el resto que no pudo entrar quedará flotando y/o se unirá por su otro extremo a otra placa de arcilla (ver fig. 7.1), ayudando así a mantener las placas unidas y disminuir un poco su CIC. Este nuevo mecanismo podría explicar el por qué de los resultados de la prueba de dispersión.

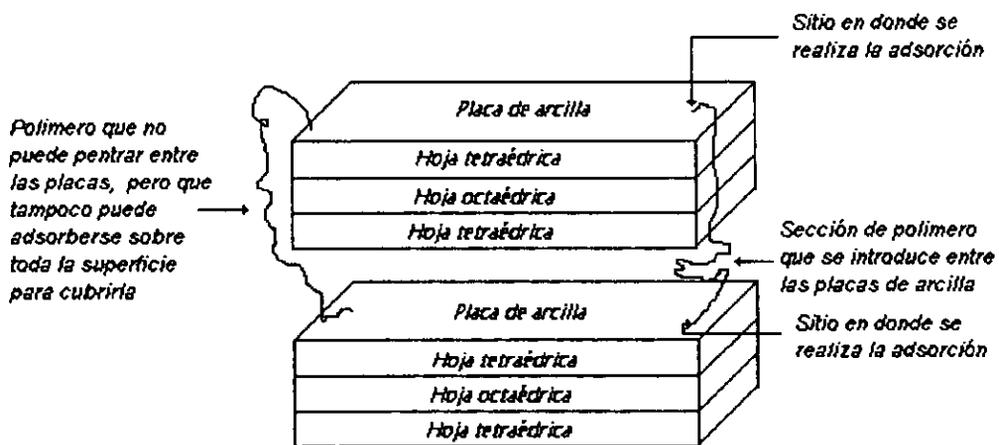


Figura 7.1. "Puenteo de láminas o placas de arcilla".

En la tabla 7.20, se muestra el inhibidor y el mecanismo de inhibición que finalmente le corresponde.

Tabla 7.20. Mecanismo de inhibición de hidratación.

Inhibidor de hidratación	Mecanismo de inhibición
Dadmac	Disminución de la CIC.
Poli(dadmac)B	Puenteo entre láminas o placas de arcilla.
Poli(dadmac)A	Puenteo entre láminas o placas de arcilla.

7.2.7. Propiedades Reológicas.

Tabla 7.21. Propiedades reológicas.

Propiedad reológica y nombre del aditivo.	Prueba reológica a la que fue sometido el fluido			
<i>Testigo</i>				
	A/r	D/r 4h n1	D/r 4h n2	D/r 18h
Vp (cp)	13	12	12	10
Gel 10'/10" (lb _f /100ft ²)	2/3	2/3	2/4	1/2
Pc (lb _f /100ft ²)	12	7	8	4
<i>Testigo s/cf</i>				
	A/r	D/r 4h n1	D/r 4h n2	D/r 18h
Vp (cp)	4	5	5	5
Gel 10'/10" (lb _f /100ft ²)	1/1	1/2	1/2	1/4
Pc (lb _f /100ft ²)	2	2	1	2
<i>Comercial</i>				
	A/r	D/r 4h n1	D/r 4h n2	D/r 18h
Vp (cp)	14	13	13	11
Gel 10'/10" (lb _f /100ft ²)	2/4	1/4	1/4	1/2
Pc (lb _f /100ft ²)	7	5	4	3
<i>Dadmac</i>				
	A/r	D/r 4h n1	D/r 4h n2	D/r 18h
Vp (cp)	13	12	11	9
Gel 10'/10" (lb _f /100ft ²)	5/7	2/3	4/5	3/4
Pc (lb _f /100ft ²)	13	6	8	7
<i>Poli(dadmac)B</i>				
	A/r	D/r 4h n1	D/r 4h n2	D/r 18h
Vp (cp)	11	9	8	8
Gel 10'/10" (lb _f /100ft ²)	2/4	1/3	2/4	1/2
Pc (lb _f /100ft ²)	2	2	5	2
<i>Poli(dadmac)A</i>				
	A/r	D/r 4h n1	D/r 4h n2	D/r 18h
Vp (cp)	15	10	10	9
Gel 10'/10" (lb _f /100ft ²)	2/4	2/3	1/2	2/4
Pc (lb _f /100ft ²)	6	7	2	3

7.2.7.1. Tixotropía: Con base a los resultados obtenidos (tabla 7.21) podemos ver como el fenómeno de tixotropía se manifiesta en todos los fluidos evaluados, ya que la fuerza de gel a 10' > 10", excepto en el testigo s/cf a/r. El aumento en la fuerza de gel de 10" a 10' va de 1 a 3 unidades, lo cual indica que tenemos un gel frágil que se puede romper fácilmente y que por lo tanto la presión requerida para empezar la circulación no debe ser muy grande.

En lo que respecta a la influencia que tuvieron los aditivos sobre esta propiedad con respecto al testigo se observó que: los valores de la fuerza de gel más elevados los presentan los fluidos con dadmac, mientras que los fluidos s/cf tienen los geles más bajos. Por su parte, los fluidos con polímero y el inhibidor comercial presenta valores de fuerza de gel similares al del fluido testigo (ver tabla 7.22).

En general, los valores de la fuerza de gel tienden a disminuir al aumentar la temperatura y el tiempo de exposición a dicha temperatura (ver tablas 7.23 y 7.24).

7.2.7.2. Facilidad para fluir: Todos los fluidos evaluados presentan facilidad para fluir, ya que en todos los casos la viscosidad plástica \geq punto de cedencia (tabla 7.21). Tanto la viscosidad plástica como el punto de cedencia bajan al aumentar la temperatura y el tiempo de exposición. Existen muy pocas variaciones (ver tablas 7.23 y 7.24).

Al comparar los valores de la viscosidad plástica y el punto de cedencia del testigo con cada uno de los fluidos con sus respectivos inhibidores de hidratación, podemos ver como la presencia de los polímeros presenta una pequeña baja en la viscosidad plástica, mientras que el comercial y al dadmac casi no la modifican. Por el contrario, la falta del controlador de filtrado ocasiona una gran pérdida en el valor de esta propiedad.

En el caso del punto de cedencia, tanto la falta del controlador de filtrado como la presencia de los inhibidores genera una baja en dicha propiedad, siendo mayor la provocado por la ausencia del controlador de filtrado. Sin embargo, el dadmac genera un aumento muy pequeño que prácticamente no lo modifica (ver tabla 7.22).

7.2.7.3. Viscosidad: al analizar las curvas de consistencia podemos ver que la tendencia general presentada por los fluidos evaluados es que al aumentar la velocidad de corte, la viscosidad (resistencia al flujo) disminuye y el esfuerzo de corte aumenta (ver gráficas 7.3, 7.4; y tabla 7.25)

Lo mismo sucede con la temperatura y el tiempo de exposición, si ambas aumentan la viscosidad disminuye, salvo algunas excepciones (ver tabla 7.22).

Al comparar la curva de consistencia del lodo testigo con cada una de las curvas de los lodos con su respectivo inhibidor de hidratación, podremos ver como la presencia de estos aditivos disminuye la viscosidad del testigo en diferente magnitud, excepto cuando se trata del dadmac, el cual la aumenta. Es importante señalar que la falta del controlador de filtrado provoca una gran baja en la viscosidad.

Tabla 7.22. Efecto del inhibidor de hidratación sobre las propiedades reológicas del fluido testigo.

Propiedad reológica	Efecto del aditivo sobre las propiedades reológicas del fluido testigo				
	Comercial	Dadmac	Poli(dadmac)A	Poli(dadmac)B	Testigo s/cf
Viscosidad	Ocasiona una pequeña disminución en la μ .	Provoca un aumento en la μ .	Baja un poco la μ .	Genera una disminución considerable en la μ .	La ausencia del controlador de filtrado ocasiona una gran pérdida de μ .
Fuerza de gel a 10" y a 10'.	No modifica la fuerza del gel a 10", pero, aumenta en una unidad la de 10'.	Aumenta considerablemente ambas.	No modifica la fuerza del gel a 10", pero, aumenta en una unidad la de 10'.	No modifica la fuerza de gel a 10", sin embargo, aumenta en una unidad la de 10'.	La falta de este aditivo provoca una gran disminución en la fuerza de gel.
Viscosidad plástica	La aumenta en 1 unidad.	No la modifica	Lo aumenta ligeramente (2 unidades)	La disminuye ligeramente (2 unidades)	La ausencia de este aditivo reduce esta propiedad a menos de la mitad.
Punto de cedencia	Lo disminuye a casi la mitad.	Lo aumenta 1 unidad	Lo disminuye a la mitad.	Lo reduce a menos de la mitad.	La falta de este aditivo reduce esta propiedad a menos de la mitad.

Tabla 7.23. Efecto de la temperatura y del núcleo sobre las propiedades reológicas de cada fluido (Prueba de dispersión con núcleo 1 y núcleo 2 a T=120°C)

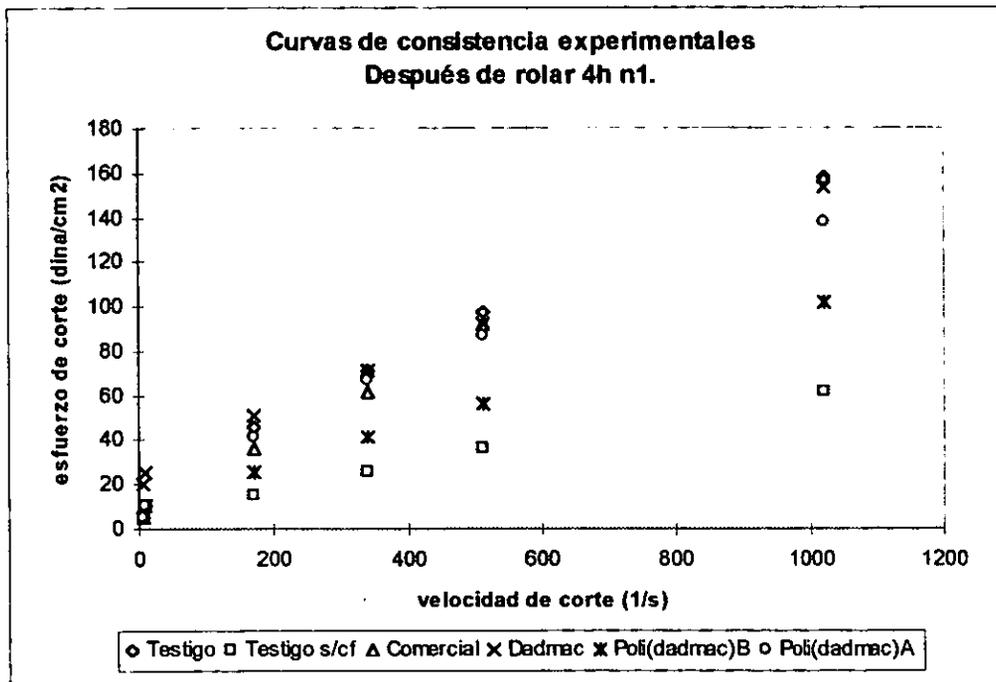
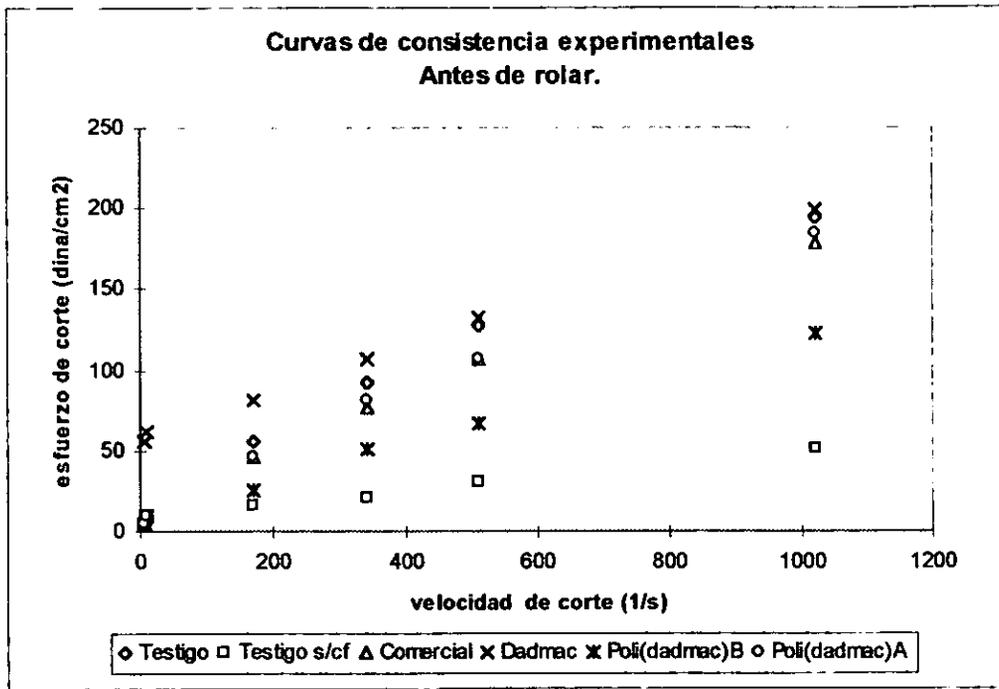
Propiedad reológica	Fluido evaluado					
	Testigo	Testigo s/cf	Comercial	Dadmac	Poli(dadmac) B	Poli(dadmac)A
Viscosidad (μ)	Ocasiona una baja en la μ . de ambos lodos (con n1 y n2) ¹ a partir de 100 rpm. Sin embargo, el lodo con n2 tiene un mayor valor que el del n1.	Provoca un ligero aumento en la μ en ambos lodos (con n1 y n2) a partir de 200 rpm.	Ocasiona una baja en la μ . de ambos lodos (con n1 y n2) a partir de 100 rpm, presentando el mismo valor de μ , excepto a 300 y 600 rpm en donde la $\mu_{n2} < \mu_{n1}$	Genera una baja en la μ de ambos lodos (con n1 y n2) desde 3 rpm. Sin embargo, la μ del lodo con n2 es mayor que del que tiene al n1	Provoca una baja en la μ . de ambos lodos (con n1 y n2) a partir de 100 rpm. Sin embargo, el lodo con n2 tiene un mayor valor que el del n1.	Ocasiona una baja en la μ de ambos lodos (con n1 y n2) a partir de 100 rpm. Sin embargo, el lodo con n1 presenta un mayor valor que el del n2.
Fuerza de gel a 10" y a 10'	No provoca cambio en la fuerza de gel a 10" de ninguno de los lodos (con n1 y n2). En la de 10' solo el lodo con n2 registra un pequeño incremento (de 1 unidad)	No ocasiona cambio en la fuerza de gel a 10" de ninguno de los lodos (con n1 y n2). Sin embargo, en el gel a 10' se tiene un ligero incremento (de 1 unidad) para ambos lodos.	Genera una pequeña baja (de 1 unidad) en el gel a 10" de ambos lodos (con n1 y n2), mientras que en el gel a 10' no provoca ocasiona ninguna variación.	Ocasiona una baja en ambas fuerzas de gel de los dos lodos (con n1 y n2). Siendo mayores los valores del núcleo 2.	No modifica ninguna de las fuerzas de gel del lodo con n2. En el caso del lodo con n1 genera una baja de 1 unidad en ambos geles.	Provoca una disminución en el gel a 10' en ambos lodos (con n1 y n2) siendo mayor el valor del n1. En el caso del gel a 10", no hay ningún cambio en el lodo con n1, mientras que en el lodo con n2 se presenta una baja de 1 unidad.
Viscosidad plástica (μ_p)	Ocasiona una ligera disminución en la μ_p (1 unidad) de ambos lodos.	Genera una pequeña baja (de 1 unidad) en la μ_p de ambos lodos.	Provoca una ligera disminución (1 unidad) en la μ_p de ambos lodos.	Ocasiona una baja en la μ_p de ambos lodos, siendo mayor el valor del n1.	Genera una pequeña disminución en la μ_p de ambos lodos, siendo mayor el valor del n1.	Provoca una baja en la μ_p de ambos lodos.
Punto de cedencia. (Pc)	Provoca una disminución en el Pc de ambos lodos.	Solo modifica el Pc del lodo con n2, ocasionando una pequeña baja (1 unidad).	Genera una pequeña disminución del Pc en ambos lodos, siendo mayor el valor par el del n1	Ocasiona una baja en el Pc de casi la mitad en ambos lodos, siendo mayor el valor para el n2	Solo modifica el Pc del lodo con n2, provocando que aumente en 3 unidades.	Provoca un pequeño aumento (1 unidad) en el Pc del lodo con n1, mientras que en el lodo con n1 baja a más de la mitad del Pc.

¹ n1 = núcleo 1 y n2 = núcleo 2.

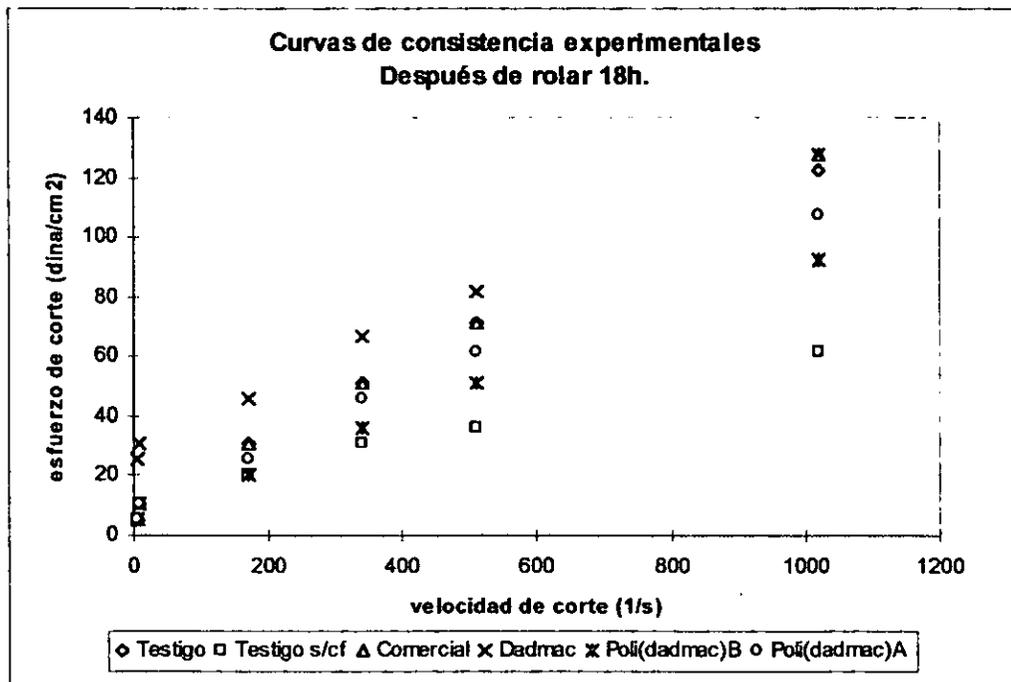
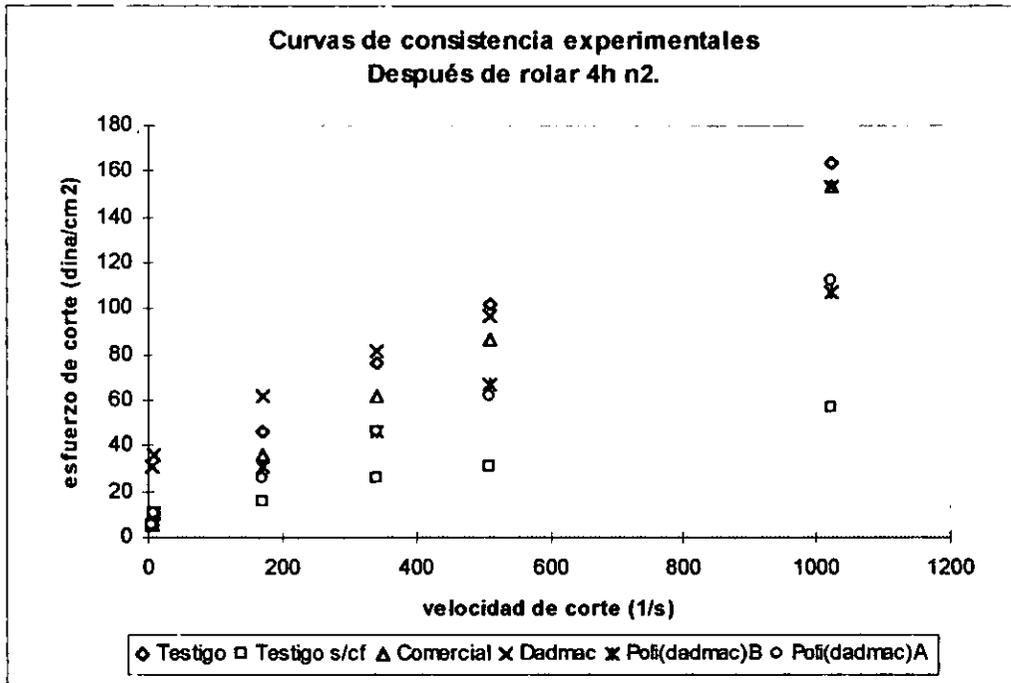
Tabla 7.24. Efecto del tiempo de exposición a la temperatura de 120°C (4 y 18 horas) sobre cada fluido (pruebas de añejamiento y dispersión).

Propiedad reológica	Fluido evaluado					
	Testigo	Testigo s/cf	Comercial	Dadmac	Poli(dadmac) B	Poli(dadmac) A
Viscosidad	La μ baja al aumentar el tiempo de exposición a partir de 100 rpm, siendo menores los valores d/r 18h.	En este caso la tendencia general es que al aumentar el tiempo de exposición la μ aumenta. Siendo menores los valores a/r. Esto sucede solo a partir de 100 rpm.	La μ baja al aumentar el tiempo de exposición a partir de 100 rpm, siendo menores los valores d/r 18h.	La tendencia general es que al aumentar el tiempo de exposición la μ baja, siendo menores los valores d/r 18h. Esto ocurre a partir de 100 rpm.	La tendencia general es que al aumentar el tiempo de exposición la μ baja, siendo menores los valores d/r 18h. Esto ocurre a partir de 100 rpm.	La μ baja al aumentar el tiempo de exposición a partir de 100 rpm. Sin embargo, los valores de la μ del lodo d/r 4h con n2 son prácticamente los mismos que d/r 18h.
Fuerza de gel a 10" y 10'	El gel a 10" se mantiene constante hasta 4h a las 18h baja 1 unidad. El gel a 10' tiende a disminuir.	El gel a 10" no se modifica con el aumento en el tiempo de exposición. Mientras que el gel a 10' tiende a aumentar.	El gel a 10" disminuye después de 4h y se mantiene constante hasta 18h. El gel a 10' no baja sino hasta después de 18h.	La tendencia general es que ambas fuerzas de gel disminuyan al aumentar el tiempo de exposición	La tendencia general es que ambas fuerzas de gel disminuyan al aumentar el tiempo de exposición	El gel a 10' se mantiene prácticamente constante al aumentar el tiempo de exposición. El gel a 10' disminuye d/r 4h pero vuelve a aumentar d/r 18h.
Viscosidad plástica	Al aumentar el tiempo de exposición la μ_p disminuye siendo menor el valor de d/r 18h.	El aumento en el tiempo de exposición no modifica la μ_p .	Al aumentar el tiempo de exposición la μ_p disminuye, presentando el menor valor d/r 18h.	Al aumentar el tiempo de exposición la μ_p disminuye, presentando el menor valor d/r 18h.	Al aumentar el tiempo de exposición la μ_p disminuye, presentando el menor valor d/r 18h. El lodo d/r 4h n2 tiene el mismo valor que el d/r 18h.	Al aumentar el tiempo de exposición la μ_p disminuye, presentando el menor valor d/r 18h.
Punto de cedencia	Al aumentar el tiempo de exposición el Pc disminuye, siendo menor el valor d/r 18h	El aumento en el tiempo de exposición prácticamente no modifica el Pc (solo baja 1 unidad en d/r 4h n2)	Al aumentar el tiempo de exposición el Pc disminuye siendo menor el valor de d/r 18h.	Al aumentar el tiempo de exposición el Pc disminuye siendo menor el valor de d/r 18h. Sin embargo, el valor d/r 18h es mayor que el d/r 4h con n1.	El aumento en el tiempo de exposición prácticamente no modifica el Pc (solo aumenta 3 unidades en d/r 4h n2)	Al aumentar el tiempo de exposición el Pc disminuye siendo menor el valor de d/r 4h n2. El valor d/r 18h es mayor que el d/r 4h n2 por 1 unidad..

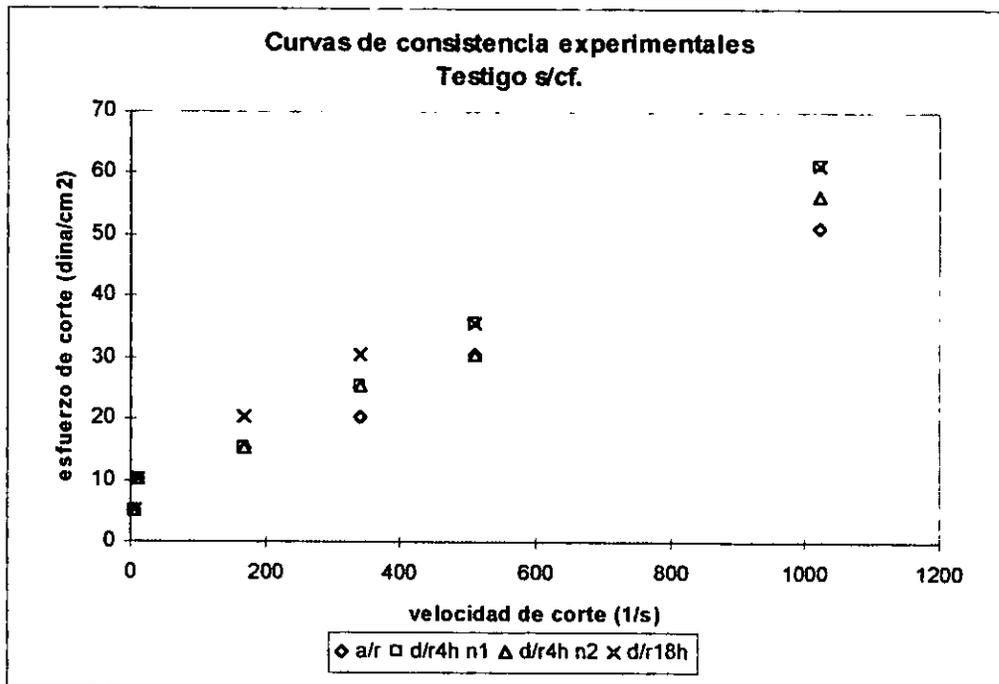
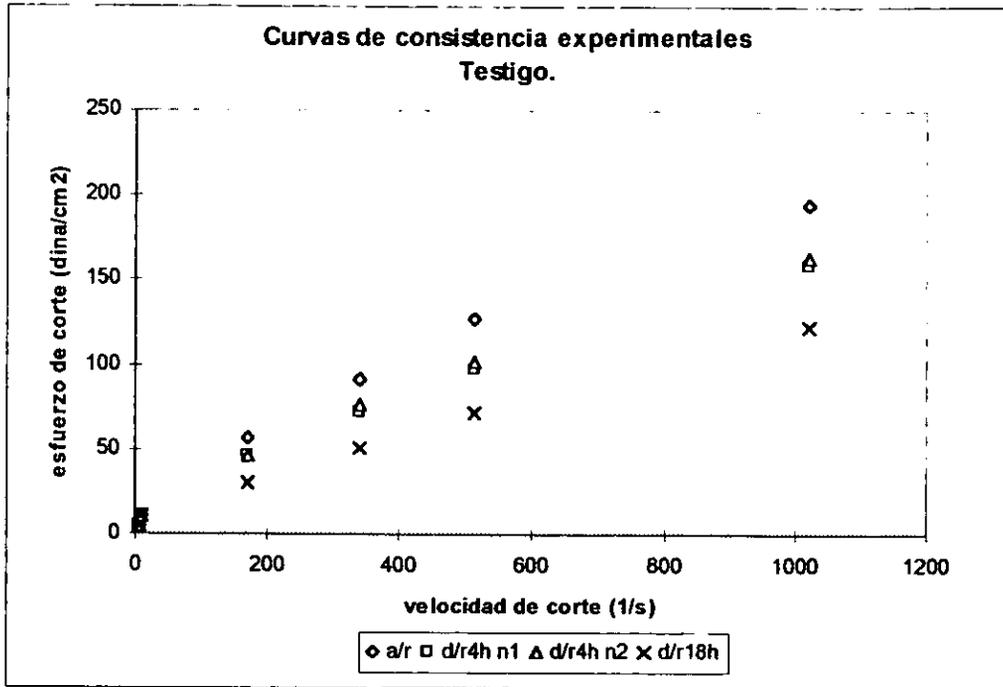
Gráfica 7.3. Curvas de consistencia experimentales de los fluidos evaluados (por prueba).



