

2004
HERNANDEZ MEDEL ROSA MARIA

00579

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE QUIMICA

“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS DE
ACRILAMIDA (AM)- N,N-DIMETILAMINOPROPILACRILAMIDA (DMAPA)
Y SU APLICACIÓN A FLUIDOS DE PERFORACION”.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA
QUIMICA (PROCESOS)

P R E S E N T A:

ROSA MARIA HERNANDEZ MEDEL

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.



MEXICO D.F.

NOVIEMBRE 2004



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.

AGRADECIMIENTOS.

A mi hija **VIANNEY** y a mi esposo **GONZALO** por ser el motivo principal para alcanzar todos mis sueños y metas.

A mis padres **GRACIELA Y JOSE GILBERTO**, por todo el amor, educación y ejemplo que me han dado.

A mis hermanos **FRANCISCO, ISABEL Y JOSÉ ANGEL**,
a mis sobrinos **DANIEL, ALEJANDRO, ATZIN, AYLIN,**
ISA IBN y JASHUI por todo el cariño que me han brindado.

Al DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.

Por su dedicada y remarcable dirección en el desarrollo de esta tesis

A la **ING. CRISTINA AVILÉS ALCÁNTARA**
Ejecutiva del Laboratorio de Fluidos de Control de Pozos
Instituto Mexicano del Petróleo.

Gracias Cristy por todo el apoyo, la confianza, la supervisión
y la revisión de este trabajo de Tesis.

A la Q. **MARISELA GUTIERREZ FRANCO**
Responsable del Laboratorio de Espectroscopia IR.
USAI, Facultad de Química, UNAM.

Por la realización de los Análisis IR y sobre todo por tus enseñanzas en dicha técnica

A los Técnicos :

MA. SOLEDAD BERNAL VILLEGAS, OSCAR OMAR DE LA TORRE Y
JULIÁN ORTIZ RODRÍGUEZ, Laboratorio de Fluidos de Control de Pozos, IMP

Gracias por toda la ayuda brindada en la parte experimental

Agradecimientos Especiales a las siguientes Dependencias:

CONACYT

Por la beca que se me otorgó durante la realización de mis estudios de Maestría

Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)

Por el financiamiento y beca parcial obtenidos a través del Proyecto FIES 97-04-01 D.00795 "Geoquímica y Diagénesis de Sedimentos Activos Asociados a Yacimientos de Petróleo, Golfo de México", durante la realización de esta Tesis de Maestría.

INDICE.	Pág.
RESUMEN.....	1
Capítulo 1. INTRODUCCION.....	3
1.1 Motivación y Antecedentes.....	4
1.2 Objetivos.....	7
1.3 Estructura de la Tesis.....	8
Capítulo 2. POLIMERIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS.....	9
2.1 Polimerización por Radicales Libres.....	10
2.1.1 Polimerización en Cadena.....	10
2.1.2 Química de la Polimerización por Radicales Libres.....	10
2.1.2.1 Iniciación.....	11
2.1.2.2 Propagación.....	12
2.1.2.3 Terminación.....	13
2.1.2.4 Transferencia de Cadena.....	14
2.1.3 Cinética de la Polimerización por Radicales Libres.....	14
2.1.4 Rapidez de Polimerización.....	15
2.1.5 Grado de Polimerización.....	15
2.2 Caracterización Físicoquímica.....	16
Capítulo 3. LUTITAS Y ARCILLAS.....	20
3.1.....	21
Lutitas.....	21
3.2 Arcillas.....	21
3.2.1 Estructura de las Arcillas.....	22
3.2.2 Propiedades de las Arcillas.....	26
3.2.2.1 Carga Superficial.....	26
3.2.2.2 Doble Capa Eléctrica.....	27
3.2.2.3 Capacidad de Intercambio Catiónico.....	29
3.3 Proceso y Mecanismos de Hidratación de Arcillas.....	30
3.3.1 Hidratación de Arcillas.....	30
3.3.2 Mecanismos de Hidratación de Arcillas.....	30
3.4 Mecanismos de Inhibición de Arcillas Empleando Fluidos de Perforación.....	33
3.4.1 Adición de Electrolitos.....	33
3.4.1.1 Intercambio Catiónico.....	33
3.4.2 Encapsulación.....	34
3.4.2.1 Peso Molecular.....	35
3.4.2.2 Carga del Polímero.....	36
Capítulo 4. FLUIDOS DE PERFORACION.....	37
4.1 Fluidos de Perforación y su Función.....	38
4.2 Clasificación de los Fluidos de Perforación.....	38
4.3 Propiedades de los Fluidos de Perforación.....	39
4.3.1 Densidad.....	39
4.3.2 Viscosidad.....	40
4.3.3 Pérdida de Filtrado y Control de la Pérdida de Filtrado.....	40