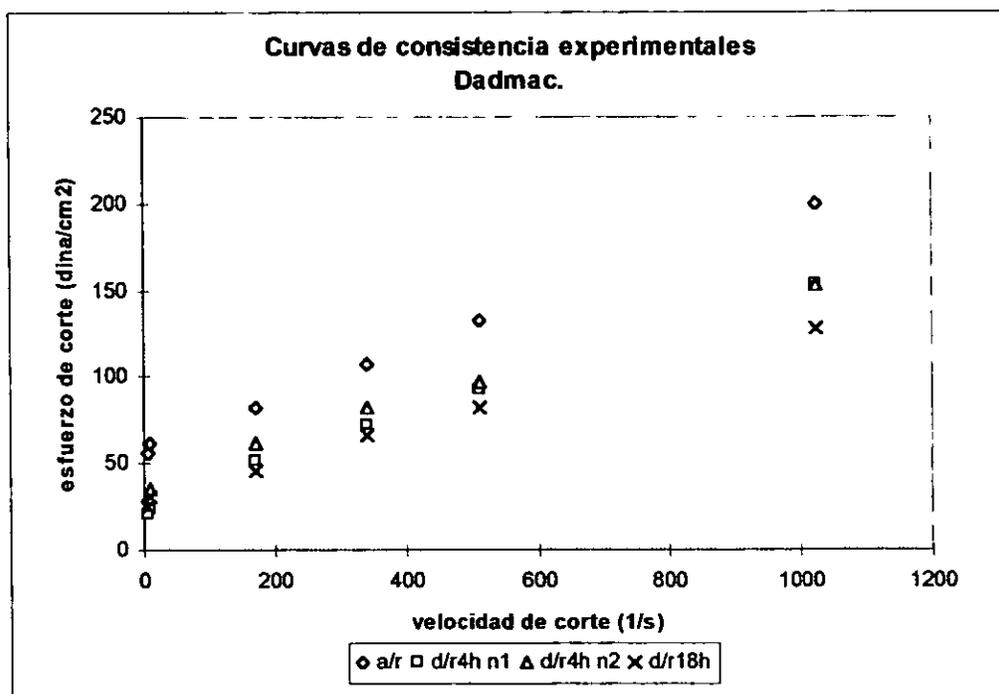
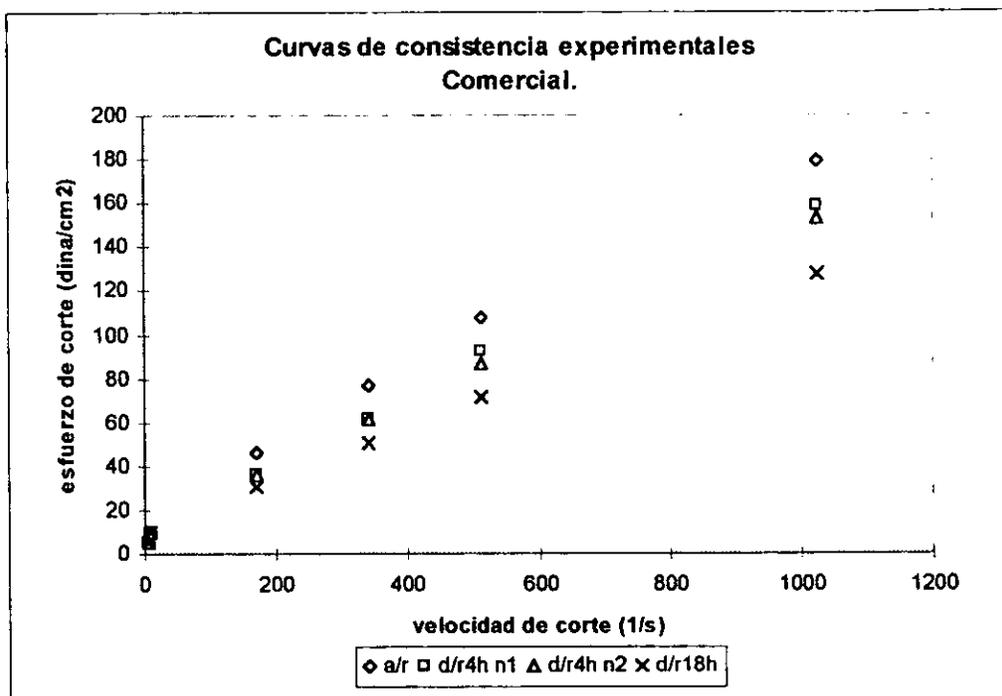
Gráfica 7.3. Curvas de consistencia experimentales de los fluidos evaluados (por prueba).
(continuación)



Gráfica 7.3. Curvas de consistencia experimentales de los fluidos evaluados (por inhibidor).



Gráfica 7.3. Curvas de consistencia experimentales de los fluidos evaluados (por inhibidor).
(continuación)



Gráfica 7.3. Curvas de consistencia experimentales de los fluidos evaluados (por inhibidor).
(continuación)

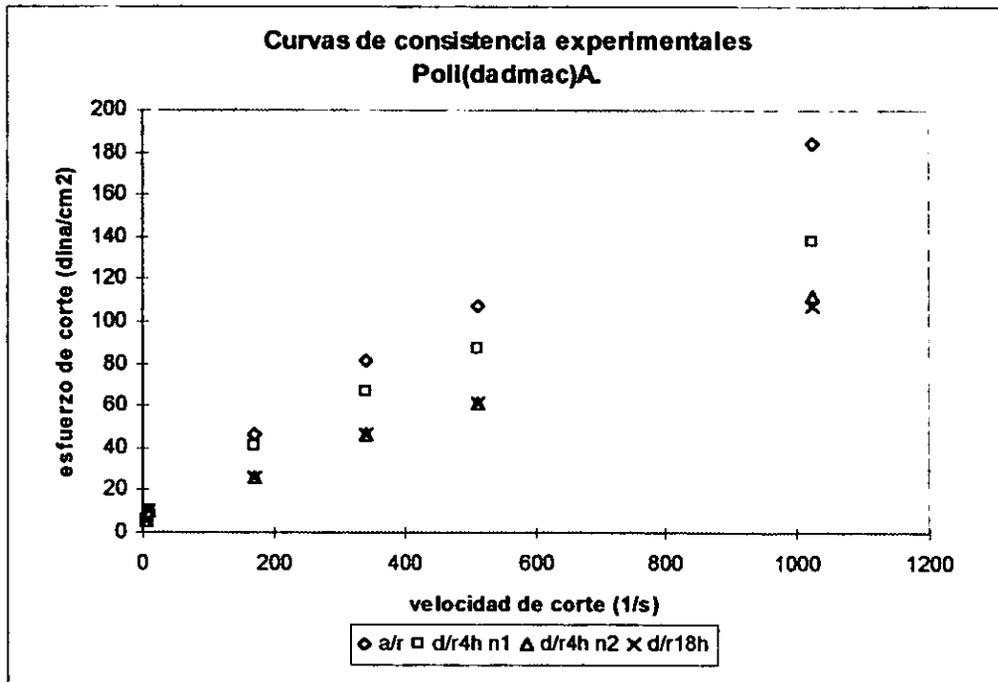
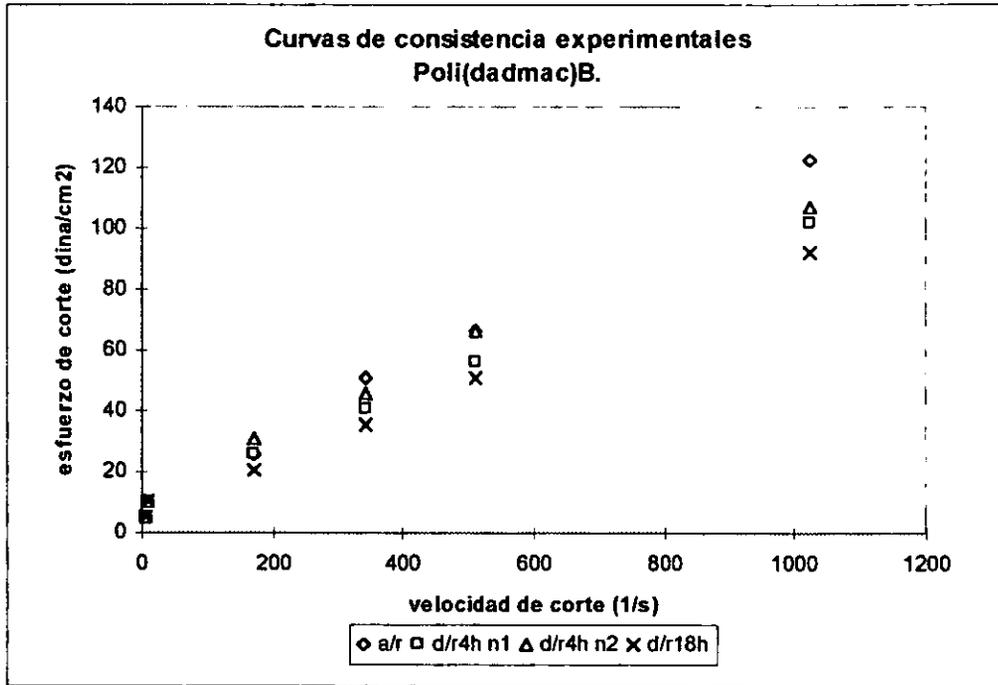
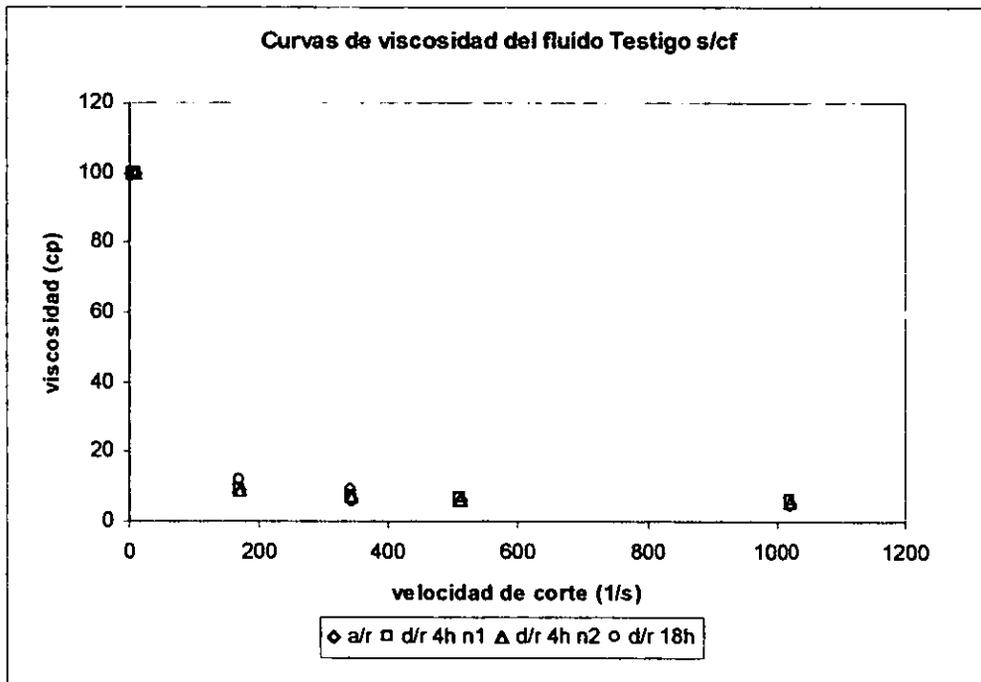
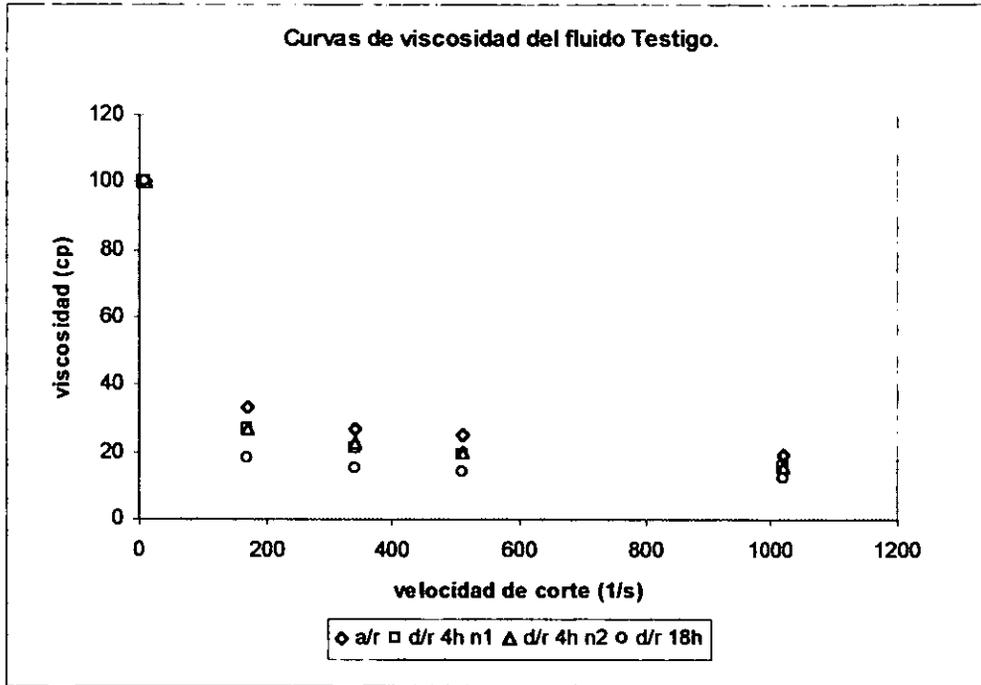


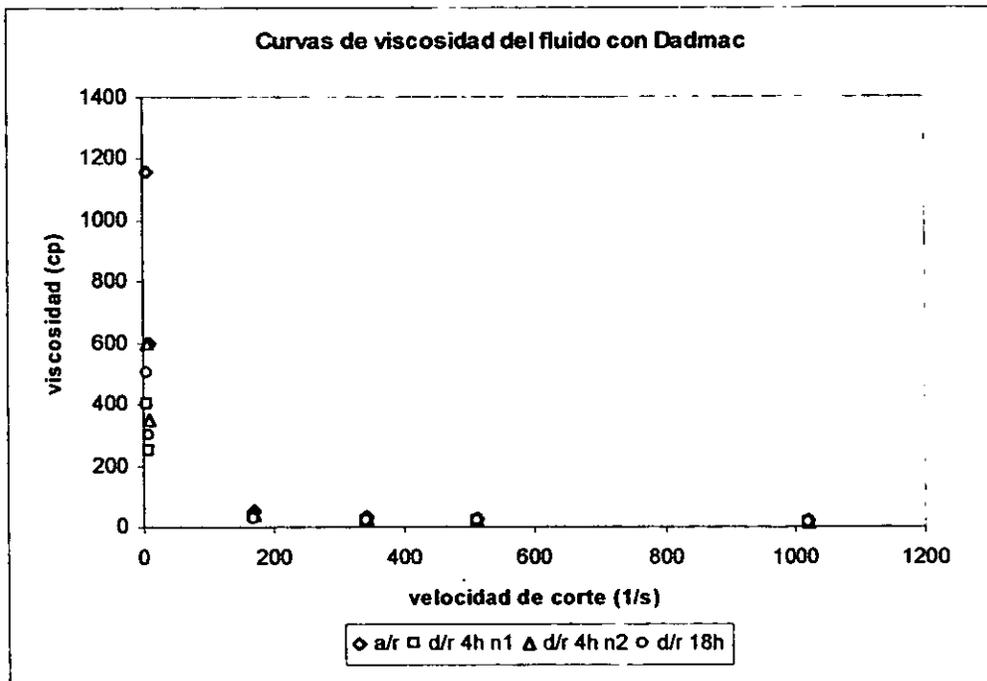
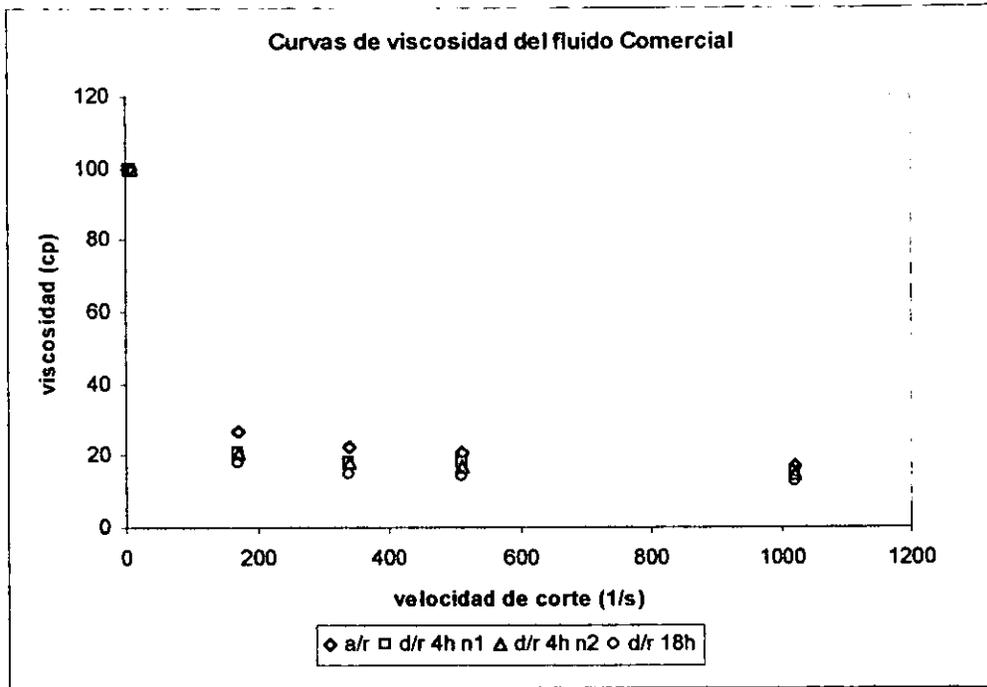
Tabla 7.25. Viscosidad de los fluidos evaluados.

Velocidad de corte (1/s)	Viscosidad (cp)															
	Testigo					Testigo s/cf					Comercial					
	a/r	d/r 4h n1	d/r 4h n2	d/r 18h	a/r	d/r 4h n1	d/r 4h n2	d/r 18h	a/r	d/r 4h n1	d/r 4h n2	d/r 18h	a/r	d/r 4h n1	d/r 4h n2	d/r 18h
5.1102	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10.2204	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
170.34	33	27	27	18	9	9	12	9	27	21	21	18	27	21	21	18
340.68	27	21	22.5	15	6	7.5	9	6	22.5	18	18	15	22.5	18	18	15
511.02	25	19	20	14	6	7	7	6	21	18	18	14	21	18	17	14
1022.04	19	15.5	16	12	5	6	6	5.5	17	15.5	15	12.5	17	15.5	15	12.5
Velocidad de corte (1/s)	Polir(dadmac) B															
	Dadmac					Polir(dadmac) A					Polir(dadmac) A					
	a/r	d/r 4h n1	d/r 4h n2	d/r 18h	a/r	d/r 4h n1	d/r 4h n2	d/r 18h	a/r	d/r 4h n1	d/r 4h n2	d/r 18h	a/r	d/r 4h n1	d/r 4h n2	d/r 18h
5.1102	1160	400	600	500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10.2204	600	250	350	300	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
170.34	48	30	36	27	15	15	18	12	27	24	24	15	27	24	15	15
340.68	31.5	21	24	19.5	15	12	13.5	10.5	24	19.5	13.5	13.5	24	19.5	13.5	13.5
511.02	26	18	19	16	13	11	13	10	21	17	17	12	21	17	12	12
1022.04	19.5	15	15	12.5	12	10	10.5	9	18	13.5	11	10.5	18	13.5	11	10.5

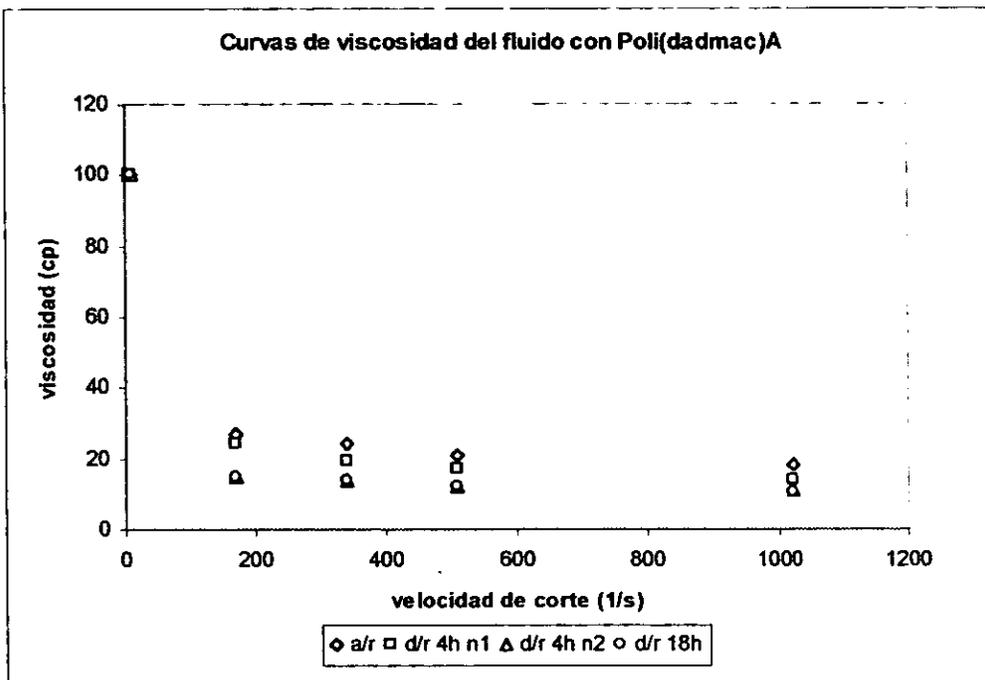
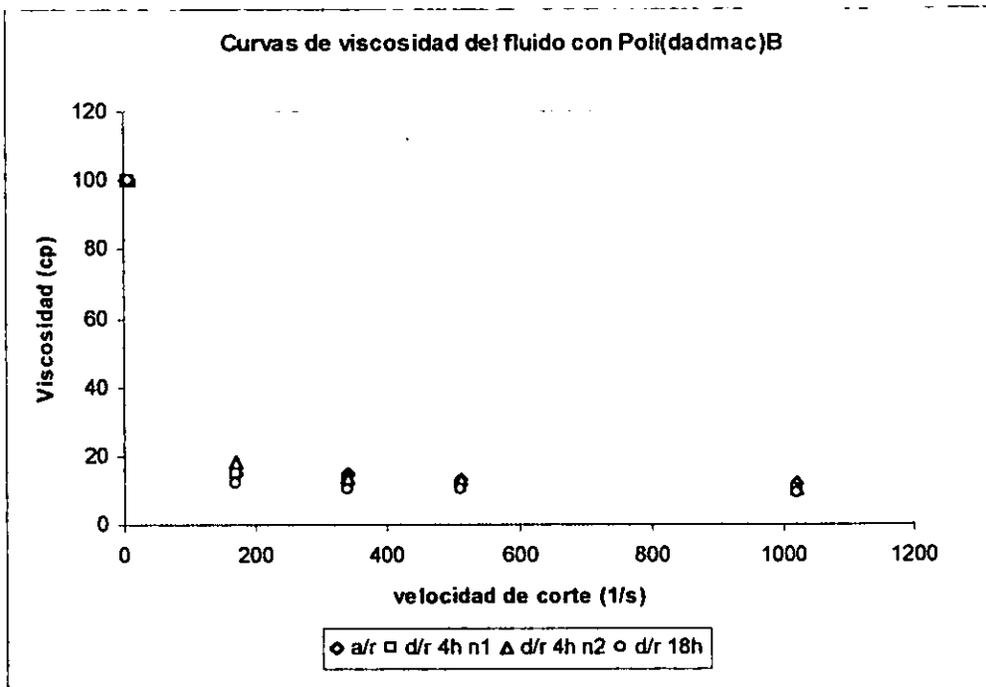
Gráfica 7.4. Curvas de viscosidad de los fluidos evaluados (por inhibidor).



**Gráfica 7.4. Curvas de viscosidad de los fluidos evaluados (por inhibidor).
(continuación)**



**Gráfica 7.4. Curvas de viscosidad de los fluidos evaluados (por inhibidor).
(continuación)**



7.3. Selección del modelo reológico para cada fluido.

Partiendo de que los fluidos de perforación tienen un comportamiento pseudoplástico con punto de cedencia; la selección está basada en el coeficiente de correlación de los modelos calculados, en los valores de las propiedades reológicas obtenidas y en la tendencia de las curvas experimentales (gráfica 7.3) de cada lodo. A continuación se presenta el análisis que se llevó a cabo para la selección del modelo reológico de cada lodo.

7.3.1. Testigo.

Todas las gráficas experimentales presentan tendencia curva, por lo tanto su comportamiento es pseudoplástico y de acuerdo con el coeficiente de correlación a los lodos a/r , d/r 4h n1 y d/r 18h se eligió el modelo de Casson. Para el lodo d/r 4h n2 el modelo seleccionado es el de R&S ya que es que presenta el mejor coeficiente de correlación.

7.3.2. Testigo s/cf.

Las curvas experimentales no presentan una tendencia definida, por lo que es difícil ajustarlos a un modelo. Para los lodos de a/r , d/r 4h n1, y d/r 4h n2 el modelo que presenta el mayor coeficiente de correlación es el de Bingham, esto se debe a la falta del controlador de filtrado. Para el lodo de d/r 18h el modelo de Casson es el que presenta mejor coeficiente de correlación.

7.3.3. Comercial.

Las gráficas experimentales para los lodos de a/r y d/r 4h n1 presentan pseudoplástico, el coeficiente de correlación más elevado para ambos es el de Casson. En el caso de los lodos de d/r 4h n2 y de d/r 18h las gráficas experimentales presentan un comportamiento de recta, por lo que el modelo que mejor se ajusta es el Bingham, además de tener el mayor coeficiente de correlación.

7.3.4. Dadmac.

Las gráficas experimentales de los lodos a/r , d/r 4h n1 y d/r 18h tienen una tendencia de línea recta por lo que el modelo que se ajusta debe ser el de Bingham, y efectivamente este modelo es el que presenta el mayor coeficiente de correlación. En el caso del lodo d/r 4h n2 los datos experimentales describen el comportamiento de una curva por lo que su comportamiento es pseudoplástico y el modelo con mejor coeficiente de correlación es el de Casson.

7.3.5. Poli(dadmac) B.

Las gráficas experimentales de los lodos de a/r , d/r 4h n1 y d/r 18h presentan una tendencia de línea recta, por lo tanto el modelo que se ajuste debe ser el de plástico de Bingham. Este modelo

presenta el coeficiente de correlación más alto. Para el lodo d/r 4h n2 los datos experimentales describen el comportamiento de una curva, por lo que es un modelo pseudoplástico. Nuevamente es el modelo de Casson el que tiene el coeficiente de correlación más elevado.

7.3.6. Poli(dadmac) A.

Las gráficas experimentales de los lodos de d/r 4h n2 y d/r 18h presentan una tendencia de línea recta, por lo que su comportamiento debe ser de plástico de Bingham, además este modelo es el que tiene mayor coeficiente de correlación. En el caso de los lodos a/r y d/r 4h n1, sus gráficas experimentales describen la tendencia de una curva, por lo tanto, los modelos que se ajusten deben presentar un comportamiento pseudoplástico, siendo el modelo con mejor coeficiente de correlación el de Casson.

Como puede observarse, ninguno de los fluidos presenta el mismo modelo al ser sometido a las pruebas de dispersión y añejamiento (ver tabla 7.26).