4.4 Fluidos de Perforación Base Agua.....	41
4.4.1 Definición.....	41
4.4.2 Clasificación de los Fluidos de Perforación Base Agua.....	43
4.4.2.1 Lodos no Inhibidos.....	43
4.4.2.2 Lodos Inhibidos.....	43
4.4.3 Ventajas y Desventajas de los Fluidos de Perforación Base Agua.....	44
4.5 Reología de los Fluidos de Perforación Base Agua.....	44
4.5.1 Modelos Reológicos Empleados en Fluidos de Perforación.....	45
4.5.1.1 Modelo de Bingham.....	45
4.5.1.2 Modelo de Ostwald de Waele (Ley de Potencia).....	45
4.5.1.3 Modelo de Herschel-Buckley (Ley de Potencias con Punto de Cedencia).....	47
4.5.1.4 Modelo de Robertson y Stiff.....	47
4.5.1.5 Modelo de Casson.....	48
4.6 Tixotropía.....	48
Capítulo 5. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	51
5.1 Síntesis de Homopolímeros y Copolímeros Base Acrilamida.....	52
5.1.1 Formulación.....	52
5.1.2 Metodología para Polimerización en Solución.....	52
5.1.2.1 Parte Experimental.....	52
5.1.2.2 Técnica de Polimerización en Solución.....	53
5.1.2.3 Purificación de Polímeros.....	53
5.2 Caracterización Físicoquímica de Polímeros.....	54
5.3 Evaluación de los polímeros de Acrilamida como Inhibidores de Hdratación de Lutitas en Fluidos de Perforación Base Agua.....	56
5.3.1 Formulación y Procedimiento para la preparación de Fluidos de Perforación Base Agua Inhibidos.....	57
5.3.2 Pruebas para Evaluación de Fluidos de Perforación Base Agua.....	58
5.3.2.1 Capacidad de Intercambio Catiónico.....	58
5.3.2.2 pH.....	58
5.3.2.3 Densidad.....	58
5.3.2.4 Añejamiento Dinámico de los Fluidos.....	59
5.3.2.5 Prueba de Dispersión del Núcleo (DR 4h).....	60
5.3.2.6 Filtración Estática (Filtración API).....	61
5.3.2.7 Enjarre.....	61
5.3.2.8 Expansión en Volumen.....	62
5.3.2.9 Análisis Químico.....	62
5.3.2.10 Tiempo de Succión Capilar.....	64
5.3.2.11 Reología.....	65
Capítulo 6. RESULTADOS Y SU ANALISIS. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIMEROS.....	66
6.1 Síntesis de Polímeros.....	67
6.1.1 Síntesis de Homopolímeros.....	68
6.1.2 Síntesis de Copolímeros.....	69
6.2 Caracterización Físicoquímica.....	70
6.2.1 Análisis Elemental.....	71
6.2.2 Análisis Infrarrojo (IR).....	73
6.2.3 Análisis Térmico Diferencial (DTA). ASTM E-794.....	77
6.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA). ASTM E-1131.....	83
6.2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). ASTM E-1356.....	88
6.2.6 Resonancia Magnética Nuclear de C ¹³	92

Capítulo 7. RESULTADOS Y SU ANALISIS. EVALUACION DE POLIMEROS EN FLUIDOS DE PERFORACION BASE AGUA.....	100
7.1 Formulación.....	101
7.2 Pruebas de Evaluación de Fluidos de Perforación.....	103
7.2.1 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	103
7.2.2 Prueba de Dispersión.....	108
7.2.3 Añejamiento Dinámico de los Fluidos.....	110
7.2.4 Filtración Estática (Filtrado API).....	111
7.2.5 Prueba de Expansión en Volumen.....	114
7.2.6 Propiedades Reológicas.....	117
7.2.7 Análisis Químico.....	137
7.2.7.1 Determinación de cloruros.....	137
7.2.7.2 Alcalinidad del filtrado.....	137
7.2.7.3 Determinación de calcio.....	138
7.2.8 Tiempo de succión capilar.....	140
7.3 Mecanismo de Inhibición.....	143
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	146
BIBLIOGRAFIA.....	150
ANEXO A ANÁLISIS ELEMENTAL.....	A-1
ANEXO B ECUACIONES EMPLEADAS EN LA EVALUACIÓN DE FLUIDOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA	B-1

RESUMEN

Debido a la capacidad de las poliacrilamidas de hidrolizarse en soluciones alcalinas, (el grupo amida se sustituye por un grupo alcohol), una característica importante para la inhibición de la hidratación de arcillas, se propuso el uso de un copolímero de acrilamida (AM), con otro monómero que también contenga el grupo amida; N,N-Dimetilaminopropilacrilamida (DMAPA).

Se esperaba que dichos copolímeros mejoraran las propiedades reológicas del polímero en solución, y por lo tanto en el fluido de perforación base agua.