En la siguiente tabla se presentan las abreviaturas que se utilizarán en la tabla 7.26

<i>Nombre del modelo reológico</i>	<i>Abreviatura del modelo reológico.</i>
Ley de potencia	LP
Robertson y Stiff	R&S
Bingham	Bingham
Casson	Casson

**Tabla 7.26.1. Parámetros de cada modelo reológico probado y modelo elegido.
Fluido evaluado: Testigo**

Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Antes de rolar				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9839	0.9942	0.9985	0.9989	Casson
n, B			0.6690	0.6449	
K, A			0.5294	0.6063	
η, μ (cp)	18.5687	15.9564			
C				-0.5879	
τ (lbf/100ft ²)	3.3610	0.7227			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n1				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9904	0.9966	0.9973	0.9973	Casson
n, B			0.6160	0.6126	
K, A			0.5649	0.5757	
η, μ (cp)	14.8584	11.7295			
C				-0.09317	
τ (lbf/100ft ²)	2.6864	0.7558			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n2				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9886	0.9963	0.9974	0.9969	R&S
n, B			0.6256	0.6509	
K, A			0.5567	0.4824	
η, μ (cp)	15.4384	12.3595			
C				0.7459	
τ (lbf/100ft ²)	2.7970	0.7429			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 18h				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9968	0.9977	0.9898	0.9898	Casson
n, B			0.548	0.6948	
K, A			0.6027	0.2599	
η, μ (cp)	11.3821	8.2197			
C				6.4542	
τ (lbf/100ft ²)	1.8547	0.711			

**Tabla 7.26.2. Parámetros de cada modelo reológico probado y modelo elegido.
Fluido evaluado: Testigo sin c/f**

Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Antes de rolar				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
γ	0.994	0.9797	0.9481	0.9625	Bingham
η, B			0.3529	0.6698	
K, A			0.777	0.1205	
η, μ (cp)	4.3003	21.8919			
C				32.4917	
τ (lbf/100ft ²)	1.4448	0.9235			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n1				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
γ	0.9966	0.9843	0.9529	0.9723	Bingham
η, B			0.3909	0.8891	
K, A			0.7286	0.037008	
η, μ (cp)	5.3461	2.9811			
C				53.8486	
τ (lbf/100ft ²)	1.409	0.8403			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n2				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
γ	0.9951	0.9494	0.9549	0.9686	Bingham
η, B			0.3727	0.7471	
K, A			0.7549	0.08241	
η, μ (cp)	4.7647	2.5386			
C				38.4694	
τ (lbf/100ft ²)	1.4662	0.9014			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 18h				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
γ	0.9904	0.9914	0.9797	0.9773	Casson
η, B			0.4036	0.5402	
K, A			0.7454	0.3391	
η, μ (cp)	5.2258	2.9919			
C				8.85	
τ (lbf/100ft ²)	1.8238	0.9896			

**Tabla 7.26.3. Parámetros de cada modelo reológico probado y modelo elegido.
Fluido evaluado: Comercial.**

Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Antes de rolar				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9939	0.9982	0.9968	0.9964	Casson
n, B			0.6372	0.6807	
K, A			0.5429	0.4241	
η, μ (cp)	16.9517	13.6195			
C				1.3057	
τ (lbf/100ft ²)	2.4469	0.6482			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n1				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9976	0.9981	0.9915	0.992	Casson
n, B			0.6002	0.7493	
K, A			0.5586	0.2381	
η, μ (cp)	14.9841	11.2795			
C				5.8461	
τ (lbf/100ft ²)	1.7686	0.6087			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n2.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.998	0.9985	0.9922	0.9923	Bingham
n, B			0.5934	0.7306	
K, A			0.5661	0.2582	
η, μ (cp)	14.3994	10.9496			
C				5.3627	
τ (lbf/100ft ²)	1.8258	0.6192			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 18h.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9983	0.9976	0.9889	0.9895	Bingham
n, B			0.5518	0.7165	
K, A			0.5973	0.2322	
η, μ (cp)	11.8483	8.5497			
C				7.3909	
τ (lbf/100ft ²)	1.7082	0.6744			

Tabla 7.26.4. Parámetros de cada modelo reológico probado y modelo elegido. Fluido evaluado: Dadmac.

Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Antes de rolar.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9991	0.9861	0.9278	0.9986	Bingham
n, B			0.205	0.8322	
K, A			8.0556	0.1535	
η, μ (cp)	13.9495	4.5898			
C				172.5755	
τ (lbf/100ft ²)	11.4687	9.0324			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n1.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9974	0.9973	0.9761	0.9967	Bingham
n, B			0.3436	0.6909	
K, A			2.5745	0.3321	
η, μ (cp)	12.7753	6.5097			
C				38.0083	
τ (lbf/100ft ²)	4.9188	3.0825			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n2.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9948	0.9973	0.9706	0.9969	Casson
n, B			0.272	0.5944	
K, A			4.1716	0.614	
η, μ (cp)	11.7277	4.9198			
C				47.4929	
τ (lbf/100ft ²)	7.1225	5.0019			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 18h.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
r	0.9972	0.9927	0.9543	0.9962	Bingham
n, B			0.2666	0.7485	
K, A			3.5002	0.1867	
η, μ (cp)	9.8735	4.1098			
C				85.7774	
τ (lbf/100ft ²)	5.7013	4.0651			

Tabla 7.26.5. Parámetros de cada modelo reológico probado y modelo elegido. Fluido evaluado: Poli(dadmac) B.

Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Antes de rolar.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
τ	0.998	0.9951	0.9822	0.9869	Bingham
n, B			0.5397	0.8593	
K, A			0.5979	0.093196	
η, μ (cp)	11.3857	8.0997			
C				18.4234	
τ (lbf/100ft ²)	1.519	0.6354			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n1.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
τ	0.9986	0.9957	0.9833	0.9852	Bingham
n, B			0.5009	0.6985	
K, A			0.6383	0.2045	
η, μ (cp)	9.2939	6.2397			
C				10.6156	
τ (lbf/100ft ²)	1.5907	0.7396			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n2.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
τ	0.9933	0.9988	0.9907	0.99	Casson
n, B			0.5255	0.5959	
K, A			0.6281	0.4206	
η, μ (cp)	9.8696	7.5297			
C				2.793	
τ (lbf/100ft ²)	2.037	0.6045			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 18h.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
τ	0.9987	0.9915	0.9714	0.9819	Bingham
n, B			0.4741	0.8575	
K, A			0.6501	0.068612	
η, μ (cp)	8.3667	5.3998			
C				28.2652	
τ (lbf/100ft ²)	1.3801	0.709			

Tabla 7.26.6. Parámetros de cada modelo reológico probado y modelo elegido. Fluido evaluado: Poli(dadmac) A.

Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Antes de rolar.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
γ	0.994	0.9981	0.9968	0.9961	Casson
n, B			0.643	0.7133	
K, A			0.5383	0.3607	
η, μ (cp)	17.4161	14.0994			
C				2.2148	
τ (lbf/100ft ²)	2.4683	0.6378			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 4h n1.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
γ	0.9872	0.9957	0.9966	0.9959	Casson
n, B			0.5899	0.6201	
K, A			0.5849	0.4927	
η, μ (cp)	12.8836	9.9296			
C				0.9629	
τ (lbf/100ft ²)	2.6795	0.812			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar. 4h n2.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
γ	0.9986	0.9958	0.983	0.9865	Bingham
n, B			0.5212	0.7824	
K, A			0.6167	0.1359	
η, μ (cp)	10.3397	7.1697			
C				14.6456	
τ (lbf/100ft ²)	1.5548	0.6854			
Parámetros reológicos	Resultados de cada modelo. Después de rolar 18h.				Modelo escogido
	Bingham	Casson	LP	R&S	
γ	0.9972	0.9962	0.9843	0.9865	Bingham
n, B			0.5168	0.7521	
K, A			0.6233	0.1599	
η, μ (cp)	9.8735	6.8397			
C				12.8943	
τ (lbf/100ft ²)	1.7013	0.7249			

CAPÍTULO VIII.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

9.1. Conclusiones.

Con base a los resultados obtenidos y a su análisis podemos concluir lo siguiente:

1. Los poli(dadmac)B y el poli(dadmac)A son solubles en agua.
2. Para la obtención de los poli(dadmac) A y B, el tipo de proceso empleado durante la polimerización influye en la viscosidad de la mezcla de reacción final. Siendo el proceso por semi-lotes (adición del iniciador en solución) el que presenta un aumento visible en la viscosidad, mientras que en el proceso por lotes no se observa ningún cambio apreciable en dicha propiedad.
3. El aumento en la concentración del iniciador en el proceso por semi-lotes origina un incremento en la viscosidad de la mezcla de reacción resultante.
4. El monómero no es totalmente soluble a la concentración en que los polímeros son insolubles, además su solubilidad está relacionada con el tiempo de reposo de la mezcla, si aumenta el tiempo la cantidad de monómero disminuye.
5. A partir de los resultados de la prueba del tiempo de succión capilar (TSC) podemos concluir que: los polímeros floculan a las lutitas (núcleo 1 y núcleo 2) mientras que el inhibidor comercial las mantiene dispersas.
6. De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de capacidad de intercambio catiónico (CIC), dispersión, expansión y de tiempo de succión capilar (TSC) se concluye que tanto el dadmac como los polímeros A y B tuvieron un buen desempeño como inhibidores de hidratación. El primero inhibió por disminución de la CIC y los segundos por "puenteo entre las placas o láminas de arcilla".
7. Por los resultados de la prueba de filtración, podemos decir que los polímeros interfirieron con el controlador de filtrado, ocasionado grandes pérdidas de filtrado. Sin embargo, su desempeño como inhibidores de hidratación prácticamente no se ve alterado.
8. Las propiedades reológicas de los fluidos que contienen a los polímeros en general son buenas: presentan tixotropía, sus geles no son muy elevados y la variación con respecto al tiempo de la viscosidad y la fuerza de gel no es muy grande. De hecho el poli(dadmac)B tiene la menor variación de los cuatro inhibidores evaluados. Los fluidos que contienen dadmac también presentan buenas propiedades reológicas, sin embargo, los valores de las fuerzas de gel son muy

elevados, lo cual es un gran inconveniente, ya que se requerirá mayor potencia para bombear cualquier lodo con este aditivo.

9. El núcleo 1 se hincha menos que el núcleo 2, ya que de acuerdo con la CIC el contenido de arcilla hidratable del n1 es menor que el del núcleo 2.

9.2. Recomendaciones.

1. Buscar otro controlador de filtrado que sea compatible con los poli(dadmac) A y B.
2. Adicionar sales como el cloruro de calcio para ayudar a superar la incompatibilidad de los poli(dadmac) A y B.
3. Hacer otras pruebas variando la concentración del dadmac y de los polímeros A y B. Esto con el fin de encontrar la óptima para que éstos tengan un mejor desempeño como inhibidores de hidratación.
4. Determinar el peso molecular de los polímeros A y B para tener una referencia en pruebas posteriores. Así se puede decidir si se aumenta o se disminuye según el uso que se le quiera dar.
5. Efectuar pruebas en donde se varíe el pH de soluciones que contengan al dadmac y a cada uno de los polímeros A y B, y se determine su densidad de carga (quizá a través de la conductividad de las soluciones). De este modo podremos saber hasta que pH se encuentran disociados. Esto también servirá para fijar un pH máximo al fluido de perforación que los contenga.

Anexo I.

Tablas y gráficas de modelos reológicos finales.

Tabla A.1.1. Valores de velocidad (rpm) y esfuerzo de corte experimental y calculado (en grados de lectura de dial) con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido. Fluido evaluado: Testigo.

Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	3.5467	1.104	1.0698	1.5592
6	2	3.7323	1.7554	1.8015	1.9953
100	11	9.55	11.5288	11.7716	9.8414
200	18	15.739	18.3304	18.4415	16.6722
300	25	21.928	24.0424	23.9681	23.1275
600	38	40.495	38.2267	37.501	41.5733
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	2.835	1.1114	1.1068	1.4685
6	2	2.9836	1.7034	1.7089	1.8324
100	9	7.6394	9.6376	9.6638	8.102
200	14	12.5924	14.7709	14.7803	13.4344
300	19	17.5454	18.9617	18.9495	18.4355
600	31	32.4044	29.0611	28.9768	32.6274
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	2.9514	1.1069	1.1395	1.473
6	2	3.1058	1.7078	1.6712	1.8479
100	9	7.9432	9.9271	9.712	8.3689
200	15	13.0894	15.316	15.2125	13.944
300	20	18.2356	19.7382	19.791	19.1817
600	32	33.6742	30.4532	31.0497	34.0684
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.9685	1.1004	1.2378	1.2766
6	2	2.0823	1.6089	1.4991	1.559
100	6	5.6489	7.518	6.657	6.241
200	10	9.4431	10.9917	10.5474	10.1361
300	14	13.2373	13.7266	13.8782	13.7622
600	24	24.6199	20.0691	22.2994	23.9816

Tabla A.1.2. Valores de velocidad (rpm) y esfuerzo de corte experimental y calculado (en grados de lectura de dial) con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido. Fluido evaluado: Testigo s/cf.

Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.4878	1.145	1.316	1.2298
6	2	1.5308	1.4623	1.3895	1.3695
100	3	2.8783	3.9466	3.18	3.2952
200	4	4.3118	5.0403	4.6345	4.705
300	6	5.7453	5.8156	5.8895	5.9566
600	10	10.0458	7.4273	9.0601	9.3239
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.4625	1.1194	1.344	1.1867
6	2	1.5159	1.4678	1.4069	1.3476
100	3	3.1911	4.4085	3.2572	3.6617
200	5	4.9732	5.7804	5.084	5.4125
300	7	6.7553	6.7732	6.8304	6.9871
600	12	12.1016	8.8811	11.7906	11.2795
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.5138	1.1369	1.3322	1.2292
6	2	1.5615	1.472	1.4036	1.38
100	3	3.0545	4.2004	3.2793	3.4944
200	5	4.6428	5.4385	4.9222	5.0641
300	6	6.2311	6.3257	6.3942	6.4656
600	11	10.996	8.1904	10.273	10.2575
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18 h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.8755	1.1613	1.2893	1.3637
6	2	1.9277	1.5362	1.4564	1.5362
100	4	3.5652	4.7817	4.2719	3.9739
200	6	5.3072	6.3256	6.0744	5.7943
300	7	7.4902	7.45	7.5039	7.4231
600	12	12.2752	9.8549	10.8273	11.8407

Tabla A.1.3. Valores de velocidad (rpm) y esfuerzo de corte experimental (en grados de lectura de dial) y calculado con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido. Fluido evaluado: Comercial.

Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	2.6164	1.0933	1.1457	1.3791
6	2	2.7859	1.7004	1.642	1.7618
100	9	8.0977	10.2122	9.8334	8.6265
200	15	13.7485	15.8831	15.6929	14.5939
300	21	19.3993	20.5656	20.6504	20.2305
600	35	36.3517	31.9858	33.052	36.3297
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.9184	1.0801	1.2194	1.2451
6	2	2.0683	1.6374	1.5177	1.5748
100	7	6.7635	8.8614	7.8315	7.3886
200	12	11.7584	13.4332	12.8913	12.3971
300	18	16.7533	17.1344	17.3439	17.1141
600	31	31.738	25.9745	28.9457	30.5512
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.9698	1.0865	1.2185	1.2497
6	2	2.1138	1.6393	1.5244	1.575
100	7	6.5258	8.7035	7.7577	7.2787
200	12	11.4258	13.1318	12.6324	12.1763
300	17	16.2258	16.7039	16.8796	16.7842
600	30	30.6258	25.2028	27.829	29.8976
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.8267	1.0951	1.2425	1.24
6	2	1.9452	1.6054	1.4901	1.5244
100	6	5.6578	7.5821	6.6229	6.2961
200	10	9.6074	11.1148	10.6131	10.2938
300	14	13.557	13.9017	14.0699	14.0243
600	25	25.4058	20.3787	22.9201	24.5613

Tabla A.1.4. Valores de velocidad (rpm) y esfuerzo de corte experimental (en grados de lectura de dial) y calculado con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido. Fluido evaluado: Dadmac.

Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	11	11.6082	10.0904	11.3227	10.3662
6	12	11.7477	11.631	11.4835	10.9455
100	16	16.1187	20.7061	16.3275	17.9979
200	21	20.7687	23.8676	21.1774	22.6079
300	26	25.4187	25.9363	25.8109	26.5013
600	39	39.3687	29.8964	38.8555	36.4263
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	4	5.0465	3.7552	4.3164	4.0427
6	5	5.1743	4.765	4.532	4.4786
100	10	9.1774	12.5283	9.979	10.418
200	14	13.436	15.8974	14.5393	14.7258
300	18	17.6946	18.2739	18.5245	18.5354
600	30	30.4704	23.1881	28.7264	28.7441
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	6	7.2398	5.6244	6.3178	6.0427
6	7	7.3571	6.7914	6.5383	6.5027
100	12	11.0319	14.5983	11.9477	12.3658
200	16	14.9413	17.6272	16.2518	16.3757
300	19	18.8507	19.6825	19.8841	19.8339
600	30	30.5789	23.7662	28.785	28.8567
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	5	5.8	3.6913	5.3544	4.9225
6	6	5.8988	5.6435	5.4896	5.3017
100	9	8.9926	11.9479	9.314	10.1455
200	13	12.2839	14.373	12.8604	13.4646
300	16	15.5752	16.0138	16.1008	16.3294
600	25	25.4491	19.2641	24.7704	23.811

Tabla A.1.5. Valores de velocidad (rpm) y esfuerzo de corte experimental (en grados de lectura de dial) y calculado con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido. Fluido evaluado: Poli(dadmac) B.

Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.6329	1.0817	1.2973	1.1704
6	2	1.7467	1.5725	1.4519	1.4395
100	5	5.3144	7.1784	5.6377	5.959
200	10	9.1098	10.435	9.5402	9.7473
300	13	12.9052	12.9876	13.1895	13.283
600	24	24.2914	18.8798	23.3318	23.2716
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.6836	1.1067	1.515	1.2312
6	2	1.7766	1.566	1.741	1.4713
100	5	4.6888	6.4095	6.5446	5.2946
200	8	7.7869	9.0701	10.2621	8.3977
300	11	10.885	11.1126	13.4616	11.262
600	20	20.1793	15.7254	21.5843	19.2696
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	2.1357	1.1188	1.198	1.1067
6	2	2.2344	1.6105	1.5363	1.359
100	6	5.327	7.0636	6.6496	5.5814
200	9	8.617	10.1676	9.9688	9.1145
300	13	11.907	12.5822	12.6586	12.4101
600	21	21.777	18.1112	19.0797	21.7151
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.4638	1.0944	1.3134	1.1544
6	2	1.5474	1.5202	1.4208	1.3706
100	4	4.1691	5.77	4.4066	4.7698
200	7	6.9581	8.0149	7.2237	7.5069
300	10	9.7471	9.7137	9.8642	10.0262
600	18	18.1141	13.4928	17.2111	17.0504

Tabla A.1.6. Valores de velocidad (rpm) y esfuerzo de corte experimental (en grados de lectura de dial) y calculado con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido. Fluido evaluado: Poli(dadmac) A.

Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	2.6425	1.091	1.1715	1.3785
6	2	2.8166	1.7036	1.62	1.768
100	9	8.2739	10.3998	9.7843	8.8007
200	16	14.0795	16.24	15.9178	14.9352
300	21	19.8851	21.0772	21.2009	20.736
600	36	37.3019	32.9136	34.6691	37.321
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	2.8083	1.1182	1.1572	1.479
6	2	2.9372	1.6831	1.6413	1.8135
100	8	6.9742	8.8487	8.6171	7.3989
200	13	11.2689	13.3186	13.2052	12.0656
300	17	15.5636	16.9175	16.9632	16.4163
600	27	28.4477	25.4632	26.0463	28.6945
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.6582	1.0933	1.2841	1.2001
6	2	1.7616	1.5691	1.4519	1.4553
100	5	5.0015	6.7994	5.5521	5.6306
200	9	8.4482	9.7582	9.069	9.0773
300	12	11.8949	12.0545	12.2325	12.2774
600	22	22.235	17.3	20.6557	21.2739
Velocidad de corte en rpm	Esfuerzo de corte en grados de lectura de dial. (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
3	1	1.8	1.0997	1.2803	1.2386
6	2	1.8988	1.5734	1.4581	1.4915
100	5	4.9926	6.7344	5.5932	5.5762
200	9	8.2839	9.6354	9.0128	8.9213
300	12	11.5752	11.8815	12.0403	12.0187
600	21	21.4491	16.9999	19.9637	20.7037

Tabla A.2.1. Valores de velocidad (1/s) y esfuerzo de corte experimental (dina/cm²) y calculado con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido. Fluido evaluado: Testigo.

Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	18.123637	5.64144	5.466678	7.967512
10.2204	10.22	19.072053	8.970094	9.205665	10.195983
170.34	56.21	48.8005	58.912168	60.152876	50.289554
340.68	91.98	80.42629	93.668344	94.236065	85.194942
511.02	127.75	112.05208	122.856664	122.476991	118.181525
1022.04	194.18	206.92945	195.338437	191.63011	212.439563
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	14.48685	5.679254	5.655748	7.504035
10.2204	10.22	15.246196	8.704374	8.732479	9.363564
170.34	45.99	39.037334	49.248136	49.382018	41.40122
340.68	71.54	64.347164	75.479299	75.527333	68.649784
511.02	97.09	89.656994	96.894287	96.831945	94.205405
1022.04	158.41	165.586484	148.502221	148.071448	166.726014
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	15.081654	5.656259	5.822845	7.52703
10.2204	10.22	15.870638	8.726858	8.539832	9.442769
170.34	45.99	40.589752	50.727481	49.62832	42.765079
340.68	76.65	66.886834	78.26476	77.735875	71.25384
511.02	102.2	93.183916	100.862202	101.13201	98.018487
1022.04	163.52	172.075162	155.615852	158.663967	174.089524
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	10.059035	5.623044	6.325158	6.523426
10.2204	10.22	10.640553	8.221479	7.660401	7.96649
170.34	30.66	28.865879	38.41698	34.01727	31.89151
340.68	51.1	48.254241	56.167587	53.897214	51.795471
511.02	71.54	67.642603	70.142926	70.917602	70.324842
1022.04	122.64	125.807689	102.553101	113.949934	122.545976

**Tabla A.2.2. Valores de velocidad (1/s) y esfuerzo de corte experimental (dina/cm²) y calculado con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido.
Fluido evaluado: Testigo s/cf.**

Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	7.602658	5.85095	6.72476	6.284278
10.2204	10.22	7.822388	7.472353	7.100345	6.998145
170.34	15.33	14.708113	20.167126	16.2498	16.838472
340.68	20.44	22.033298	25.755933	23.682295	24.04255
511.02	30.66	29.358483	29.717716	30.095345	30.438226
1022.04	51.1	51.334038	37.953503	46.297111	47.645129
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	7.473375	5.720134	6.86784	6.064037
10.2204	10.22	7.746249	7.500458	7.189259	6.886236
170.34	15.33	16.306521	22.527435	16.644292	18.711287
340.68	25.55	25.413052	29.537844	25.97924	27.657875
511.02	35.77	34.519583	34.611052	34.903344	35.704081
1022.04	61.32	61.839176	45.382421	60.249966	57.638245
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	7.735518	5.809559	6.807542	6.281212
10.2204	10.22	7.979265	7.52192	7.172396	7.0518
170.34	15.33	15.608495	21.464044	16.757223	17.856384
340.68	25.55	23.724708	27.790735	25.152442	25.877551
511.02	30.66	31.840921	32.324327	32.674362	33.039216
1022.04	56.21	56.18956	41.852944	52.49503	52.415825
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	9.583805	5.934243	6.588323	6.968507
10.2204	10.22	9.850547	7.849982	7.442204	7.849982
170.34	20.44	18.218172	24.434487	21.829409	20.306629
340.68	30.66	27.119792	32.323816	31.040184	29.608873
511.02	35.77	38.274922	38.0695	38.344929	37.932041
1022.04	61.32	62.726272	50.358539	55.327503	60.505977

Tabla A.2.3. Valores de velocidad (1/s) y esfuerzo de corte experimental (dina/cm²) y calculado con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido. Fluido evaluado: Comercial.

Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	13.369804	5.586763	5.854527	7.047201
10.2204	10.22	14.235949	8.689044	8.39062	9.002798
170.34	45.99	41.379247	52.184342	50.248674	44.081415
340.68	76.65	70.254835	81.162641	80.190719	74.574829
511.02	107.31	99.130423	105.090216	105.523544	103.377855
1022.04	178.85	185.757187	163.447438	168.89572	185.644767
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	9.803024	5.519311	6.231134	6.362461
10.2204	10.22	10.569013	8.367114	7.755447	8.047228
170.34	35.77	34.561485	45.281754	40.018965	37.755746
340.68	61.32	60.085424	68.643652	65.874543	63.349181
511.02	91.98	85.609363	87.556784	88.627329	87.453051
1022.04	158.41	162.18118	132.729695	147.912527	156.116632
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	10.065678	5.552015	6.226535	6.385967
10.2204	10.22	10.801518	8.376823	7.789684	8.04825
170.34	35.77	33.346838	44.474885	39.641847	37.194157
340.68	61.32	58.385838	67.103498	64.551564	62.220893
511.02	86.87	82.913838	85.356929	86.254756	85.767262
1022.04	153.3	156.497838	128.786308	142.20619	152.776736
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	9.334437	5.595961	6.349175	6.3364
10.2204	10.22	9.939972	8.203594	7.614411	7.789684
170.34	30.66	28.911358	38.744531	33.843019	32.173071
340.68	51.1	49.093814	56.796628	54.232941	52.601318
511.02	71.54	69.27627	71.037687	71.897189	71.664173
1022.04	127.75	129.823638	104.135157	117.121711	125.508243

Tabla A.2.4. Valores de velocidad (1/s) y esfuerzo de corte experimental (dina/cm²) y calculado con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido. Fluido evaluado: Dadmac.

Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	56.21	59.317902	51.561944	57.858997	52.971282
10.2204	61.32	60.030747	59.43441	58.680685	55.931505
170.34	81.76	82.366557	105.808171	83.433525	91.969269
340.68	107.31	106.128057	121.963436	108.216514	115.526369
511.02	132.86	129.889557	132.534493	131.893699	135.421643
1022.04	199.29	201.174057	152.770604	198.551605	186.138393
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	20.44	25.787615	19.189072	22.056804	20.658197
10.2204	25.55	26.440673	24.34915	23.15852	22.885646
170.34	51.1	46.896514	64.019613	50.99269	53.23598
340.68	71.54	68.65796	81.235714	74.295823	75.248838
511.02	91.98	90.419406	93.379629	94.660195	94.715894
1022.04	153.3	155.703744	118.491191	146.791904	146.882351
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	30.66	36.995378	28.740684	32.283958	30.878197
10.2204	35.77	37.594781	34.704054	33.410713	33.228797
170.34	61.32	56.373009	74.597313	61.052747	63.189238
340.68	81.76	76.350043	90.074992	83.046698	83.679827
511.02	97.09	96.327077	100.577575	101.607751	101.351229
1022.04	153.3	156.258179	121.445282	147.09135	147.457737
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	25.55	29.638	18.862543	27.360984	25.153975
10.2204	30.66	30.142868	28.838285	28.051856	27.091687
170.34	45.99	45.952186	61.053769	47.59454	51.843505
340.68	66.43	62.770729	73.44603	65.716644	68.804106
511.02	81.76	79.589272	81.830518	82.275088	83.443234
1022.04	127.75	130.044901	98.439551	126.576744	121.67421

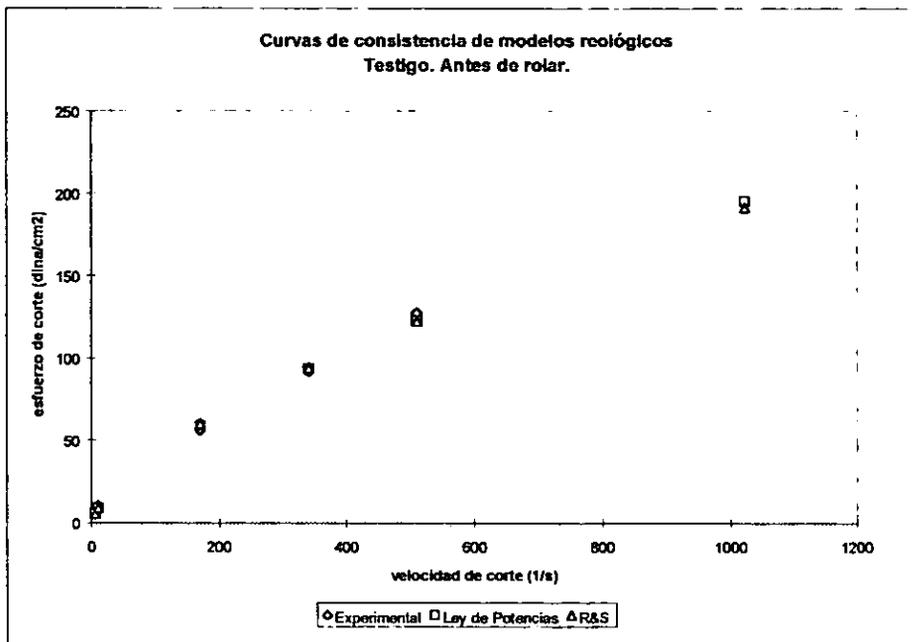
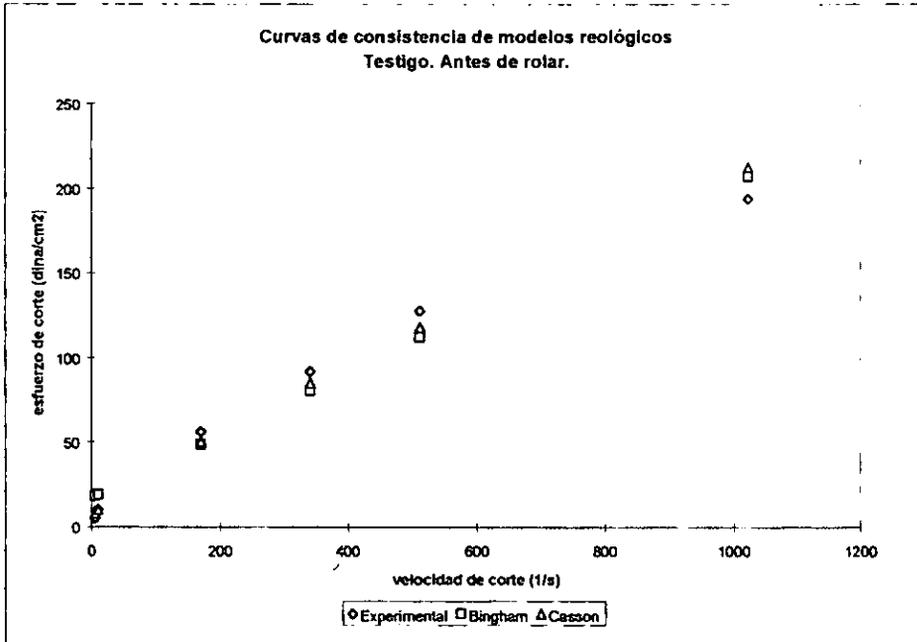
Tabla A.2.5. Valores de velocidad (1/s) y esfuerzo de corte experimental (dina/cm²) y calculado con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido. Fluido evaluado: Poli(dadmac) B.

Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	8.344119	5.527487	6.629203	5.980744
10.2204	10.22	8.925637	8.035475	7.419209	7.355845
170.34	25.55	27.156584	36.681624	28.808647	30.45049
340.68	51.1	46.551078	53.32285	48.750422	49.808703
511.02	66.43	65.945572	66.366636	67.398345	67.87613
1022.04	122.64	124.129054	96.475778	119.225498	118.917876
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	8.603196	5.655237	7.74165	6.291432
10.2204	10.22	9.078426	8.00226	8.89651	7.518343
170.34	25.55	23.959768	32.752545	33.442906	27.055406
340.68	40.88	39.791059	46.348211	52.439331	42.912247
511.02	56.21	55.62235	56.785386	68.788776	57.54882
1022.04	102.2	103.116223	80.356794	110.295773	98.467656
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	10.913427	5.717068	6.12178	5.655237
10.2204	10.22	11.417784	8.229655	7.850493	6.94449
170.34	30.66	27.22097	36.094996	33.979456	28.520954
340.68	45.99	44.03287	51.956436	50.940568	46.575095
511.02	66.43	60.84477	64.295042	64.685446	63.415611
1022.04	107.31	111.28047	92.548232	97.497267	110.964161
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	7.480018	5.592384	6.711474	5.898984
10.2204	10.22	7.907214	7.768222	7.260288	7.003766
170.34	20.44	21.304101	29.4847	22.517726	24.373678
340.68	35.77	35.555891	40.956139	36.913107	38.360259
511.02	51.1	49.807681	49.637007	50.406062	51.233882
1022.04	91.98	92.563051	68.948208	87.948721	87.127544

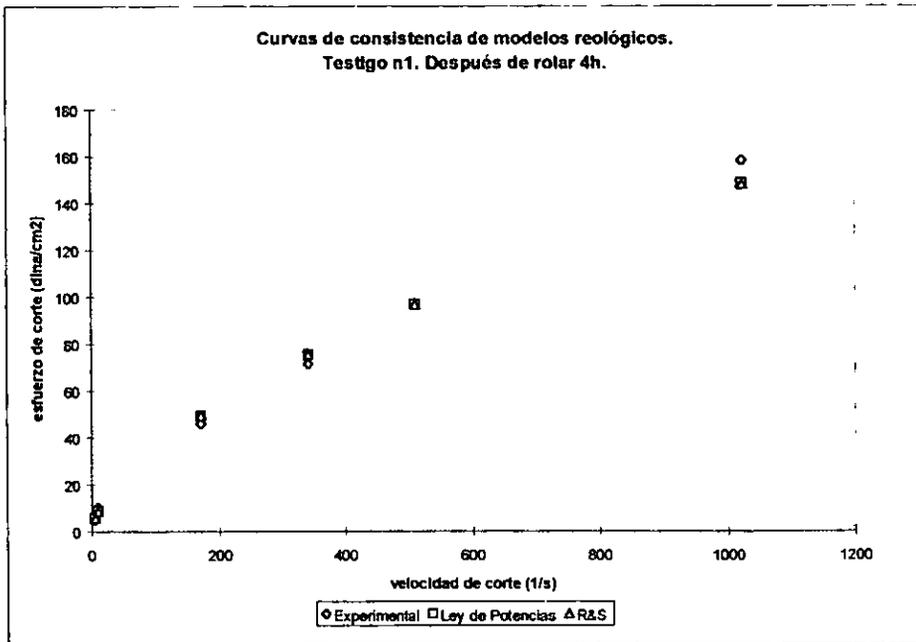
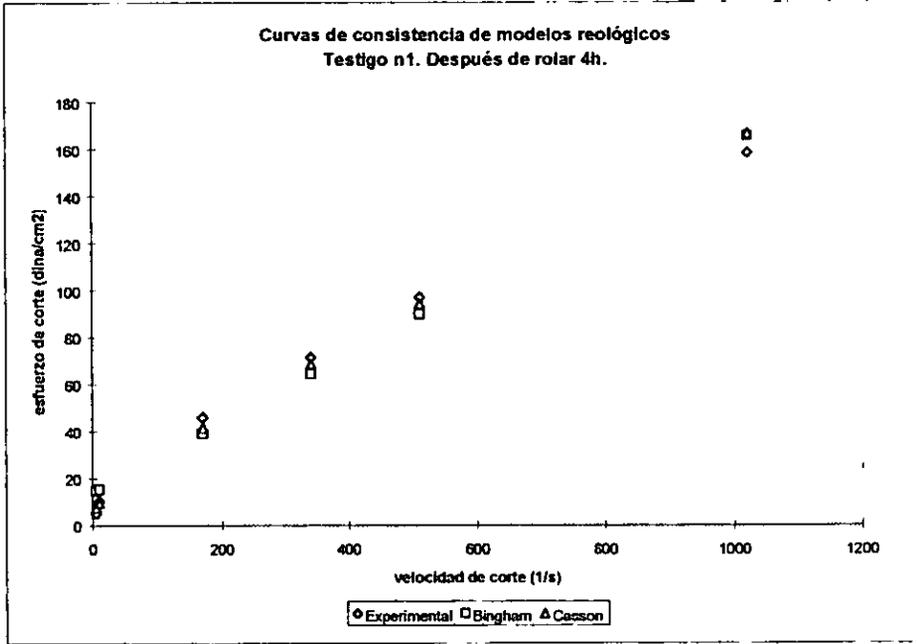
**Tabla A.2.6. Valores de velocidad (1/s) y esfuerzo de corte experimental (dina/cm²) y calculado con cada modelo para cada prueba a la que fue sometido el fluido.
Fluido evaluado: Poli(dadmac) A.**

Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Antes de rolar.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	13.503175	5.57501	5.986365	7.044135
10.2204	10.22	14.392826	8.705396	8.2782	9.03448
170.34	45.99	42.279629	53.142978	49.997773	44.971577
340.68	81.76	71.946245	82.9864	81.339958	76.318872
511.02	107.31	101.612861	107.704492	108.336599	105.96096
1022.04	183.96	190.612709	168.188496	177.159101	190.71031
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n1.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	14.350413	5.714002	5.913292	7.55769
10.2204	10.22	15.009092	8.600641	8.387043	9.266985
170.34	40.88	35.638162	45.216857	44.033381	37.808379
340.68	66.43	57.584079	68.058046	67.478572	61.655216
511.02	86.87	79.529996	86.448425	86.681952	83.887293
1022.04	137.97	145.367747	130.116952	133.096593	146.628895
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 4h n2.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	8.473402	5.586763	6.561751	6.132511
10.2204	10.22	9.001776	8.018101	7.419209	7.436583
170.34	25.55	25.557665	34.744934	28.371231	28.772366
340.68	45.99	43.170302	49.864402	46.34259	46.385003
511.02	61.32	60.782939	61.598495	62.508075	62.737514
1022.04	112.42	113.62085	88.403	105.550627	108.709629
Velocidad de corte en 1/s	Esfuerzo de corte en dina/cm ² . (Valores experimentales y calculados con cada modelo). Después de rolar 18 h.				
	Experimental	Bingham	Ley de Potencias	R&S	Casson
5.1102	5.11	9.198	5.619467	6.542333	6.329246
10.2204	10.22	9.702868	8.040074	7.450891	7.621565
170.34	25.55	25.512186	34.412784	28.581252	28.494382
340.68	45.99	42.330729	49.236894	46.055408	45.587843
511.02	61.32	59.149272	60.714465	61.525933	61.415557
1022.04	107.31	109.604901	86.869489	102.014507	105.795907

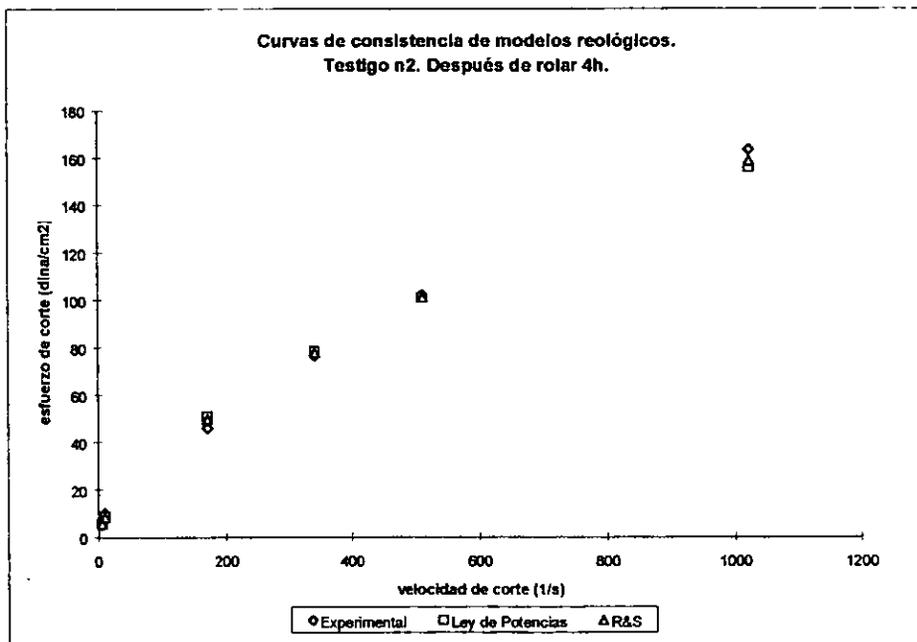
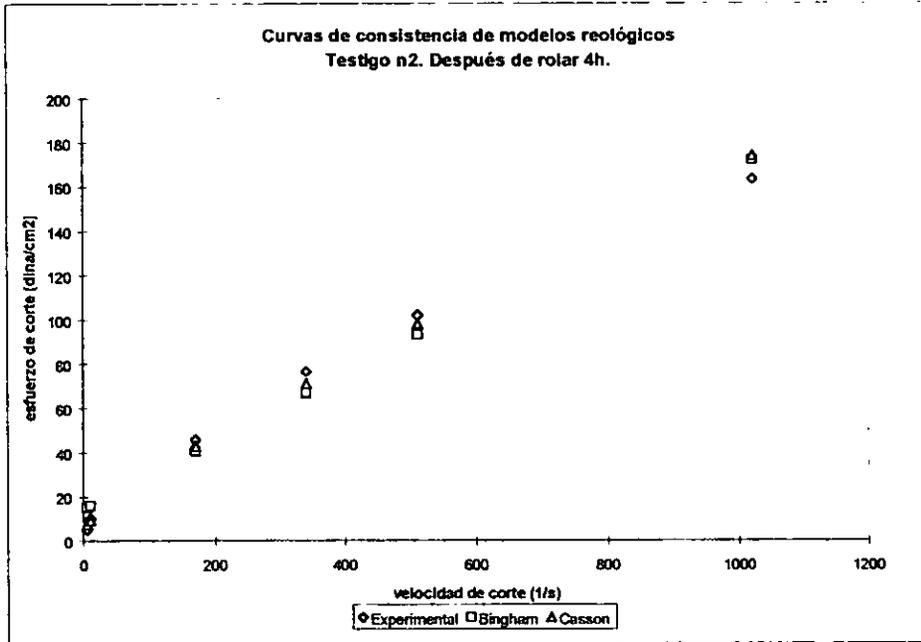
**Gráfica A.I. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Testigo.**



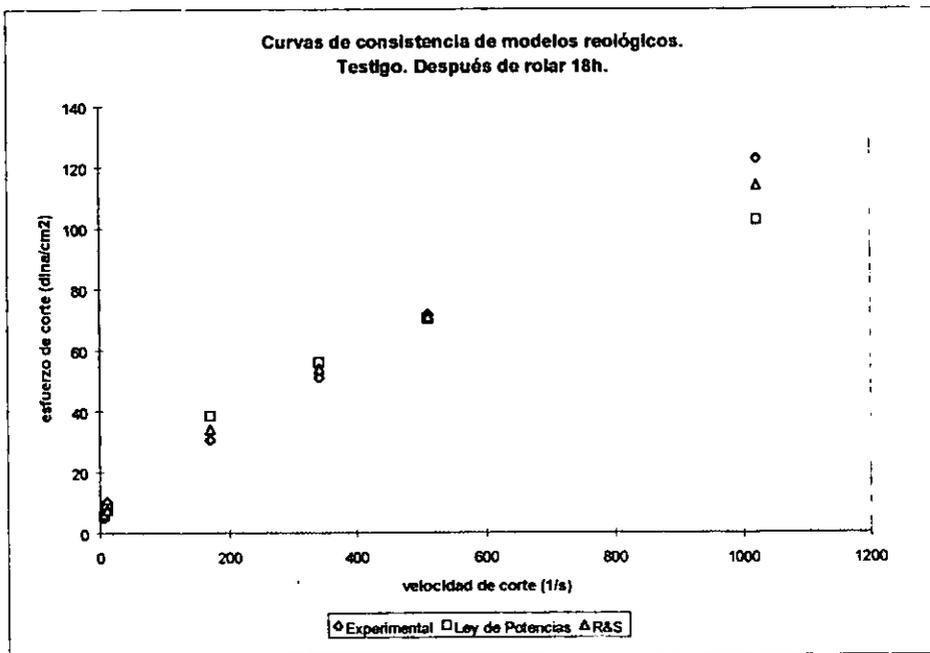
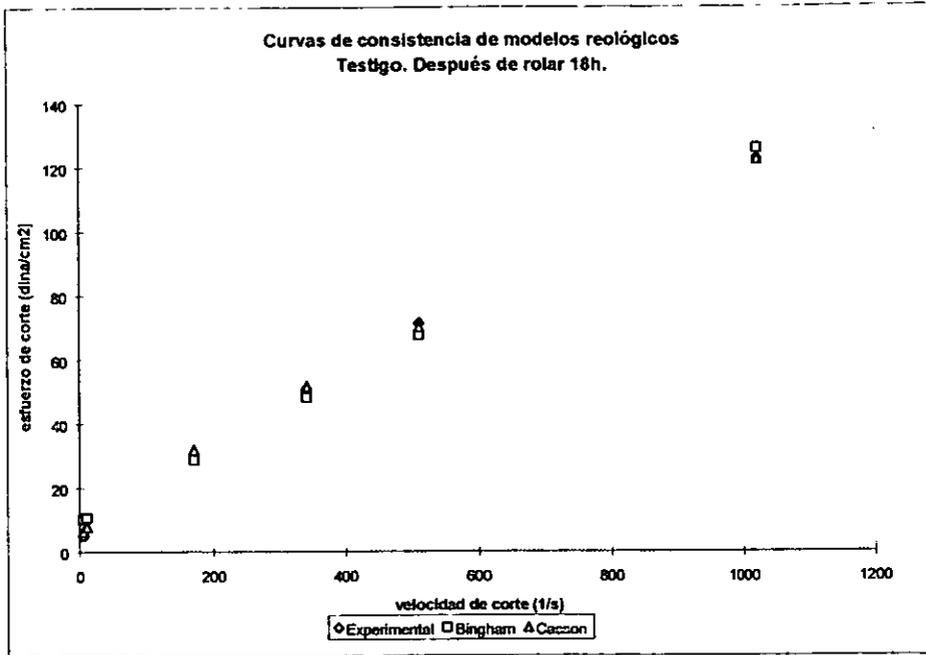
Gráfica A.I. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Testigo.
(Continuación)



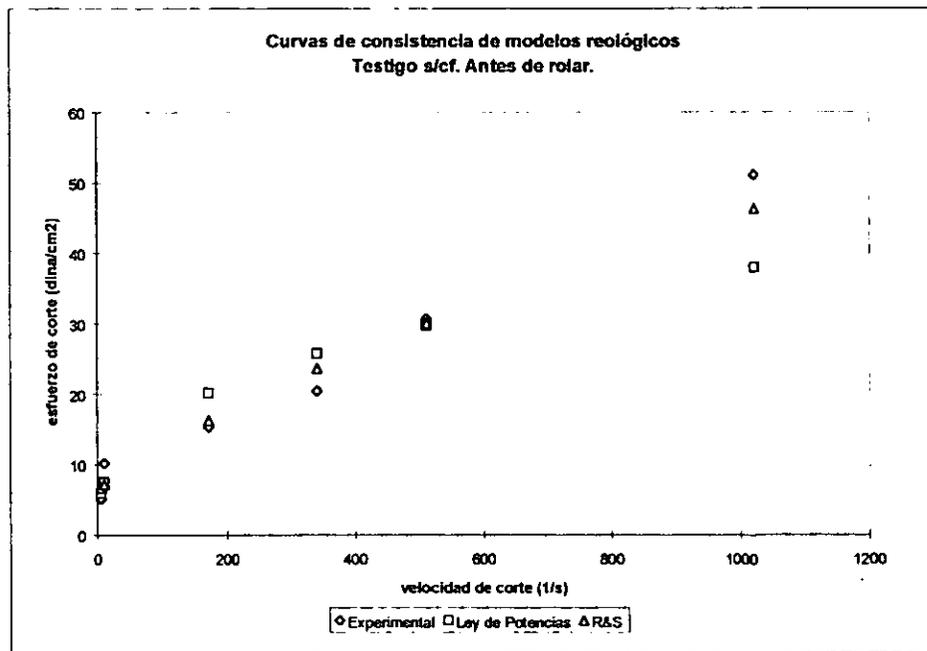
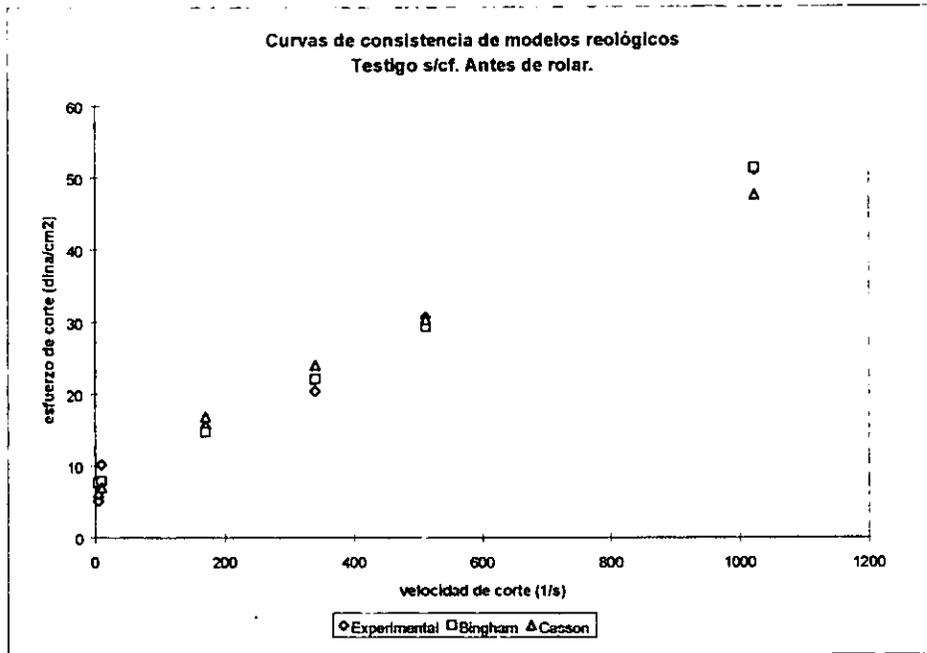
Gráfica A.I. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Testigo.
(Continuación)



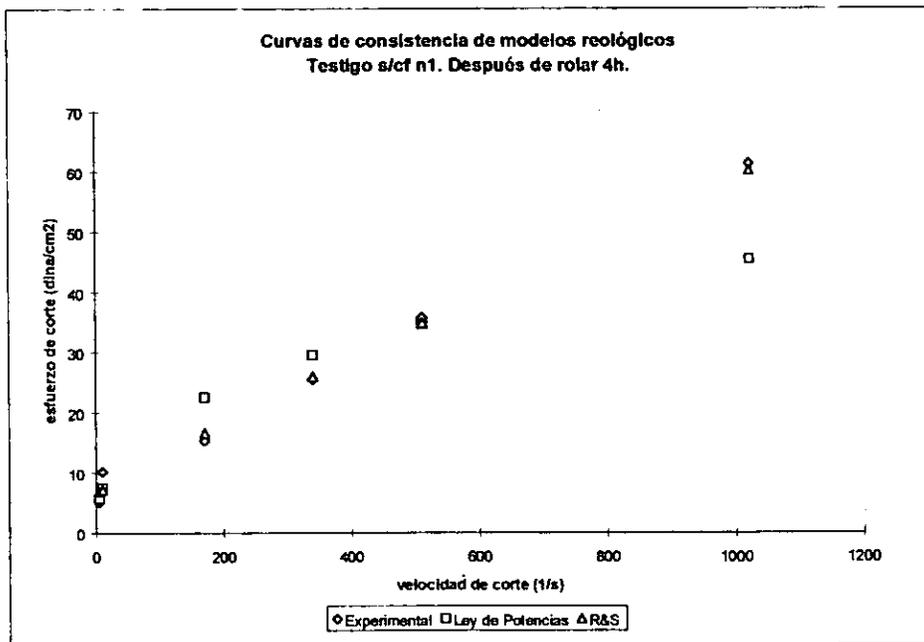
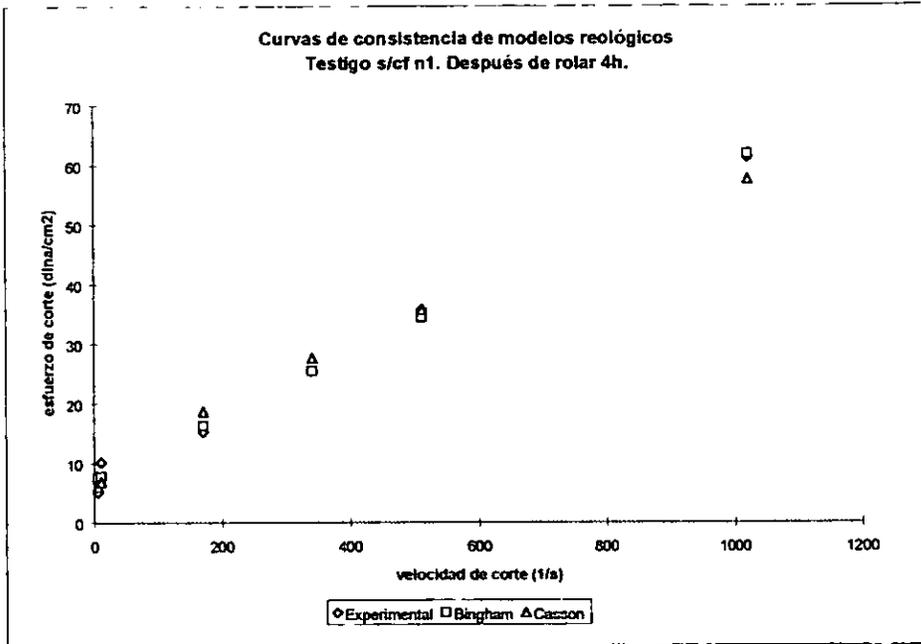
Gráfica A.I. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Testigo.
(Continuación)



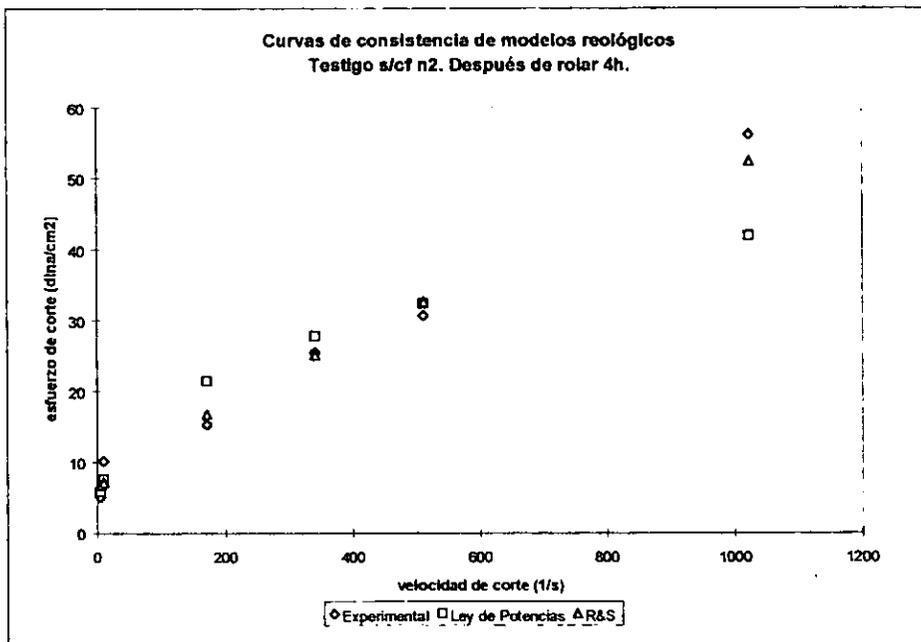
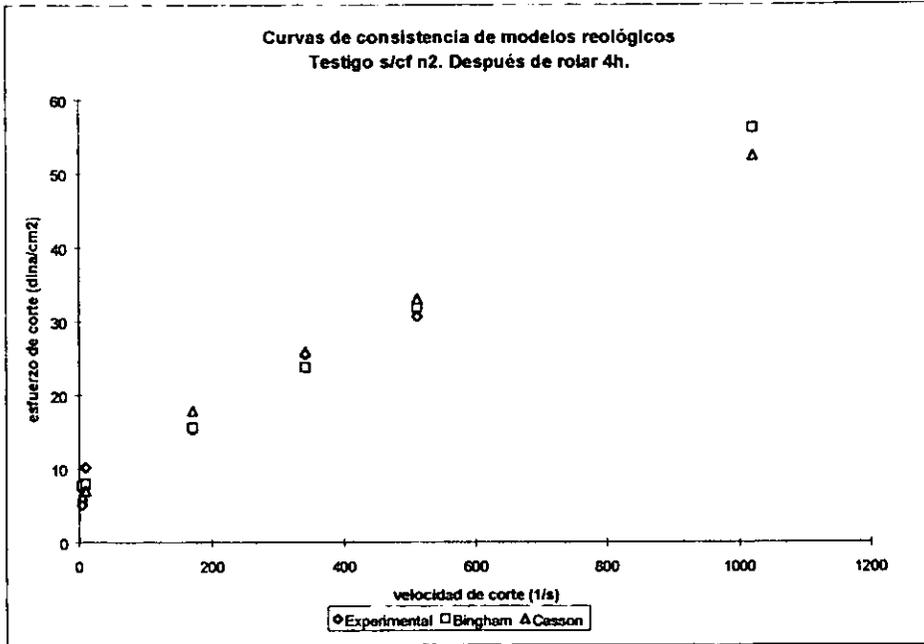
**Gráfica A.II. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Testigo s/cf.**



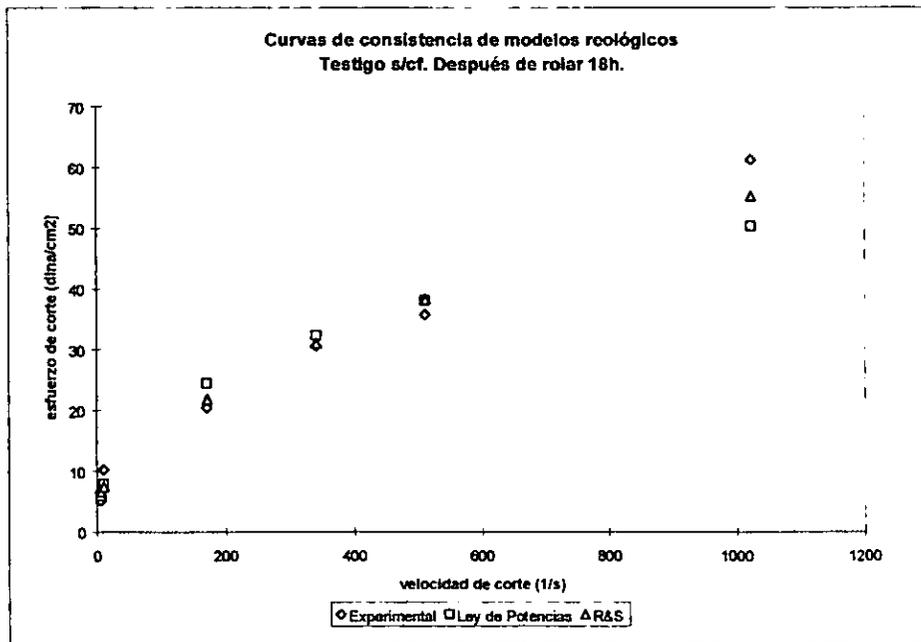
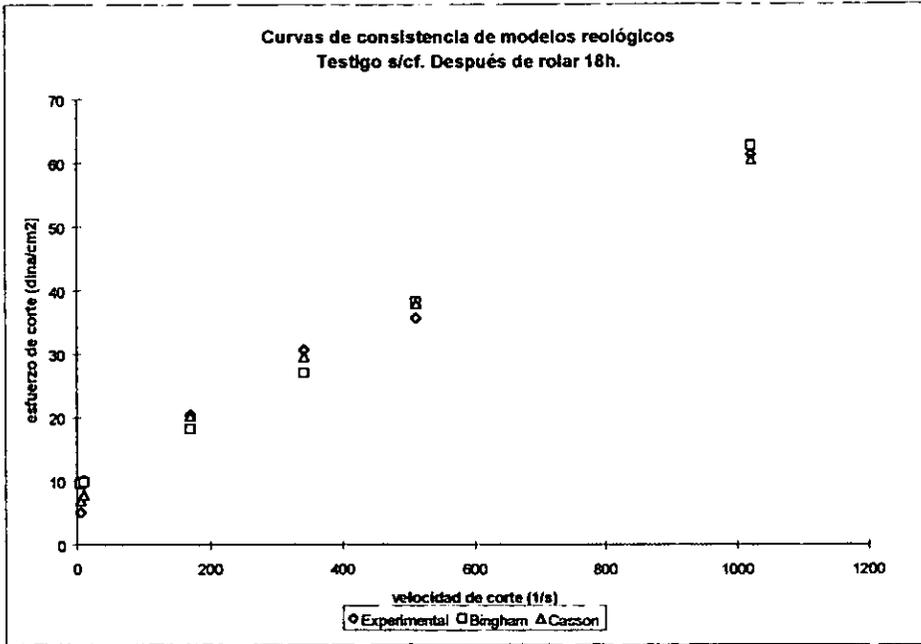
Gráfica A.II. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Testigo s/cf.
(Continuación)



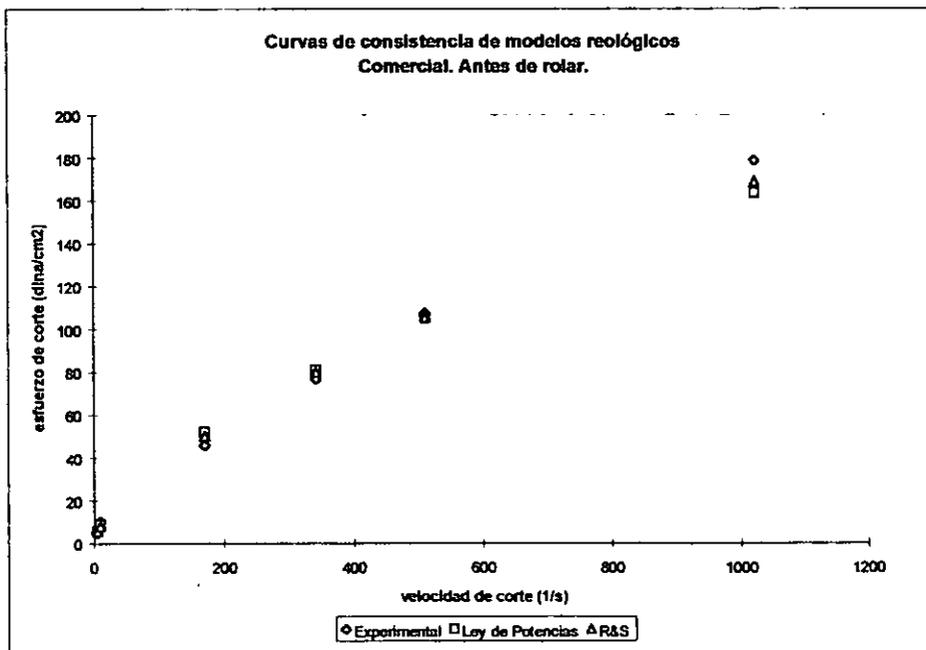
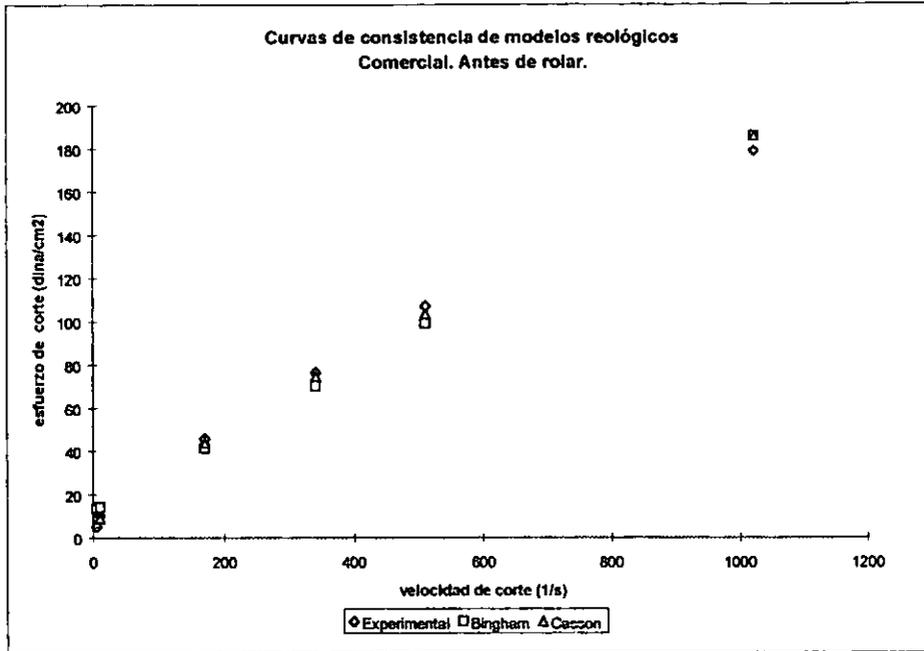
Gráfica A.II. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Testigo s/cf.
(Continuación)



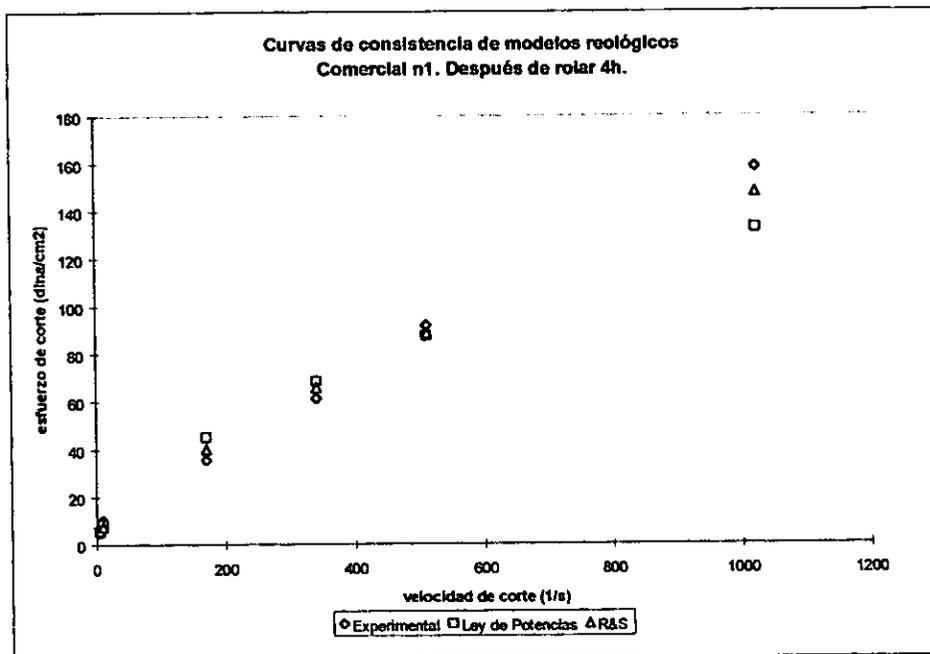
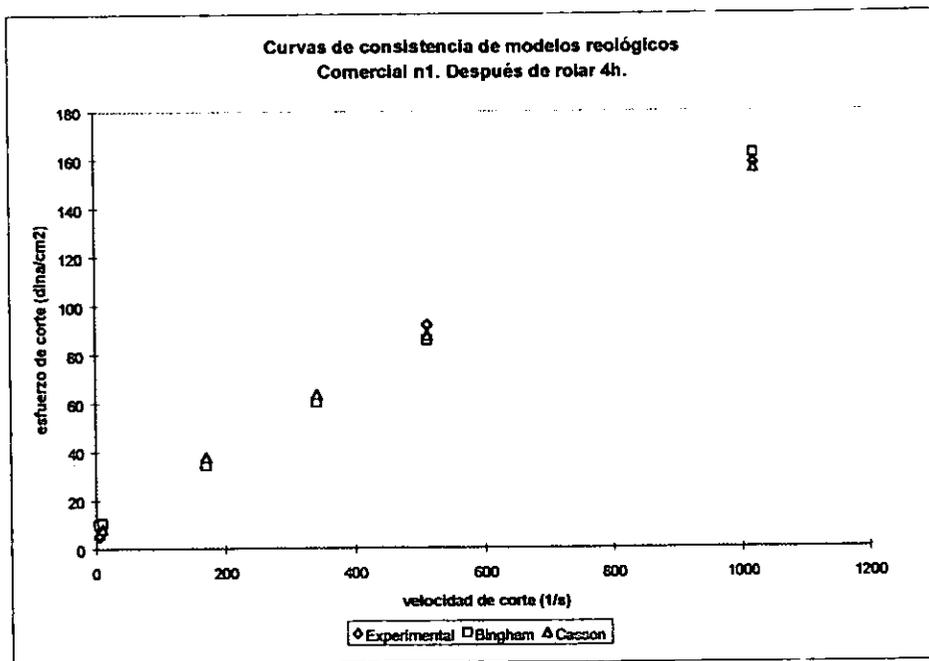
**Gráfica A.II. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Testigo s/cf.
(Continuación)**



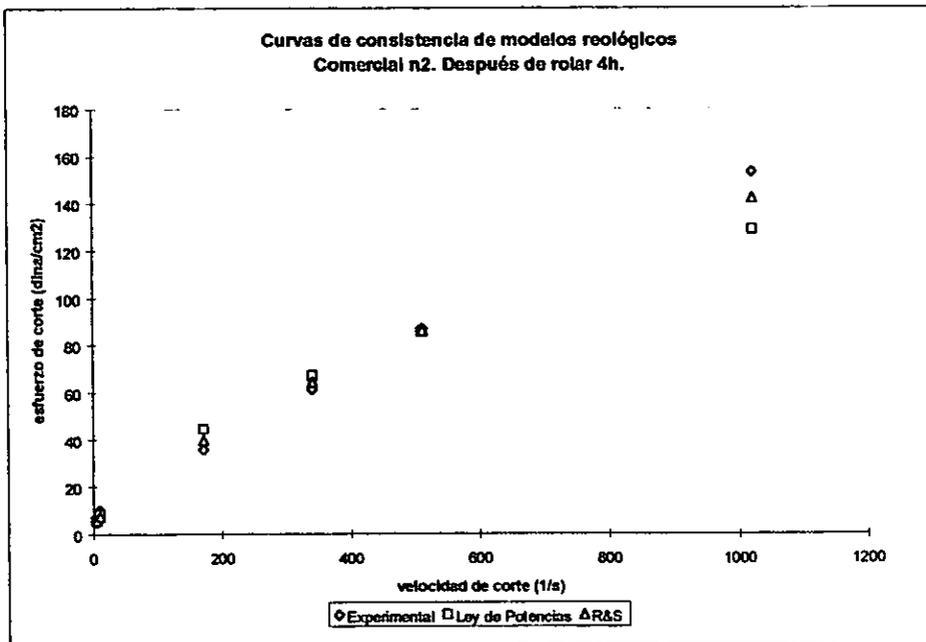
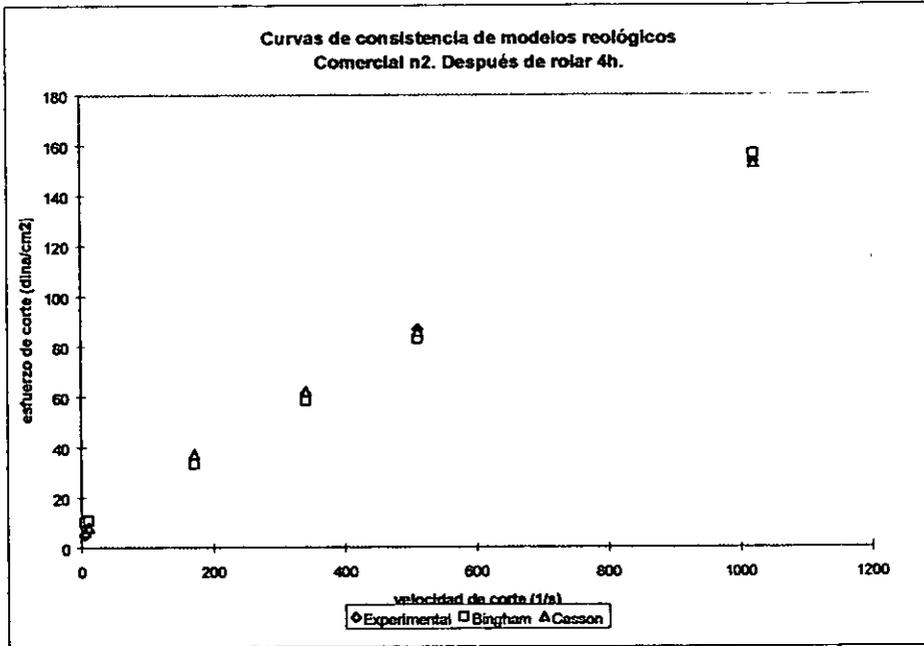
**Gráfica A.III. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Comercial.**



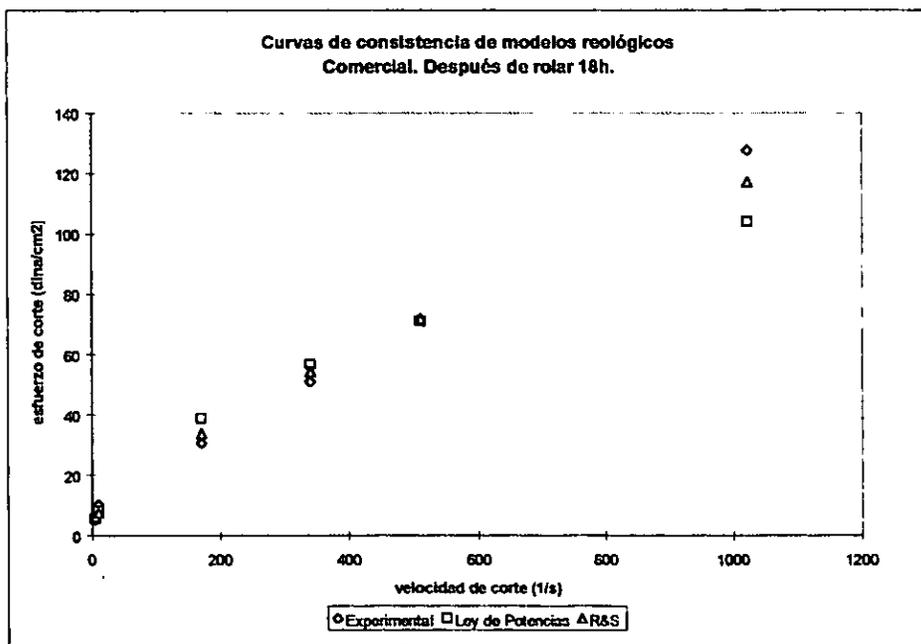
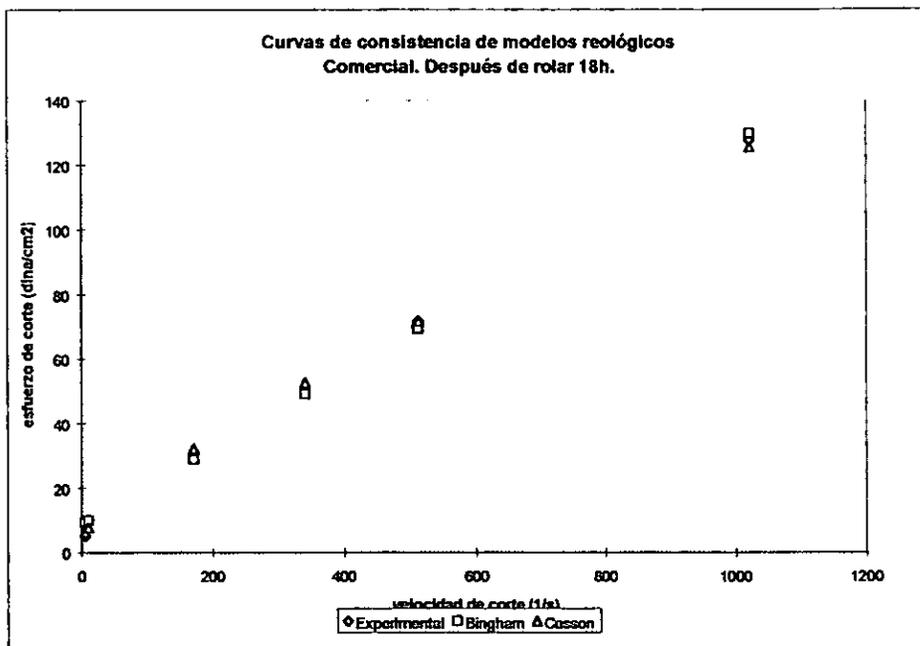
Gráfica A.III. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Comercial.
(continuación)



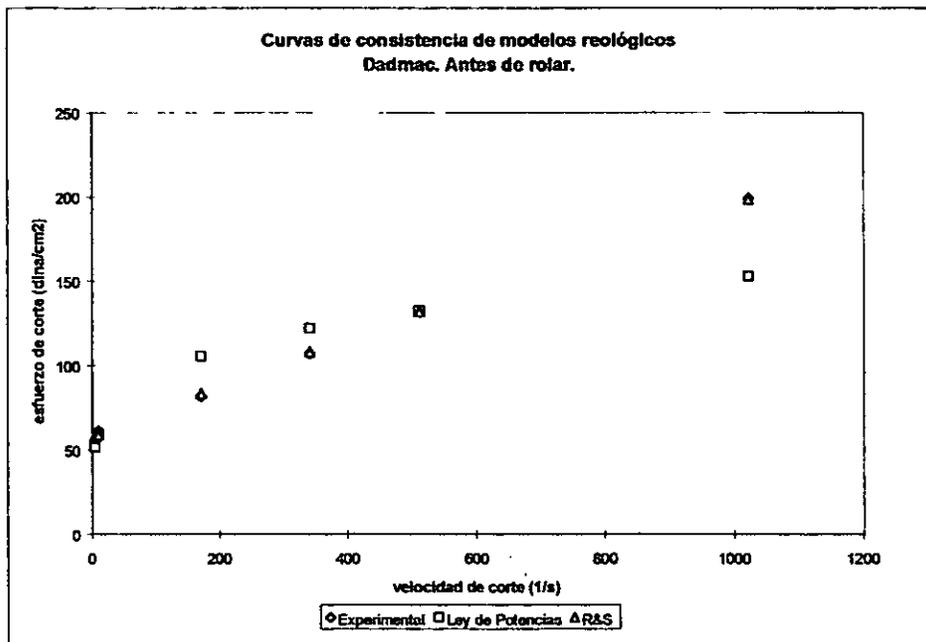
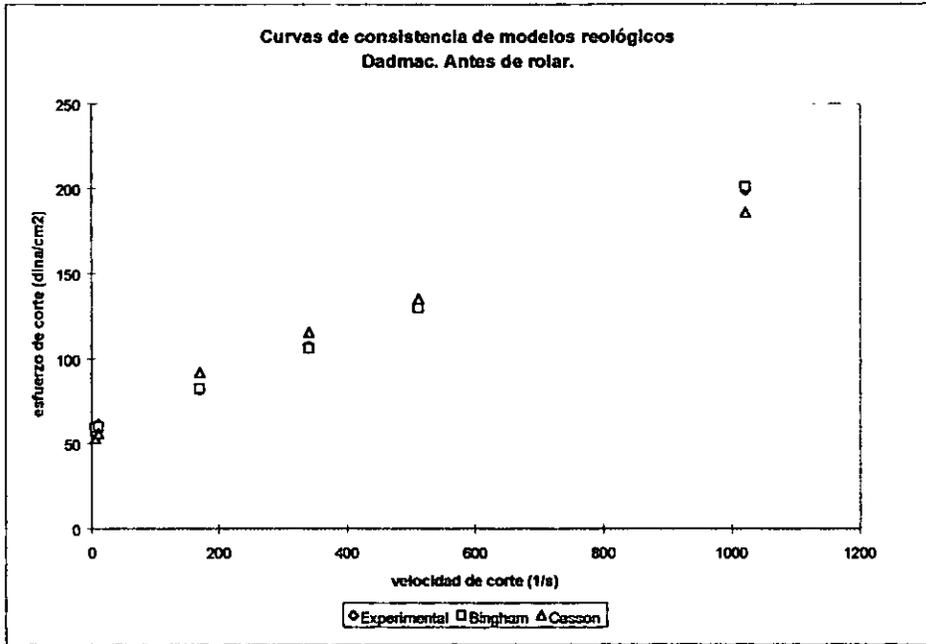
Gráfica A.III. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Comercial.
(continuación)



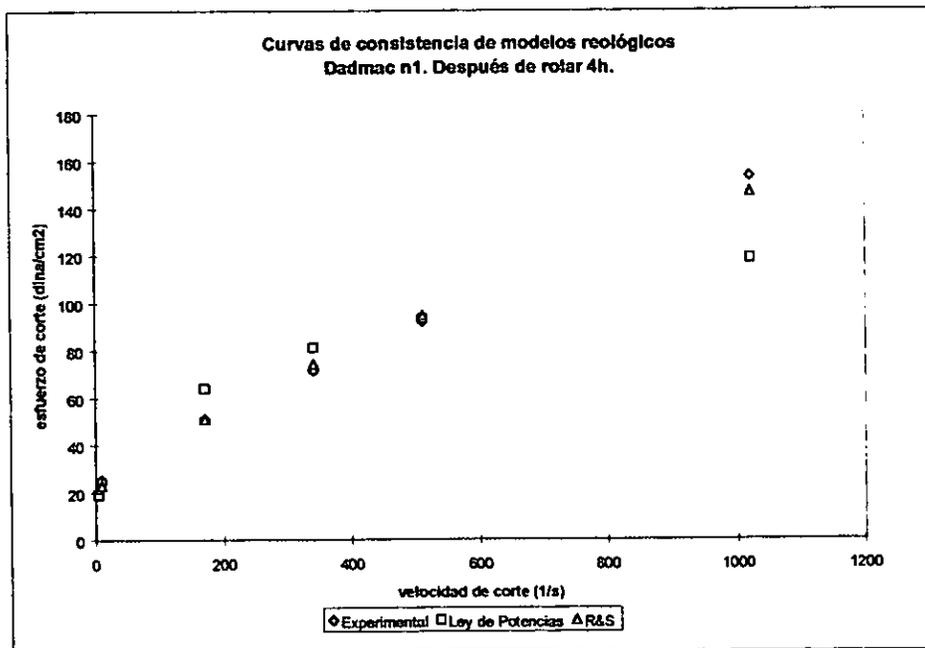
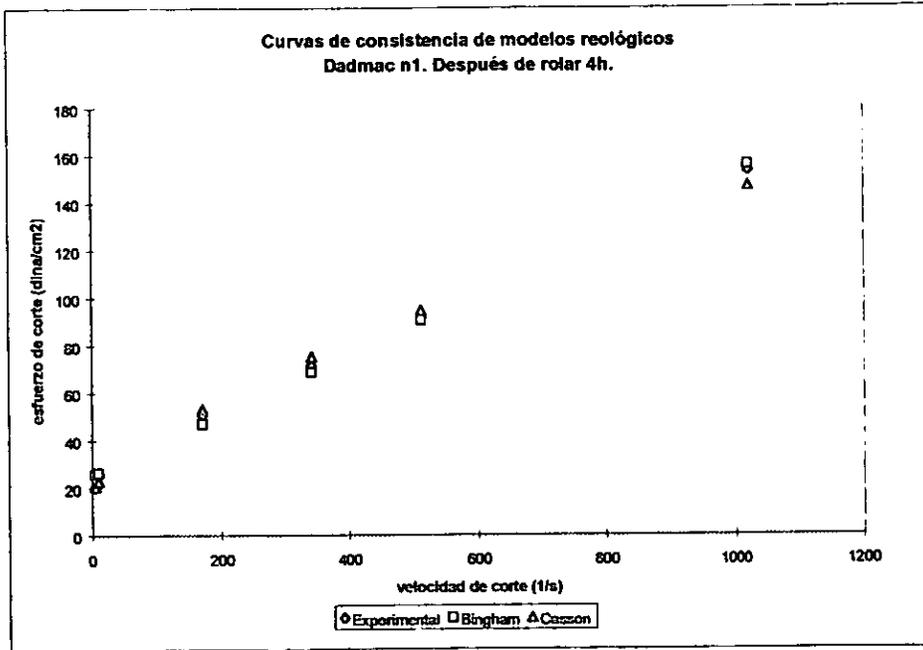
Gráfica A.III. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Comercial.
(continuación)



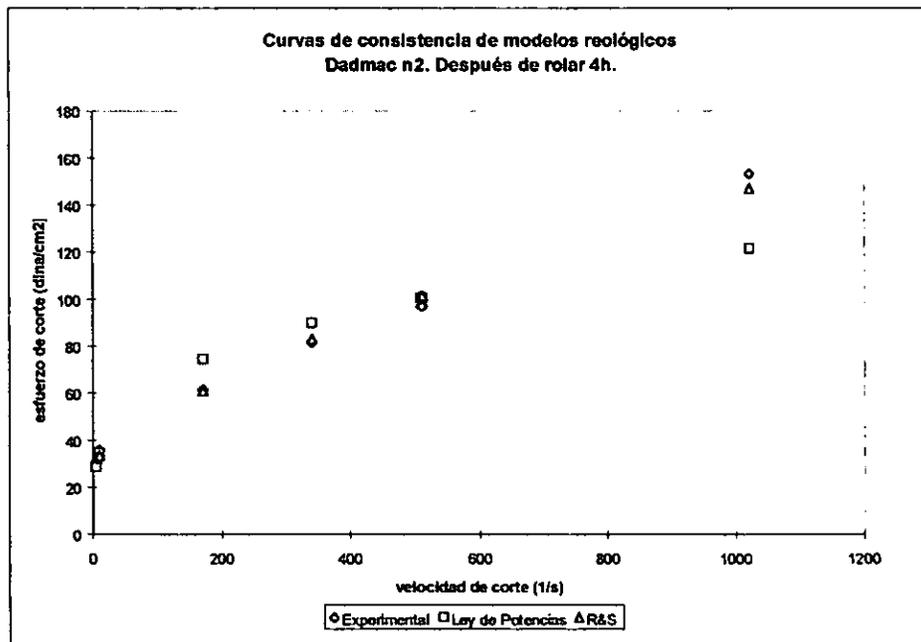
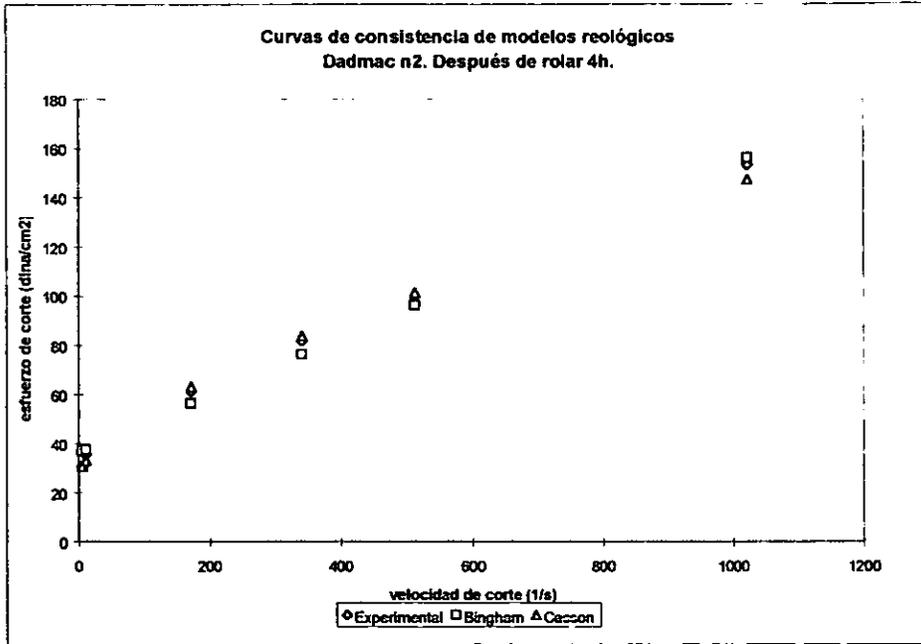
**Gráfica A.IV. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Dadmac.**



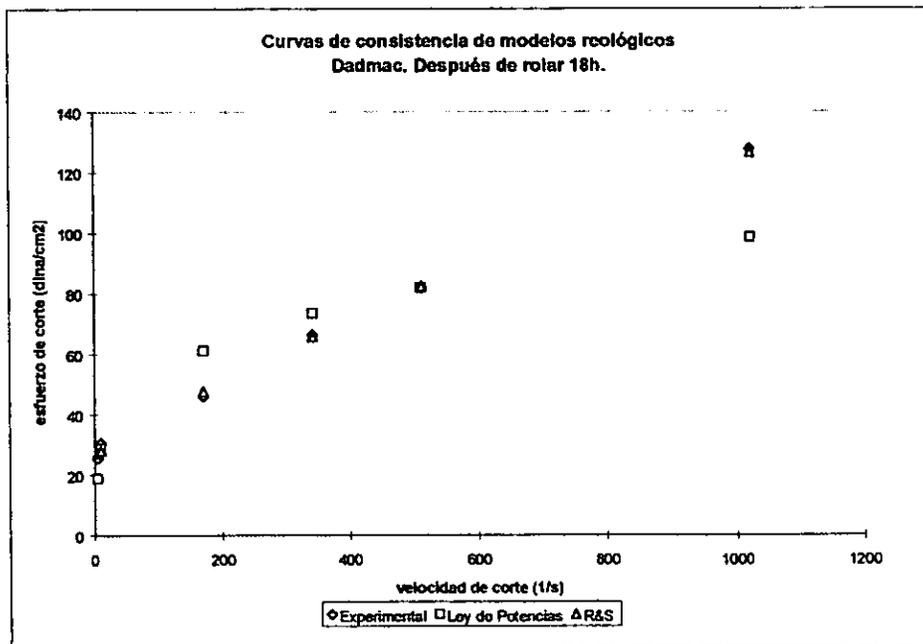
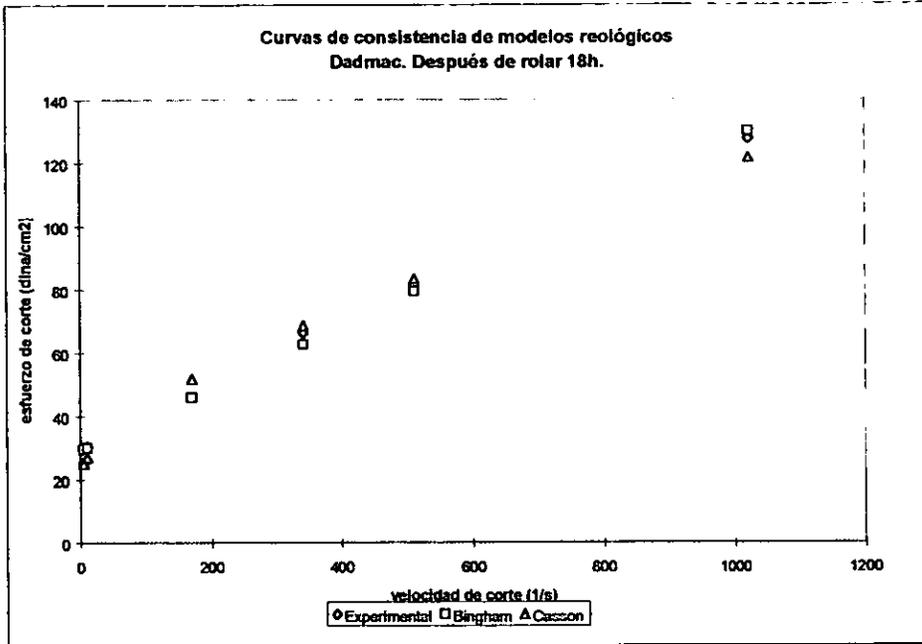
Gráfica A.IV. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Dadmac.
(continuación)



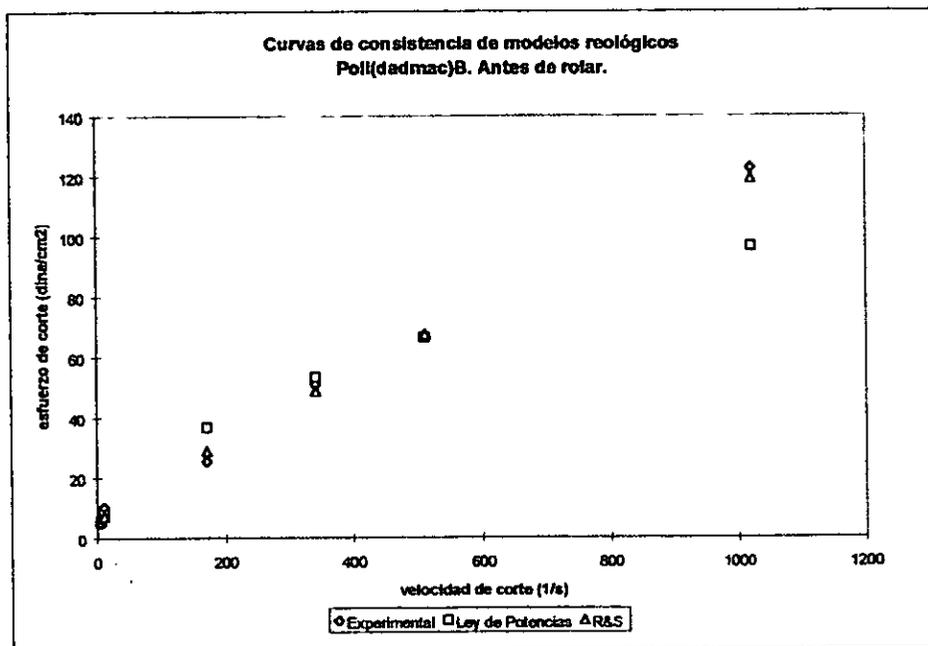
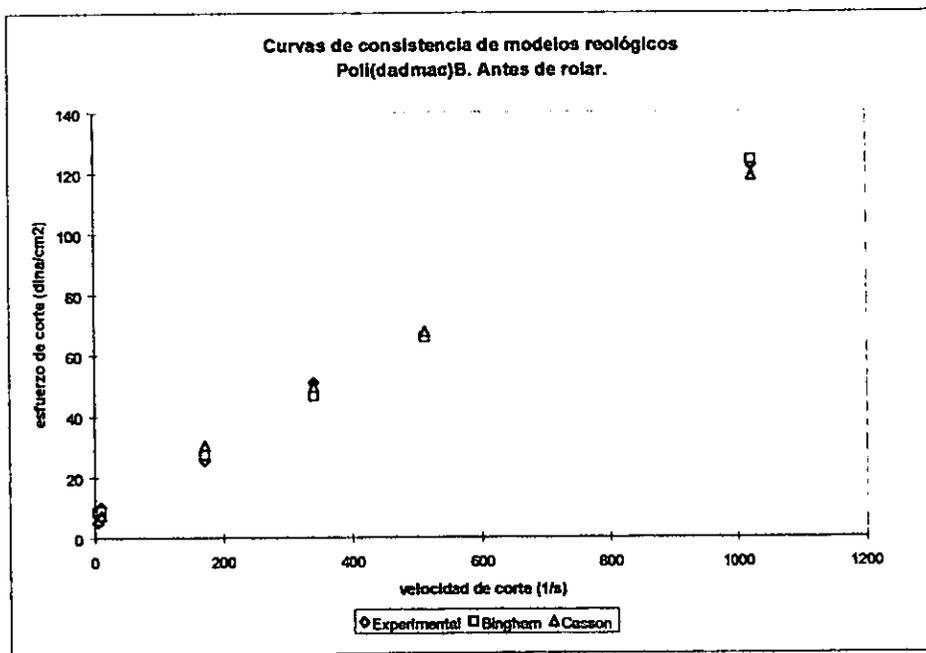
Gráfica A.IV. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Dadmac.
(continuación)



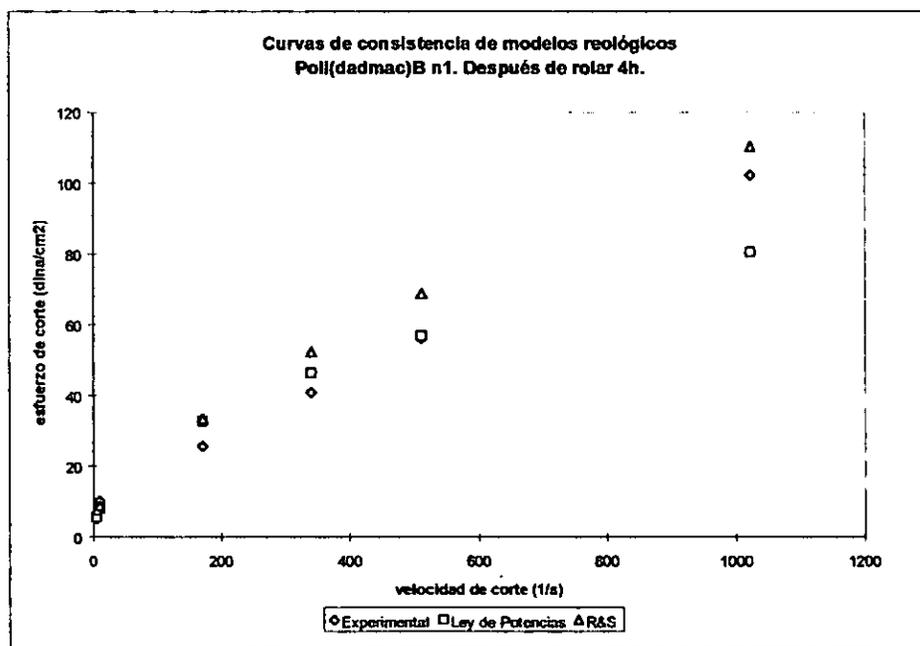
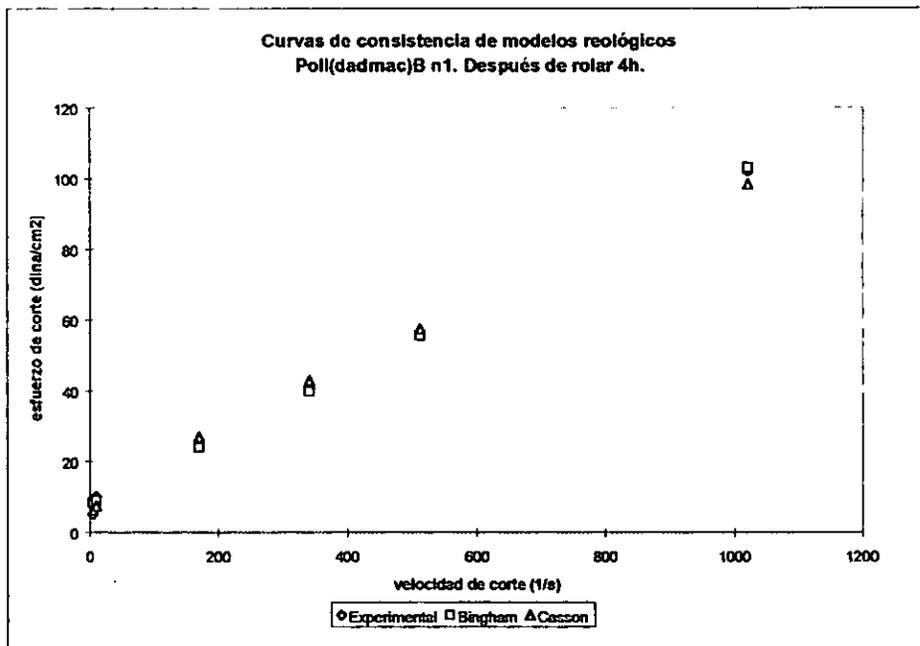
Gráfica A.IV. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Dadmac.
(continuación)



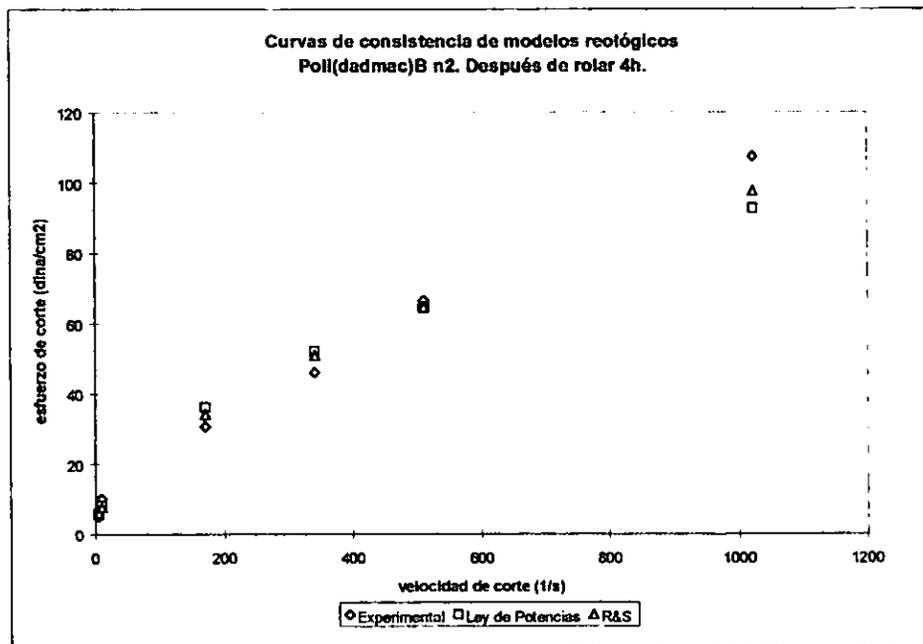
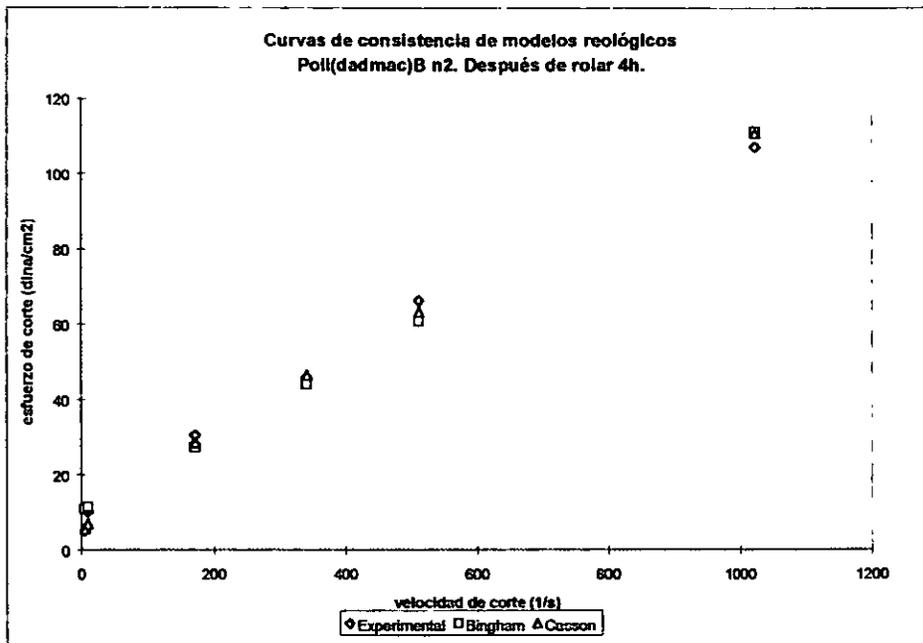
**Gráfica A.V. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Poli(dadmac) B.**



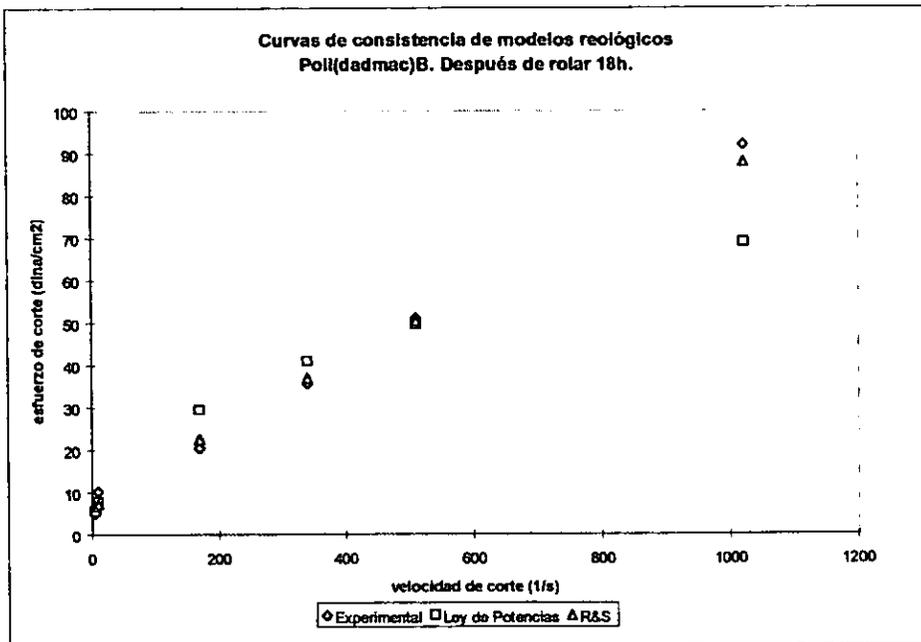
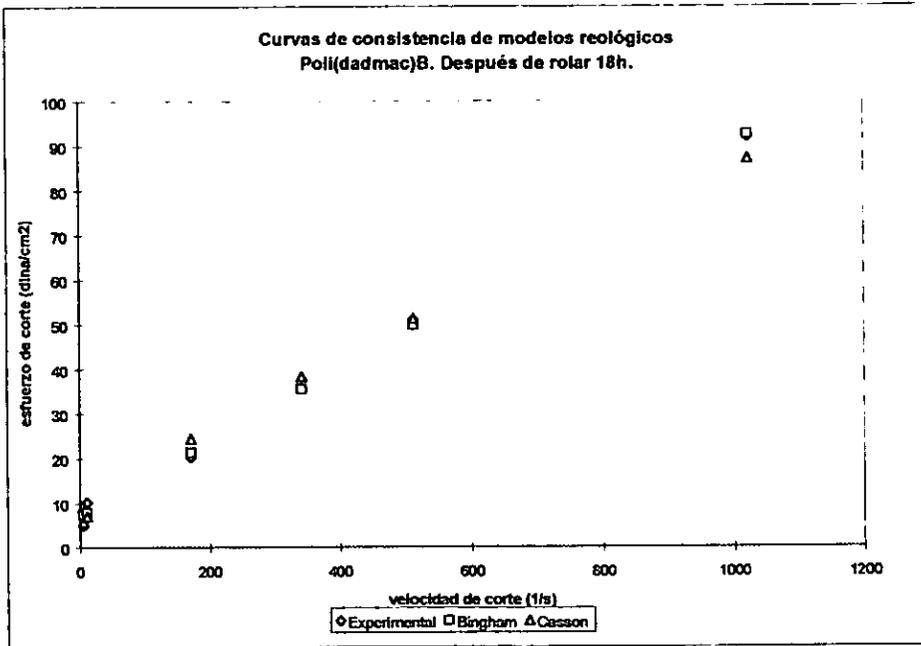
Gráfica A.V. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Poli(dadmac) B.
 (continuación)



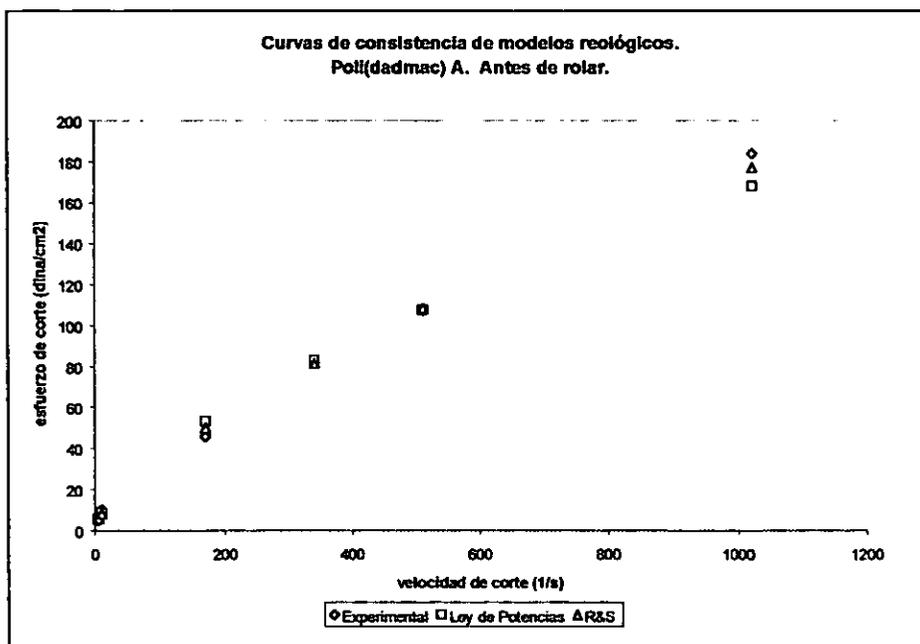
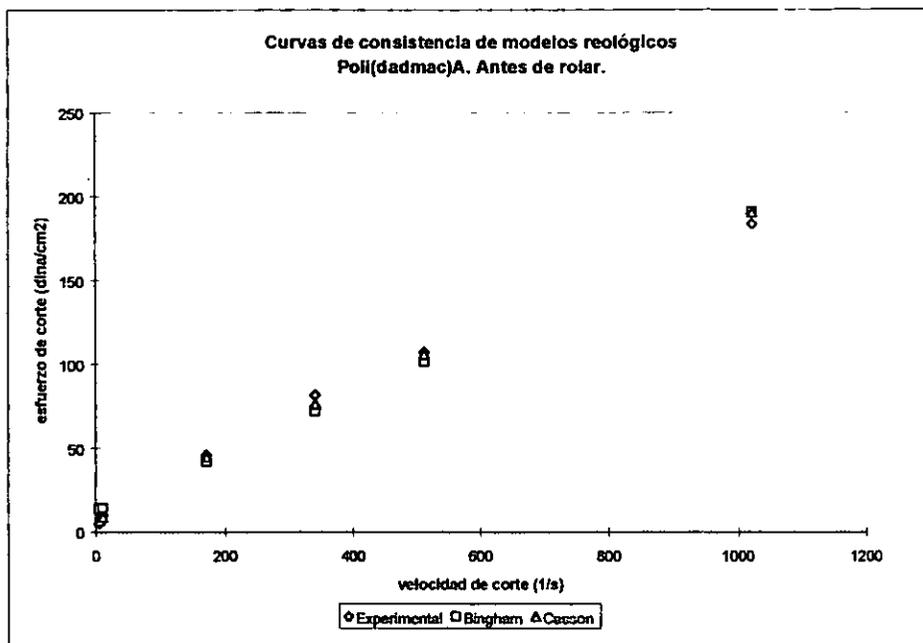
Gráfica A.V. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Poli(dadmac) B.
(continuación)



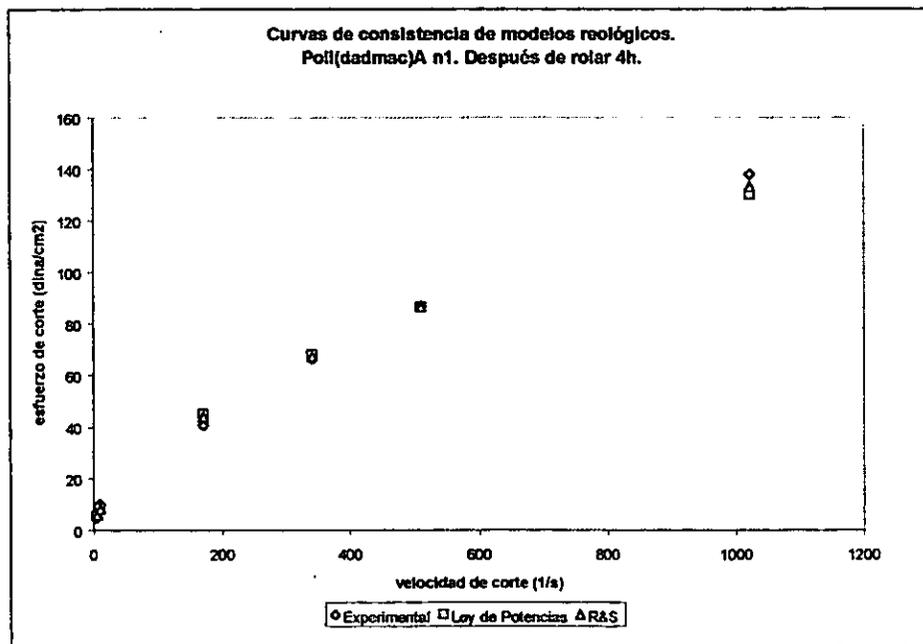
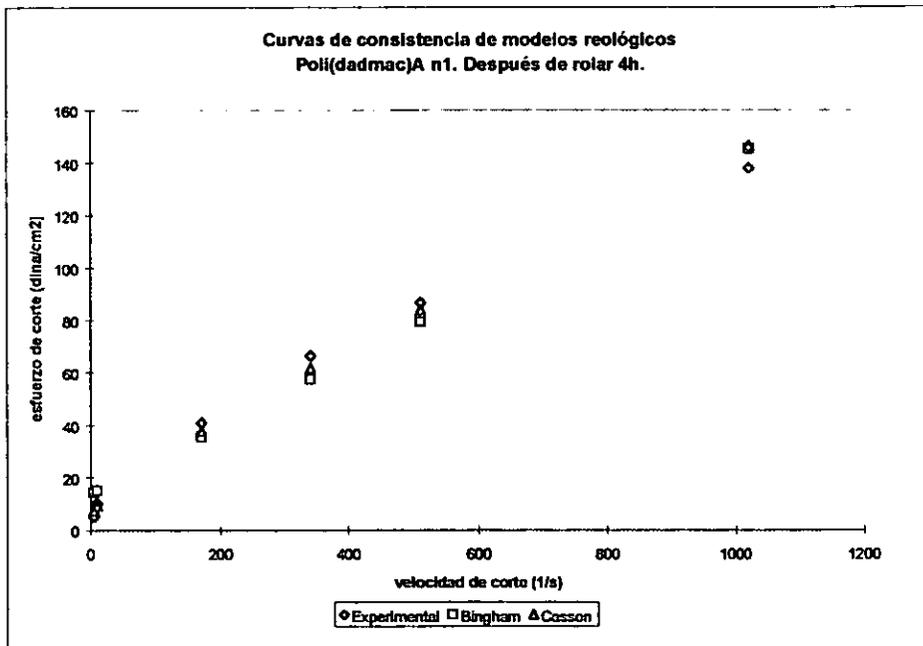
**Gráfica A.V. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Poli(dadmac) B.
(continuación)**



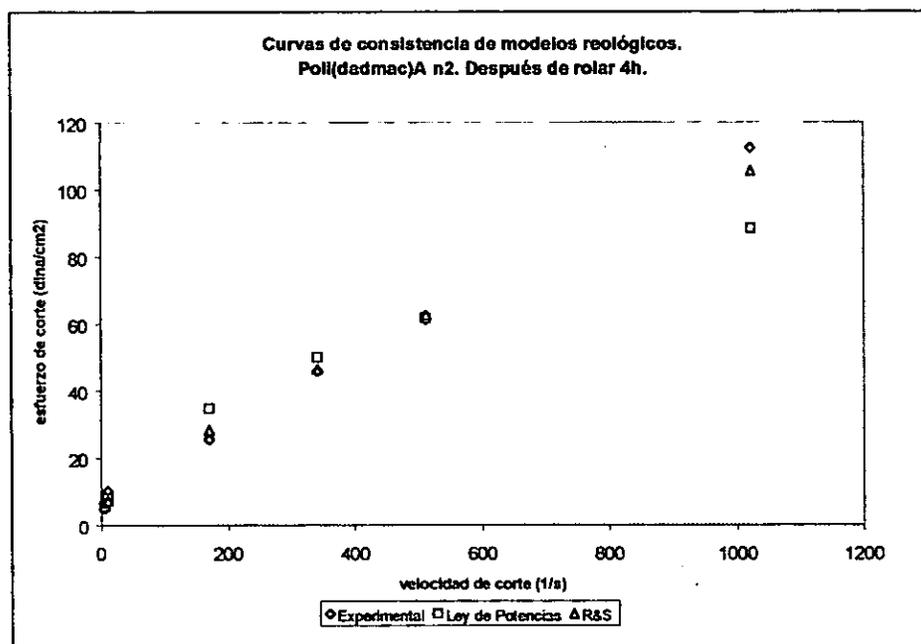
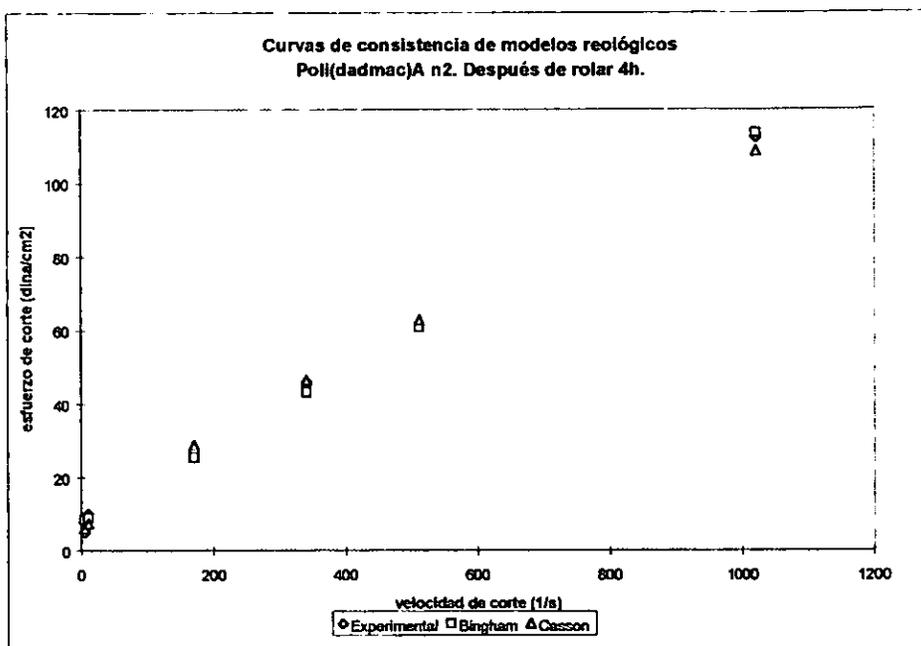
**Gráfica A.VI. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Poli(dadmac) A.**



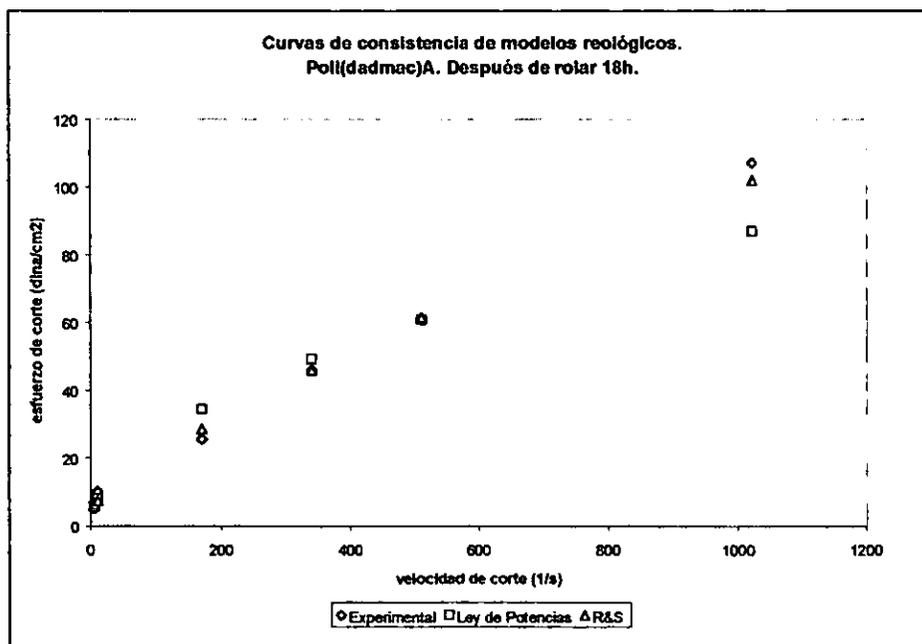
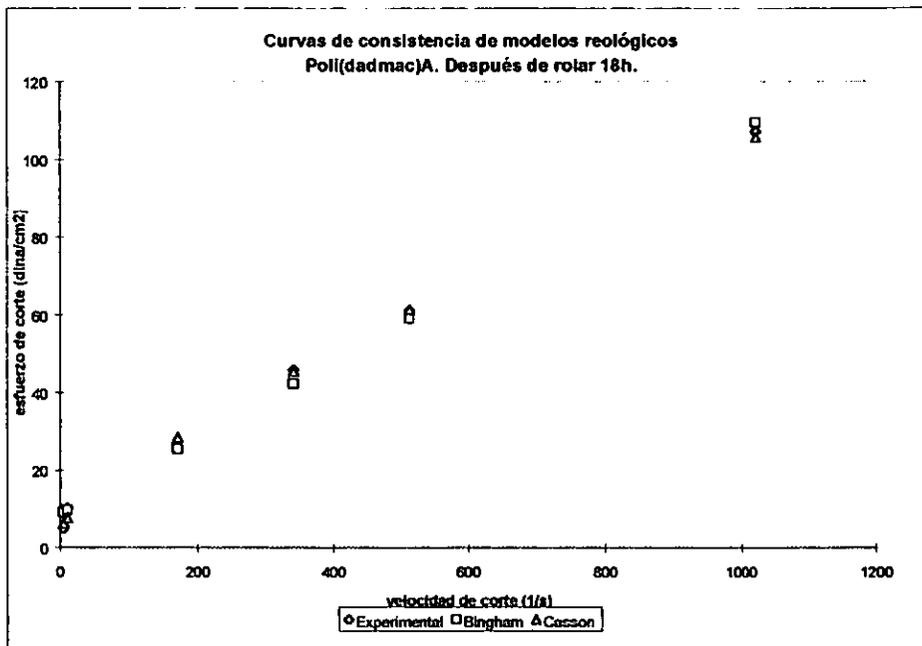
Gráfica A.VI. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Poli(dadmac) A.
(continuación)



Gráfica A.VI. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Poli(dadmac) A.
(continuación)



Gráfica A.VI. Curvas de consistencia de modelos reológicos para cada fluido evaluado.
Fluido evaluado: Poli(dadmac) A.
(continuación)



ANEXO II

SECUENCIAS DE CÁLCULO.

I. Cálculos realizados y ecuaciones empleadas durante la síntesis y separación de polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio.

1. Cálculo de concentraciones.

$$\% \text{ peso} = \frac{\text{Gramos de } A}{\text{Gramos de solución}} * 100$$

$$\% \text{ volumen} = \frac{\text{Mililitros de } A}{\text{Mililitros de solución}} * 100$$

A = cualquier reactivo con el que se desea preparar una solución.

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{Gr. de iniciador} * 1000 \text{cm}^3}{\text{Peso molecular de iniciador} * \text{cm}^3 \text{ de solución que se desea preparar} * 1\text{L.}}$$

2. Cálculos para obtener la conversión.

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\% \text{ Sólidos experimentales}}{\% \text{ Sólidos teóricos}} * 100$$

$$\% \text{Sólidos experimentales} = \frac{P_{fms} - P_{fs}}{P_{fmh} - P_{fs}} * 100$$

$$\% \text{Sólidos teóricos} = \frac{\text{Gr. de dadmac} + \text{Gr. de iniciador}}{\text{Gr. de dadmac} + \text{Gr. de iniciador} + \text{Gr. de EDTA} + \text{Gr. de agua}}$$

$$\begin{aligned} \% \text{Conversión} &= \frac{\text{Gr. de polímero}}{\text{Gr. de muestra} * W \text{ de dadmac}} * 100 \\ &= \frac{\text{Gr. de residuo} - (\text{Gr. de muestra} * W \text{ de iniciador})}{[(P_{fmh} - P_{fs}) * W \text{ de dadmac}]} * 100 \\ &= \frac{(P_{fms} - P_{fs}) - [(P_{fmh} - P_{fs}) * W \text{ de iniciador}]}{(P_{fmh} - P_{fs}) * W \text{ de dadmac}} * 100 \end{aligned}$$

P_{fms} = Peso del frasco con muestra seca.
 P_{fmh} = Peso del frasco con muestra húmeda.
 P_{fs} = Peso del frasco seco
 W = fracción peso.

II. Cálculos realizados y ecuaciones empleadas en la formulación y evaluación de los fluidos de perforación base agua que contienen a los polímeros del cloruro de dialil dimetil amonio.

1. Cálculo de la CIC.

$$CIC = \frac{V_{am} * C_{am} * C_{te}}{\text{Gr. de núcleo}}$$

V_{am} = volumen de solución de azul de metileno gastado.
 C_{am} = Concentración de la solución de azul de metileno (0.01 meq/L).
 C_{te} = Constante volumétrica = 100.

2. Cálculo del por ciento de recuperación de núcleo.

$$\% \text{ Recuperación} = \left[1 - \left(\frac{P_i - P_f}{P_i} \right) \right] * 100$$

P_i = Peso inicial del núcleo.

P_f = Peso del núcleo recuperado.

3. Cálculo de algunas propiedades reológicas.

$$V_p = L_{600} - L_{300}$$

$$P_c = L_{300} - V_p$$

L_{300} = lectura del viscosímetro fann 35 A, a 300 rpm.

L_{600} = lectura del viscosímetro fann 35 A, a 600 rpm.

V_p = viscosidad plástica.

P_c = punto de cedencia.

4. Cálculo de las viscosidades presentadas en la gráfica 7.4.

Estas viscosidades se obtuvieron a partir de multiplicar cada una de las lecturas del "dial" (a su respectiva velocidad de corte) del viscosímetro por una serie de factores de conversión; los cuales se presentan a continuación:

Lectura de dial a cada una de las siguientes velocidades de corte (rpm)	Factor de conversión para pasar de la lectura del dial a viscosidad (cp).
600	0.5
300	1.0
200	1.5
100	3.0
6	50.0
3	100.0

Nota: estos factores son válidos para viscosímetros rotacionales con motor y "camisa del bob" estándar. Tal es el caso del viscosímetro modelo fann 35 A, empleado a lo largo de este trabajo.

4. Cálculo de la velocidad de corte y del esfuerzo de corte.

Estos cálculos se realizaron mediante relaciones que involucran las lecturas y las revoluciones por minuto en un viscosímetro fann 35A.

$$\text{Velocidad de corte} = \text{rpm} * 1.7034 = \text{velocidad de corte en } s^{-1}$$

$$\text{Esfuerzo de corte} = \text{°lectura de dial} * 5.11 = \text{esfuerzo de corte en dina/cm}^2$$

5. Cálculo de los valores obtenidos con los modelos reológicos y de los parámetros que distinguen a cada modelo.^{16,20,22}

A continuación se muestra como se obtuvieron los valores representados por las curvas de consistencia de los modelos teóricos evaluados, y los parámetros que distinguen a cada uno de ellos. Sólo se muestra la secuencia para el fluido con inhibidor comercial antes de rolar, ya que ésta es la misma para todos los fluidos y para todas las pruebas a las que fueron sometidos.

a) Antes de rolar.

❖ **Bingham.** $\tau = \eta\gamma + \tau_0$

$$\tau = \eta\gamma + \tau_0$$

$$y = bx + a$$

Como puede observarse, este modelo tiene la forma de la ecuación de la línea recta, por lo tanto, podemos graficar $\tau_{\text{experimental}}$ Vs γ , y aplicar una regresión lineal para obtener la ordenada al origen (τ_0) y la pendiente (η). Con estos valores podemos calcular un nuevo esfuerzo de corte ($\tau_{\text{calculada}}$). Finalmente, se convertirán los valores de velocidad y esfuerzo de corte calculado a s^{-1} y a dina/cm^2 , respectivamente. Esto se hace a través de las siguientes relaciones.

$$\text{Velocidad de corte} = \text{rpm} * 1.7034 = \text{velocidad de corte en } s^{-1}$$

$$\text{Esfuerzo de corte} = \text{°lectura de dial} * 5.11 = \text{esfuerzo de corte en dina/cm}^2$$

En la siguiente tabla se muestran todos los valores de la velocidad y el esfuerzo de corte. Debajo de ésta se presentan los valores obtenidos de la regresión lineal.

γ (rpm)	τ experimental (°lectura de dial)	τ calculado (°lectura de dial)	γ (s ⁻¹)	τ calculado (dina/cm ²)
3	1	2.6164	5.1102	13.3698
6	2	2.7859	10.2204	14.2359
100	9	8.0977	170.34	41.3792
200	15	13.7485	340.68	70.2548
300	21	19.3993	511.02	99.1304
600	35	36.3517	1022.04	185.7572

$$a = \tau_0 = 2.4469 \text{ lb}_f/100\text{ft}^2$$

$$b = \eta = 5.6508\text{E-}2 \text{ °lectura de dial/rpm} = 16.9517 \text{ cp}$$

$$r = 0.9939$$

La η en centipoises se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\eta \text{ en } \frac{\text{°lectura de dial}}{\text{rpm}} * \left(\frac{1 \text{ rpm}}{1.7034 \text{ s}} \right) * \left(\frac{5.11 \text{ dina/cm}^2}{1 \text{ °lectura de dial}} \right) * \left(\frac{1 \text{ cp}}{0.01 \text{ poise}} \right) = \eta \text{ en cp}$$

rpm = revoluciones por minuto.

cp = centipoise.

❖ **Ley de Potencias.** $\tau = K\gamma^n$

$$\tau = K\gamma^n$$

si aplicamos el logaritmo en ambos lados de la ecuación obtenemos:

$$\log \tau = \log K + n \log \gamma$$

$$y = a + b x$$

Como puede observarse, este modelo tiene la forma de la ecuación de la línea recta, por lo tanto, podemos graficar $\log \tau_{\text{experimental}}$ Vs $\log \gamma$, y aplicar una regresión lineal para obtener la ordenada al origen ($\log K$) y la pendiente (n). Con estos valores podemos calcular un nuevo esfuerzo de corte ($\tau_{\text{calculada}}$). Finalmente, se convertirán los valores de velocidad y esfuerzo de corte calculado a s⁻¹ y a dina/cm², respectivamente. Esta conversión se efectúa a través de las siguientes relaciones:

$$\text{Velocidad de corte} = \text{rpm} * 1.7034 = \text{velocidad de corte en s}^{-1}$$

$$\text{Esfuerzo de corte} = \text{°lectura de dial} * 5.11 = \text{esfuerzo de corte en dina/cm}^2$$

En la siguiente tabla se muestran todos los valores de la velocidad y el esfuerzo de corte. Debajo de ésta se presentan los valores obtenidos de la regresión lineal.

Log γ (rpm)	log τ experimental (lectura de dial)	τ calculado (lectura de dial)	γ (s ⁻¹)	τ calculado (dina/cm ²)
0.4771	0	1.0933	5.1102	5.5868
0.7781	0.3010	1.7004	10.2204	8.6890
2	0.9542	10.2122	170.34	52.1843
2.3010	1.1761	15.8831	340.68	81.1626
2.4771	1.3222	20.5656	511.02	105.0902
2.7781	1.5441	31.9858	1022.04	163.4474

$a = -0.2653$; $a = \log K$; $K = 10^{-0.2653} = 0.5429$
 $b = 0.6372$; $b = n$
 $r = 0.9968$

❖ **Robertson & Stiff.** $\tau = A(\gamma+C)^B$

$$\tau = A(\gamma+C)^B$$

si aplicamos el logaritmo a la ecuación, entonces obtenemos:

$$\log \tau = \log A + B \log (\gamma+C)$$

$$y = a + b x$$

Como puede observarse, este modelo tiene la forma de la ecuación de la línea recta, por lo tanto, podemos graficar $\log \tau_{\text{experimental}}$ Vs $\log (\gamma + C)$, y aplicar una regresión lineal para obtener la ordenada al origen ($\log A$) y la pendiente ($\log (\gamma + C)$). Con estos valores podemos calcular un nuevo esfuerzo de corte ($\tau_{\text{calculada}}$). Finalmente, se convertirán los valores de velocidad y esfuerzo de corte calculado a s⁻¹ y a dina/cm², respectivamente; mediante las siguientes ecuaciones.

$$\text{Velocidad de corte} = \text{rpm} * 1.7034 = \text{velocidad de corte en s}^{-1}$$

$$\text{Esfuerzo de corte} = \text{lectura de dial} * 5.11 = \text{esfuerzo de corte en dina/cm}^2$$

Para poder efectuar la regresión lineal, primero tenemos que obtener C con la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(\gamma_{\min} * \gamma_{\max}) - \gamma p^2}{2 * \gamma p - (\gamma_{\min} * \gamma_{\max})}$$

A su vez, la C depende de γ_p (velocidad de corte promedio), ésta se calcula a partir de una τ_p (esfuerzo promedio):

$$\tau_p = (\tau_{\min} \cdot \tau_{\max})^{1/2}$$

τ_{\min} = esfuerzo de corte mínimo
 τ_{\max} = esfuerzo de corte máximo

Conociendo este valor podemos saber que velocidad de corte promedio le corresponde, esto se consigue mediante una interpolación de los valores de la velocidad y el esfuerzo de corte

$$\gamma_p = 49.5768$$

Con este último resultado podemos calcular C:

$$C = \frac{(3 \cdot 600) - (49.5768)^2}{(2 \cdot 49.5768) - 3 - 600} = 1.3057$$

En la siguiente tabla se muestran todos los valores de la velocidad y el esfuerzo de corte. Debajo de ésta se encuentran los valores obtenidos de la regresión lineal.

$\log(\gamma+C)$ (rpm)	$\log \tau$ (lectura de dial)	τ calculado (lectura de dial)	γ (s ⁻¹)	τ calculado (dina/cm ²)
0.6340	0	1.1457	5.1102	5.8545
0.8637	0.3010	1.6420	10.2204	8.3906
2.0056	0.9542	9.8334	170.34	50.2486
2.3038	1.1761	15.6929	340.68	80.1907
2.4790	1.3222	20.6504	511.02	105.5235
2.7791	1.5441	33.0520	1022.04	168.8957

$a = -0.3725$; $a = \log A$; $A = 10^{-0.3725} = 0.4241$
 $b = 0.6807$ $b = B$
 $r = 0.9964$

❖ **Casson.** $\tau^{1/2} = (\mu\gamma)^{1/2} + \tau_o^{1/2}$; $\tau = ((\mu^{1/2}\gamma^{1/2}) + \tau_o^{1/2})^2$

$$\tau^{1/2} = \mu^{1/2}\gamma^{1/2} + \tau_o^{1/2}$$

$$y = b \cdot x + a$$

Como puede observarse, este modelo tiene la forma de la ecuación de la línea recta, por lo tanto, podemos graficar $\tau_{\text{experimental}}^{1/2}$ Vs $\gamma^{1/2}$, y aplicar una regresión lineal para obtener la ordenada al origen ($\tau_o^{1/2}$) y la pendiente ($\mu^{1/2}$). Con estos valores podemos calcular un nuevo esfuerzo de corte

($\tau_{calculada}$). Finalmente, se convertirán los valores de velocidad y esfuerzo de corte calculado a s^{-1} y a $dina/cm^2$, respectivamente; mediante las siguientes ecuaciones.

$$\begin{aligned} \text{Velocidad de corte} &= rpm * 1.7034 = \text{velocidad de corte en } s^{-1} \\ \text{Esfuerzo de corte} &= \text{°lectura de dial} * 5.11 = \text{esfuerzo de corte en } dina/cm^2 \end{aligned}$$

En la siguiente tabla se muestran todos los valores de la velocidad y el esfuerzo de corte. Debajo de ésta se encuentran los valores obtenidos de la regresión lineal.

$\gamma^{1/2}$ (rpm)	$\tau_{experimental}^{1/2}$ (°lectura de dial)	$\tau_{calculada}$ (°lectura de dial)	γ (s^{-1})	$\tau_{calculado}$ ($dina/cm^2$)
1.7320	1	1.3791	5.1102	7.0472
2.4495	1.4142	1.7618	10.2204	9.0027
10	3	8.6265	170.34	44.0814
14.1421	3.8730	14.5939	340.68	74.5748
17.3205	4.5826	20.2305	511.02	103.3778
24.4949	5.9161	36.3297	1022.04	185.6448

$$\begin{aligned} a &= 0.8051; & a &= \tau_o^{1/2}, & \tau_o &= (0.8051)^2 = 0.6482 \text{ lb}_f/100ft^2 \\ b &= 0.2132; & b &= \mu^{1/2}, & \mu &= (0.2132)^2 = 0.0454 \text{ °lectura de dial/rpm} = 13.6195 \text{ cp} \\ r &= 0.9982 \end{aligned}$$

La μ en centipoises se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\mu \text{ en } \frac{\text{°lectura de dial}}{rpm} * \left(\frac{1 \text{ rpm}}{1.7034 \text{ s}} \right) * \left(\frac{5.11 \text{ dina/cm}^2}{1 \text{ °lectura de dial}} \right) * \left(\frac{1 \text{ cp}}{0.01 \text{ poise}} \right) = \mu \text{ en cp}$$

rpm = revoluciones por minuto.

cp = centipoise.

GLOSARIO¹⁷

- ❖ **Adelgazamiento por esfuerzo de corte:** Reducción en la viscosidad de los fluidos no newtonianos, como polímeros, suspensiones y aceites lubricantes, bajo condiciones de un esfuerzo cortante.
- ❖ **Agujero:** Hoyo que se hace para perforar un pozo.
- ❖ **Atapulgita:** Mineral arcilloso y fibroso que se utiliza para aumentar la viscosidad, principalmente en lodos de perforación a base de agua salada.
- ❖ **Balanza de lodos:** Balanza de brazo que consiste de una copa y un brazo graduado con un peso deslizable (que descansan en un apoyo), y se emplea para determinar la densidad o peso del lodo.
- ❖ **Barita:** Sulfato de bario. Mineral empleado para incrementar la densidad del lodo de perforación.
- ❖ **Barrena:** Elemento de corte o de ataque usado para perforar pozos de aceite y de gas. Una barrena consiste de dos elementos: uno de corte y uno de circulación. El elemento de circulación permite que el fluido pase a través de ella y utilice la corriente hidráulica del lodo para mejorar la velocidad de penetración.
- ❖ **Bentonita:** Arcilla coloidal compuesta principalmente por montmorillonita, que se hincha cuando se moja.
- ❖ **Brote imprevisto o reventón:** Flujo descontrolado de gas, aceite u otro fluido del pozo hacia la atmósfera. Se presenta cuando la presión de la formación excede a la presión ejercida por la columna de fluido sobre ésta.
- ❖ **Derrumbe:** Ensanchamiento excesivo del agujero provocado por la acción disolvente y erosiva del fluido de perforación.
- ❖ **Daño a la formación:** Daño a la productividad de un pozo por invasión de partículas y filtrado del lodo hacia la formación.
- ❖ **Embolamiento:** Acumulación de material consolidado y pegajoso (generalmente recortes). Cuando a una barrena se le acumula este tipo de material, se dice que está embolada.

- ❖ **Enjarre:** Capa de sólidos concentrados (provenientes del fluido de perforación) que se forma sobre las paredes del pozo en las formaciones permeables.
- ❖ **Esfuerzo cortante:** Fuerza aplicada que provoca que dos partes unidas de un cuerpo se deslicen una sobre la otra en dirección paralela al plano de contacto.
- ❖ **Espacio anular:** Espacio entre la tubería de perforación y el agujero.
- ❖ **Estrato:** Capa o lecho específico de tierra o de roca que presenta características propias, éstas son diferentes a las de otras capas que puedan estar arriba, abajo o a un lado de ésta.
- ❖ **Fase continua:** Líquido en el cual se suspenden partículas sólidas, o se dispersan gotas de otro líquido.
- ❖ **Flecha:** Tubería pesada cuadrada (o de cualquier otra configuración) que se une con la tubería de perforación y que rota permitiendo el movimiento rotatorio de la barrena.
- ❖ **Formación:** Estrato o depósito compuesto en su totalidad por roca, substancialmente del mismo tipo. Es una unidad litoológica.
- ❖ **Fuerza de gel:** Fuerza que indica la capacidad del lodo para mantener sólidos en suspensión.
- ❖ **Gel:** Estado semisólido (gelatinoso) que adoptan algunas dispersiones coloidales al estar en reposo. Cuando se agita el gel se convierte a un estado fluido.
- ❖ **Grietas o fisuras:** Conductos de diámetros muy pequeños en la formación, a través de los cuales fluyen los hidrocarburos y el agua.
- ❖ **Lodo o fluido de perforación:** suspensión de arcilla, barita y aditivos químicos en una fase continua. Si la fase continua es agua se le denomina lodo base agua y si es aceite entonces se dice que es un lodo base aceite.
- ❖ **Lutita:** Roca sedimentaria compuesta en su mayor parte por arcillas minerales (caolinita, montmorillonita, illita y clorita) y cuarzo.
- ❖ **Manifestación:** entrada de agua, gas, aceite, u otro fluido de la formación al pozo durante la perforación. Ocurre debido a que la presión ejercida por la columna hidrostática del fluido de perforación no es lo suficientemente grande para vencer la presión ejercida por los fluidos de la formación perforada.

- ❖ **Núcleo:** Muestra cilíndrica extraída de una formación para análisis geológicos. Generalmente la barrena se sustituye por un muestreo, el cual aloja al núcleo conforme va penetrando la formación.
- ❖ **Pérdida de filtrado:** Volumen de líquido proveniente del fluido de perforación que pasa hacia la formación como resultado de haber sometido a esta última a una presión diferencial.
- ❖ **Perforación rotatoria:** Método de perforación en el que el agujero se perfora con una barrena rotatoria, a la cual se aplica cierto peso. La barrena se fija y se gira con la sarta de perforación, la cual también proporciona un conducto para circular el fluido de perforación. Conforme la perforación avanza, se van conectando tubos de perforación.
- ❖ **Permeabilidad:** Medida de la facilidad con la cual los fluidos pueden fluir a través de una roca porosa.
- ❖ **Presa de lodos:** Tanque abierto que contiene al fluido de perforación.
- ❖ **Presa de asentamiento:** Presa cavada en la tierra para recibir el lodo que retorna del pozo y permitir el asentamiento de los sólidos que acarrea.
- ❖ **Presión anormal:** Presión que excede o está por debajo de la presión normal esperada a una profundidad dada.
- ❖ **Presión estática:** Presión ejercida por un fluido sobre una superficie que está en descanso en relación al fluido.
- ❖ **Presión de fondo:** Presión hidrostática en el fondo de un pozo que ejerce el fluido de perforación.
- ❖ **Peso del lodo:** Medida de la densidad del lodo de perforación, expresada en gramos por centímetro cúbico (o en lb/gal o en lb/ft³). El peso del lodo está directamente relacionado con la presión que ejerce la columna de fluido en el fondo del pozo.
- ❖ **Registro:** Registrador sistemático de datos como el registro del perforador, del lodo, eléctrico y radiactivo. En un pozo se corren diferentes registros para obtener las distintas características de las formaciones del subsuelo.
- ❖ **Reología:** Estudio del flujo y la deformación de los cuerpos bajo la acción de fuerzas externas.
- ❖ **Salmuera:** Agua que tiene una gran cantidad de sales disueltas, especialmente de cloruro de sodio. Agua salada.

- ❖ **Sarta de perforación:** Todas las partes del ensamblaje empleado para la perforación rotatoria, desde la unión giratoria hasta la barrena, incluyendo flecha, tubería de perforación, juntas, lastrabarrena, etc.
- ❖ **Tixotropía:** Es un fenómeno en el cual un fluido se comporta como líquido cuando fluye y cambia a gel cuando está en reposo.
- ❖ **Tubería de perforación:** Tubería sin costura empleada para hacer girar la barrena y para circular el fluido de perforación. Los tramos de tubería de aproximadamente 9m se unen por medio de las juntas.
- ❖ **Tubería de revestimiento:** Tubería de acero que se coloca durante la perforación de un pozo para prevenir los derrumbes de las paredes del agujero, el filtrado de los fluidos a la formación y para proveer un medio de extraer hidrocarburos si el pozo es productor.
- ❖ **Tubería lastrabarrena:** Tubería pesada colocada entre la tubería de perforación y la barrena.
- ❖ **Tubería pegada:** Tubería de perforación, lastrabarrena, de revestimiento, o de producción; que inadvertidamente se ha vuelto inmóvil en el agujero. Una pegadura puede ocurrir mientras se está perforando, cuando se está corriendo tubería de revestimiento, o al estar sacando tubería de perforación.
- ❖ **Viscosímetro Fann 35A:** Es un aparato empleado para determinar la viscosidad plástica, la aparente, el punto de cedencia y las fuerzas de gel. Las velocidades usuales son 3, 6, 100, 200, 300 y 600 rpm. Es del tipo rotacional, de cilíndricos concéntricos, en donde el cilindro interno es el que se mueve, mientras que el exterior se mantiene fijo.
- ❖ **Zaranda o temblorina:** Tamiz vibratorio empleado para remover los recortes del fluido circundante en operaciones de perforación rotatoria.

BIBLIOGRAFÍA

I. LUTITAS, ARCILLAS Y SUS PROPIEDADES

1. Domínguez, J. M. y Schifter, I. "Las arcillas: el barro noble", Fondo de cultura económica, 1a. edición, México, 1992, 96 pp.
2. Faure, G. "Principles and applications of inorganic geochemistry", Macmillan Publishing Company, no edition, USA 1991, 626pp.
3. Grim, R.E., "Clay mineralogy", McGraw-Hill, 2ª. ed., USA, 1968, 596 pp.
4. Kendall, H.A.; Norton, P., "Clay Mineralogy and Solutions to the Clay Problems in Norway", Journal of Petroleum Technology, January, 1974, pp. 25-32.
5. Mark, H.F.; Othmer, D.F.; Overberger, C.G.; Seaborg, G.T. "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 6, 3a. ed., John Wiley, USA, 1983,
6. Newman, A.C.D., "Chemistry of Clays Minerals", J. Wiley, s/ed., New York, 1956, 480 pp.
7. Olphen H. van. "An introduction to clay colloid chemistry for technologists, geologists and soil scientists", Shell Development Company, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons, USA, 1963, 301 pp.
8. Sawhney, B.L., "Selective Sorption and Fixation of Cations by Clay Minerals: a Review", Clays and Clay Minerals, Vol. 20, 1972, pp. 93-100.
9. Schechter, R.S., "Oil Well Stimulation", s/ed., Prentice Hall, USA, 1992.
10. Searle, A.B., "The chemistry and Physics of Clay and other Ceramic Materials", 3a. ed., Interscience Publishers, New York, 1959.
11. Smith, F.W., "Ion-Exchange Conditions of Sandstones for Chemical Flooding", Journal of Petroleum Technology, June, 1978, pp. 959-968.
12. Worrall, W.E., "Clay and ceramic raw materials", Elsevier Applied Science Publishers, 2a. edition, Great Britain, 1986, 239 pp.

II. FLUIDOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA Y BASE ACEITE (PROPIEDADES, CARACTERÍSTICAS, ADITIVOS, REOLOGÍA ETC.).

13. Adams, N.J.; Charrier, T., *"Drilling Engineering. A complete Well Planning Approach"*, s/led, ISBN: 0-87814-265-7, PeenWell Publishing Company, USA, 1985.

14. American Petroleum Institute, *"Glossary of Drilling Fluids Terms"*, 1974, 16 pp.

15. Bird, R.B.; Stewart, W.E. and Lighfoot, E.N. *"Fenómenos de Transporte"*, s/led., Reverté, España, 1982.

16. Chilingarian, G.V.; Vorabutr, P., *"Drilling and Drilling Fluids Developments in Petroleum Science 11"*, Ed., ISBN: 0-444-41867-9, Elsevier, Netherlands, 1981.

17. Colegio de Ingenieros Petroleros de México A. C. *"Glosario inglés español de términos petroleros"*, 1986.

18. Darley, H.C.; Gray, G.R., *"Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids"*, 5th Ed., ISBN: 0-87201-147-X, Gulf Publishing Company Book Division, Houston, 1988.

19. Hale, A.H., *"Method to Quantify Viscosity Effects on Dispersion Tests Improves Testing of Drilling Fluid Polymers"*, Paper presented at the Drilling Conference, Society of Petroleum Engineers or International Association of Drilling Contractors (IADC/SPE 19954), Houston TX., February 27-March 2, 1990, pp. 353-362.

20. Instituto Mexicano del Petróleo. *"Reología de fluidos no newtonianos a través de conductos circulares"*, pp. 7-49, febrero 1989.

21. Plank, P., *"Water-Based Muds Using Synthetic Polymers Developed for High Temperature Drilling"*, Oil & Gas Journal, March 2, 1992, pp. 40-45.

22. Robertson, R.E. and Stiff, H.A. *"An improved Mathematical Model for Relating Shear Stress to Shear Rate in Drilling Fluids and Cement Slurries"*, Society of Petroleum Engineers Journal, Vol. 16, No. 1, pp. 31-37, February 1976.

23. Rogers, W.F., *"Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids"*, 3a. ed., Gulf Publishing Company, Houston Texas, 1963.

24. Sharma, S.M.; Lall, R.C.; Mathur, R.M.; Chilingarian, G.V., *"Effect of Various Drilling Fluid Additives on Water Loss and Permeability of Filter Cakes"*, Energy Sources, Vol. 5, No. 2, 1980, pp.171-181.

III. MECANISMOS DE HIDRATACIÓN E INHIBICIÓN DE ARCILLAS USANDO ELECTROLITOS Y POLÍMEROS ANIÓNICOS EN COMBINACIÓN CON ESTOS.

25. American Petroleum Institute. "RP13B-2: Field-Testing Oil-Based Drilling Fluids, Appendix C. Aqueous-phase activity by electrohygrometer", 1991, pp. 33-35
 26. Baroid NL/NL Industries, Inc. "Manual of Drilling Fluids Technology. Borehole Instability" 1979.
 27. Castellan, G.W., "Physical Chemistry", Addison-Wesley, 2ª. ed., USA, 1973, 866pp.
 28. Chenevert, M.E. "Shale control with balanced-activity oil-continuous mud, Journal of petroleum technology", October, 1970, pp. 1309-1316.
 29. Chenevert, M.F. "Activity Testing of Oil Mud Cuttings", Drilling Fluids International Symposium, Cd. del Carmen, Campeche México, June 25-27, 1992, pp. 1-16.
 30. Fleming, C.N., "Moderate pH, Potassium, Polymer-Treated Mud Reduces Washout", Paper prepared for presentation at the Drilling Conference, Society of Petroleum Engineers or International Association of Drilling Contractors (IADC/SPE 14758), Dallas TX., February 10-12, 1986, pp. 281-286.
 31. Fritz, S.J., "Ideality of Clay Membranes in Osmotic Processes: a review", Clays and Clay Minerals, Vol. 34, No. 2, 1986, pp. 214-223.
 32. Griffin, J.M.; Hayatdavoudi, A. and Qhalambor, A. "Design of Chemically Balanced Polymer Drilling Fluid Leads to a Reduction in Clay Destabilization", Reprinted from issue of Society of Petroleum Engineers, Drilling Engineering, February 1986.
 33. Hale, A.H.; Mody, F.K., "Partially Hydrolyzed Polyacrilamide (PHPA) Mud System for Gulf of Mexico Deepwater Prospects", Paper prepared for presentation at the International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers (SPE 25180), New Orleans, L.A., March 2-5, 1993, pp. 301-316.
 34. Mody, F.K.; Hale, A.H., "A Borehole Stability Model To Couple The Mechanics and Chemistry of Drilling Fluid Shale Interaction", Paper prepared for presentation at the Drilling Conference, International Association of Drilling Contractors or the Society of Petroleum Engineers (SPE/IADC 25728), Amsterdam, February 23-25, 1993, pp. 473-490.
 35. Mortland, M.M.; Raman, K.V., "Surface Acidity of Smectites in Relation to Hydration, Exchangeable cation, and structure", Clays and Clays Minerals, Vol. 16, 1968, pp. 393-398.
 36. Onaisi, A.; -Durand, C. and Audibert, A. "Role of hydration state of shale in borehole stability studies", Eurock'94, Baldema, Rotterdam, ISBN 90 5410 502x, 1994, pp. 275-238.
 37. Oort, van; E. Hale, A.H.; Mody, F.K., "Manipulation of Coupled Osmotic Flows for Stabilization of Shales Exposed to Water-Based Drilling Fluids", Paper prepared for presentation at the Annual Technical Conference & Exhibition, Society of Petroleum Engineers (SPE 30499), Dallas, October 22-25, 1995, pp. 497-509.
-

38. Slade, P.G.; Quirk, J.P.; Norrish, K., "Crystalline Swelling of Smectite Samples in Concentrated NaCl Solutions in Relation to Layer Charge", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 39, No. 3, 1991, pp. 234-238.

39. Steiger, R.P., "Fundamentals and Use of Potassium/Polymer Drilling Fluids to Minimize Drilling and Completion Problems Associated With Hydratable Clays", *Journal of Petroleum Technology*, August 1982, pp. 1661-1670.

40. Wilcox, R.D. "Method for determining optimum concentration of hydration inhibitor for clays drilling fluids", United State Patent 4,495,800, c.1/29/85, f.11/15/82 (Appl. 441,855), asr., (N.L. Industries Inc).

IV. MECANISMOS DE INHIBICIÓN DE HIDRATACIÓN DE ARCILLAS MEDIANTE POLÍMEROS ANIÓNICOS, CATIONICOS Y ANFOTÉRICOS.

41. Beihoffer, T.W.; Dorrough, D.S.; Deem, C.K.; Schmidt, D.D.; Bray, R.P., "Cationic Polymer Drilling Fluid Can Sometimes Replace Oil-based Mud", *Oil & Gas Journal*, March 16 1992, pp. 47-52.

42. Beihoffer, T.W.; Dorrough, D.S.; Deem, C.K.; Schmidt, D.D.; Bray, R.P., "Field Testing of a Cationic Polymer/Brine Drilling Fluid in the North Sea", Paper prepared for presentation at the 67th Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers (SPE 24588), Washington, D.C., October 4-7, 1992, pp. 425-434.

43. Beihoffer, T.W.; Dorrough, D.S.; Schimidt, D.D., "The Development of an Inhibitive Cationic Drilling Fluid for Slim-Hole Coring Applications", Paper prepared for presentation at the Drilling Conference, Society of Petroleum Engineers or International Association of Drilling Contractors (IADC/SPE 19953), Houston TX., February 27- March 2, 1990, pp. 341-351.

44. Bruton, J.R.; McLaurine, H.C., "Modified Poly-Amino Acid Hydration Suppressant Proves Successful in Controlling Reactive Shales", Paper prepared for presentation at the 68th Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers (SPE 2632), Houston TX., October 3-6, 1993, pp. 127-135.

45. Clark, R.K., "Applications of Water-Soluble Polymers as Shale Stabilizers in Drilling Fluids", *Water-Soluble Polymers. Beauty with Performance*, Series 213, Edited by J.E. Glass, American Chemical Society, Pennsylvania, 1986, pp.170-181.

46. Clark, R.K.; Scheuerman, R.F.; Rath, H.; van Laar, H.G., "Polyacrilamide/Potassium-Chloride Mud for Drilling Water-Sensitive Shales", *Journal Petroleum of Technology*, June, 1976, pp. 719-727.

47. Dong, W.; Yan, J.; Zhu, M., "Experimental Study on Rheological Properties of Amphoteric-Ion-Polymer Mud at High Temperatures", *Journal of University of Petroleum, China*, ISSN: 1000-5870, Vol. 19, No. 1, Feb., 1995, pp. 39-46.

-
48. Hemphill, T.; Valenziano, R.; Bale, P.; Sketchler, B., "Cationic Drilling Fluid Improves ROP in Reactive Formations", Oil and Gas Journal, June 8, 1992, pp. 60-65.
49. Liao, W.A.; Siems, D.R. "Adsorption Characteristics of PHPA on Formation Solids", Paper prepared for presentation at the Drilling Conference, Society of Petroleum Engineers or International Association of Drilling Contractors (IADC/SPE 19945), Houston TX, February 27-March 2, 1990, pp. 297-306.
50. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberges, C.G.; Menges, G., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 1, 2a. ed., John Wiley & Sons, USA, pp. 577-594, 1989.
51. Pinya, L.; Jian, L.; Yabin, N.; Daming, Z.; Tongtai, X., "Improved Inhibition and Rheological Properties are Observed in Amphoteric Polymer Mud System", Paper presented at the International Meeting on Petroleum Engineering, Society of Petroleum Engineers (SPE 29943), Beijing, China, November 14-17, 1995, pp. 577-585.
52. Retz, R.H.; Friedheim, J.; Lee, L.J.; Welch, O.O., "An Environmentally Acceptable and Field-Practical, Cationic Polymer Mud System", Paper prepared for presentation at the Offshore Europe Conference, Society of Petroleum Engineers (SPE 23064), Aberdeen, September 3-6, 1991, pp. 325-336.
53. "Review of Amphoteric Polymer Mud: PT.1.", Drilling Fluid Completion Fluid, ISSN: 1001-5620, Vol. 11, No. 5, Sept., 1994, pp. 24-32.
54. Sheu, J.J.; Perricone, A.C. "Design and Synthesis of Shale Stabilizing Polymers for Water-Based Drilling Fluids", Paper prepared for presentation at the 63rd Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers (SPE 18033), Houston TX, October 2-5, 1988, pp. 163-178.
55. Smith, K.W.; Thomas, T.D., "Method of Treating Shale and Clay in Hydrocarbon Formation Drilling", World 95/14066, p. 5/26/95, f. 11/14/94, pr. U.S. 11/19/93, (Appl. 154535) (C09K-007/02; E-21B-043/25; C09K-007/08).
56. Stamataski, E; Thaemlitz, C.J.; Coffin, G; and Reid, W. "A new generation of shale inhibitors for water based muds", Paper prepared for presentation at the 1995 SPE/IADC drilling conference, Society of Petroleum Engineers (SPE/IADC 29406), Amsterdam Holland, 28 February – 2 march, 1995, pp. 623-631.
57. Theng, B.K.G., "Clay-Polymer Interactions: Summary and Perspectives", Clays and Clay Minerals, Vol. 30, No. 1, 1982, pp. 1-10.
58. Wang, Y.; Li, L.; Wang, B.; Li, X., "Application of Amphoteric Polymer Mud in Yushulin Oil Field", Drilling Fluid Completion Fluid, ISSN: 1001-5620, Vol. 11, No. 4, July, 1994, pp. 67-71.
59. Welch, O.; Le, L., "Cationic Polymer Mud Solves Gumbo Problems in North Sea", Oil and Gas Journal, July 13, 1992, pp. 53-57.
60. Yabin, N.; Daming, Z.; Pingya, L.; Jian, L.; Tongtai, X., "Research and Application of Amphoteric Polymers for Drilling Fluid", Paper presented at the International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers (SPE 029012), San Antonio, TX., USA, February 14-17, 1995, pp. 729-741.
-

61. Yan, J.; Jiang, G.; Zong, R., "The Application of a New Polymer Mud to Horizontal Drilling In the Dagang Oilfield", Paper presented at the Asia Pacific Oil & Gas Conference, Society of Petroleum Engineers (SPE 29260), Kuala Lumpur, Malaysia, March 20-22, 1995, pp. 95-106.

V. SÍNTESIS, PROPIEDADES, Y CARACTERÍSTICAS DE LOS POLÍMEROS ANIÓNICOS, CATIÓNICOS Y ANFÓTEROS.

62. Boothe, J.E.; Floc, H. G. and Hoover, F. "Some Homo- and copolymerization Studies of Dimethyldiallylammonium Chloride" *Journal of Macromolecules Science - Chemistry*, A4(6), pp. 1419-1430, October, 1970.

63. Butler, G.B. and Angelo, R.J. "Preparation and Polymerization of Unsaturated Quaternary Ammonium Compounds. VIII. A Proposed Alternating Intramolecular-Intermolecular Chain Propagation", *Journal of American Chemical Society*, 79, pp. 3128-3131, June 1957.

64. Dahlgren, M.A.G.; Waltermo, A.; Blomberg, E.; Claesson, P.M.; Sjöström, L.; Akesson, T.; Jönsson, B., "Salt Effects on the Interaction between Adsorbed Cationic Polyelectrolyte Layers-Theory and Experiment", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97, No. 45, 1993, pp. 11769-11775.

65. Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kotz, J.; Philip, B.; Seidel, Ch.; Stscherbina, D.; "Polyelectrolytes. Formation, Characterization and Application", *sted.*, Hanser Publishers, Germany, 1994.

66. Espinasse, P.; Siffert, B. "Acetamide and Polyacrilamide Adsorption onto Clays: Influence of the Exchangeable Cation and the Salinity of the Medium", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 27, No. 4, 1979, pp. 279-284.

67. Flondor, A.; Maxim, S. and Ioan, S. "Viscosimetric study of Copolymer of N,N-Dimethyl-N,N-diallyl ammonium chloride with Acrylamide in Aqueous Solutions", *Eur. Polym. J.*, Vol. 22, No. 8, pp. 683-686, 1986.

68. Furukawa, J.; Kobayashi, E.; Doi, T., "Alternating Polyampholytes Prepared by Hydrolysis of Copolymer of Maleic Anhydride and N-Vynilsuccinimide", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Vol. 17, 1979, pp. 255-266.

69. Kantor, Y.; Kardar, M., "Excess Charge in Polyampholytes", *Europhysics Letters*, Vol. 27, No. 9. September 20, 1994, pp. 643-648.

70. Kathmann, E.E.; McCormick, L. C., "Water-Soluble Polymers. 71. pH Responsive Behavior of Terpolymers of Sodium Acrylate, Acrylamide, and the Zwitterionic monomer 4-(2-Acrylamido-2-methylpropanedimethylammonio) Butanoate", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, Vol. 35, 1997, pp. 231-242.

71. Kathmann, E.E.; McCormick, L. C., "Water-Soluble Polymers. 72. Synthesis and solution behavior of responsive copolymer of terpolymers of acrylamide, and the zwitterionic monomer 6-(2-Acrylamido-2-methylpropyldimethylammonio) Hexanoate", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, Vol. 35, 1997, pp. 243-253.
72. Kokufuta, E. and Takahashi, K. "Adsorption of Poly(diallyldimethylammonium chloride) on Colloid Silica from Water and Salt Solution", *Macromolecules*, 19, pp. 351-354, 1986.
73. Lancaster, J. E.; Baccei, L. and Panzer, H. P. "The Structure of Poly(diallyldimethylammonium) chloride by ^{13}C -NMR Spectroscopy", *Polymer Letters Edition*, Vol. 14, pp. 549-554 1976.
74. Lauzon, R.V., "Water-soluble polymers for drilling fluids", *Oil & Gas Journal*, April 19, 1982, pp. 93-98.
75. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberges, C.G.; Menges, G, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 11, 2a. ed., John Wiley & Sons, USA, pp. 514-530, 739-823, 1989.
76. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberges, C.G.; Menges, G, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol 17., 2a. ed., John Wiley & Sons, USA, pp. 730-784, 1989.
77. McCormick, C.L.; Johnson, B., "Water-Soluble Polymers. 28. Ampholytic Copolymers of Sodium 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonate with (2-Acrylamido-2-methylpropyl) dimethylammonium Chloride: Synthesis and Characterization", *Macromolecules*, Vol. 21, No. 3, 1988, pp. 686-693.
78. McCormick, C.L.; Johnson, B., "Water-Soluble Polymers. 29. Ampholytic Copolymers of Sodium 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonate with (2-Acrylamido-2-methylpropyl) dimethylammonium Chloride: Solution Properties", *Macromolecules*, Vol. 21, No. 3, 1988, pp. 694-699.
79. McCormick, C.L.; Johnson, B., "Water-Soluble polymers: 33. Ampholytic terpolymers of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate with 2-acrylamido-2-methylpropanedimethylammonium chloride and acrylamide: synthesis and aqueous-solution behavior", *Polymer*, Vol.31., June, 1990, pp. 1100-1107.
80. McCormick, C.L.; Salazar, L.C., "Water-Soluble Copolymers. 43. Ampholytic Copolymers of Sodium 2-(Acrylamido)-2-methylpropanesulfonate with [2-(Acrylamido)-2-methylpropyl] trimethyl ammonium Chloride", *Macromolecules*, Vol. 25, No. 7., 1992, pp. 1896-1900.
81. McCormick, C.L.; Salazar, L.C., "Water soluble copolymers: 46. Hydrophilic sulphobetaine copolymers of acrylamide and 3-(2-acrylamido-2-methylpropanedimethylammonio)-1-propanesulphonate", *Polymer*, Vol. 33, No. 21, 1992, pp. 4617-4624.
82. Patrickios, C.S.; Hertler, W.R.; Abbott, N.L.; Hatton, T.A., "Diblock, ABC Triblock, and Random Metracrylic Polyampholytes: Synthesis by Group Transfer Polymerization and Solution Behavior", *Macromolecules*, Vol. 27, No. 4, 1994, pp. 930-937.
83. Peiffer, D.G.; Lundberg, R.D., "Synthesis and viscosimetric properties of low charge density ampholytic ionomers", *Polymer*, Vol. 26, July, 1985, pp. 1058-1068.
84. Prokopová, E.; Stejskal, J., "Specific Interactions of Polyelectrolytes with Counterions", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol.12, 1974, pp. 1537-1546.

85. Salamone, J.C.; Tsai, C.C.; Olson, A.P.; Watterson, A.C., "Synthesis and Aqueous Solution Viscosity Behavior of Polyampholytes from Cationic-Anionic Monomer Pairs". Ions in Polymers Vol. 187, American Chemical Society, Washington, 1980, pp. 338-346.

86. Salamone, J.C.; Volksen, W; Israel, S.C.; Olson, A.P.; Raia, D.C., "Preparation of inner salt polymers from vinylimidazolium sulphobetaines", Polymer, Vol. 18, October, 1977, pp. 1058-1062.

87. Salazar, L.C.; McCormick, C.L., "Copolymers of Acrylamide and a Novel Sulphobetaine Amphoteric Monomer", Polymers Preprints Division of Polymer Chemistry Inc. American Chemical Society, pp. 344-345.

88. Schiller, A.M.; Suen, T.J., "Ionic Derivates of Polyacrylamide", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 48, No. 12, December, 1956, pp. 2132-2137.

89. Schulz, D.N.; Kitano, K.; Danik, J.A.; Kaladas, J.J., "Copolymers of N-Vinylpyrrolidone and Sulphonate Monomers", Polymers in aqueous media., Series 223, Edited by J. E. Glass, American Chemical Society, USA, 1989, pp. 165-174.

90. Shubin, V.; Linse, P., "Effect of Electrolytes on Adsorption of Cationic Polyacrylamide on Silica: Ellipsometric Study and Theoretical Modeling", The Journal of Physical Chemistry, Vol.99, No. 4, 1995, pp. 1285-1291.

91. Siffert, B.; Espinasse, P., "Adsorption of Organic Diacids and Sodium Polyacrylate onto Montmorillonite", Clays and Clay Minerals, Vol. 28, No. 5, 1980, pp. 381-387.

VI. POLÍMEROS SIN CARGA Y MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN.

92. Billmeyer, F.W., "Ciencia de los polímeros", Reverté, s/ed., México, 1975, 591 pp.

93. Cowie, J.M.G. "Polymers: Chemistry and Physics of modern materials", Glasgow Chapman and Hall, 2ª. ed., New York, 1991, 436 pp.

94. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol 6., 2a. ed., John Wiley & Sons, USA, 1989, pp. 47-51.

95. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol 15., 2a. ed., John Wiley & Sons, USA, 1989, pp. 402-418.

96. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberges, C.G.; Menges, G., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 1, 2a. ed., John Wiley & Sons, USA, 1989, pp. 169-211.

97. Mark, H.F.; Othmer, D.F.; Overberger, C.G.; Seaborg, G.T. "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 1, 3a. ed., John Wiley, USA, 1983, pp. 312-330.

98. Odian, G. "Principles of polymerization", John Wiley & Sons, 3ª. ed., New York, 1991, 768 pp.

VII. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

99. American Petroleum Institute. R-P 13B-1: *"Standard procedure for field testing water-based drilling fluids. Section 6 Methylene blue capacity"*, 1985.

100. Angulo Sánchez, J.L. *"Caracterización fisicoquímica de polímeros"*, Limusa, s/ed., 1ª. reimpresión, México, 1999, 109 pp.

101. *"Manual de operación de la balanza de lodos para determinación de densidad de los fluidos de perforación"*, Instituto Mexicano del Petróleo, Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.

102. *"Manual de operación del reómetro fann 35A y procedimiento para la determinación de las propiedades reológicas de los fluidos de perforación"*, Instituto Mexicano del Petróleo, Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.

103. *"Manual de operación del equipo de filtración a alta presión (API)"*, Instituto Mexicano del Petróleo, Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.

104. *"Manual de operación del medidor de hinchamiento"*, Instituto Mexicano del Petróleo, Línea de investigación de perforación de pozos", 1998.

105. *"Manual de procedimiento y operación del equipo para determinar el tiempo de succión capilar"*, Instituto Mexicano del Petróleo, Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.

106. *"Manual de procedimiento para la prueba de dispersión y añejamiento dinámico a 18 horas"*, Instituto Mexicano del Petróleo, Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.

107. Wilcox, R.D. *"The capillary suction time (CST). Method for analyzing shale dispersion"*, NL Baroid, 1986, USA, 5pp.