Las concentraciones usadas en la síntesis de los copolímeros para el monómero DMAPA en la alimentación fueron: 5%, 2%, 1.5%, 0.5% y 0.25%. Como resultado se obtuvieron copolímeros de AM-DMAPA. A los polímeros anteriores se les realizó la caracterización fisicoquímica que incluyó las técnicas siguientes: (a) Análisis Elemental, (b) Espectroscopia Infrarroja, (c) Análisis Térmico Diferencial (DTA), (d) Análisis Termogravimétrico (TGA), (e) Calorimetría Diferencial de Barrido y (f) Resonancia Magnética Nuclear de C¹³. La caracterización fisicoquímica realizada nos permitió la confirmación de que se obtuvo como producto de la reacción de polimerización, el copolímero deseado de AM-DMA, la temperatura de degradación y la temperatura de transición vítrea de cada uno de los polímeros.

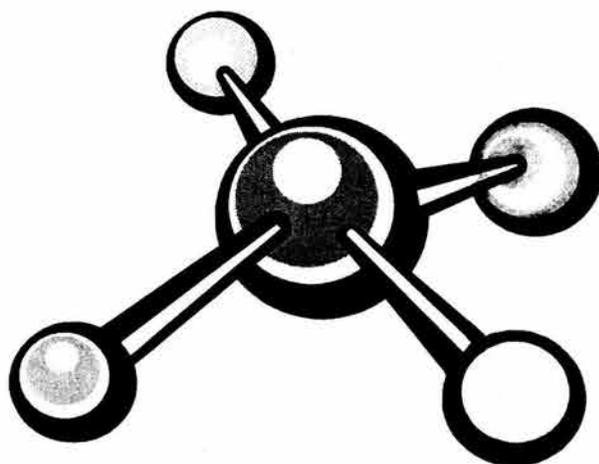
Uno de los copolímeros que se sintetizó fue seleccionado en base a su rendimiento para emplearlo como aditivo inhibidor de hidratación de lutitas en un fluido de perforación base agua. El polímero seleccionado fue el que tenía el porcentaje de 5% en mol del monómero de DMAPA (el de mayor composición de DMAPA). Dicho copolímero fue comparado con un homopolímero comercial de acrilamida para evaluar cual de los dos funcionaba mejor como inhibidor de hidratación en un fluido de perforación base agua. Los resultados de las evaluaciones realizadas con los otros copolímeros no se presentaron en este trabajo, debido a que principalmente se hicieron para conocer cual era la concentración adecuada de polímero en la formulación del fluido base agua, así, se encontró que la concentración adecuada del polímero era de 3 g/l.

Las pruebas que se emplearon para conocer el funcionamiento de los fluidos de perforación base agua se basaron en el API RP 13B1 "Recommended Practice Standard Procedure for Field Testing Water-Based Drilling Fluids", e incluyen la medición de densidad, pH, capacidad de intercambio catiónico, pruebas de dispersión de arcilla, filtración estática (filtrado (API), prueba de expansión en volumen, determinación de propiedades reológicas y análisis químico.

A partir de los resultados que se obtuvieron de las pruebas de capacidad de intercambio catiónico, dispersión y expansión en volumen, se obtuvo que los dos polímeros utilizados (Poliacrilamida Comercial y copolímero de AM-DMA), tuvieron casi la misma capacidad de inhibir la hidratación de las arcillas. También a partir de los resultados de esas pruebas y lo reportado por la literatura se propusieron los mecanismos por los cuales la poliacrilamida comercial y el copolímero de AM-DMA, fueron capaces de inhibir la hidratación de las arcillas.

Sin embargo, con el uso del copolímero de AM-DMA se obtuvo una mejora en todas las propiedades reológicas y tixotropicas del fluido de perforación, dichas propiedades incluyen la viscosidad aparente, la viscosidad plástica, el punto de cedencia y los esfuerzos de gel. Las propiedades anteriores son muy importantes para las funciones de extracción de los recortes del pozo; suspensión de los recortes y del material densificante durante los periodos estáticos y la separación de sólidos, funciones que debe de cumplir un fluido de perforación para una exitosa perforación de un pozo.

CAPITULO 1. INTRODUCCION



CAPITULO 1. INTRODUCCION

1.1 MOTIVACION Y ANTECEDENTES.

La perforación de pozos petroleros en ciertos ambientes, particularmente en formaciones arcillosas sensibles al agua, ha sido muy difícil y también muy costosa. Cuando las arcillas sensibles están expuestas a fluidos acuosos, absorben agua, lo cual da como resultado que se hinchen y/o desintegren llevando a otro problema que es el aumento en la inestabilidad del pozo originado principalmente por la hidratación de lutitas.

Las lutitas son un tipo especial de arcillas que se encuentran durante la perforación, las cuales al estar en contacto con el agua se hinchan, es decir el agua penetra en sus capas interlaminares y provoca un aumento en la distancia entre estas, lo cual ocasiona que se derrumben las paredes, lo que a su vez provoca por ejemplo, que las tuberías y la barrena se atasquen, causando grandes pérdidas económicas. Debido a que no están disponibles fluidos de perforación base agua lo suficientemente inhibidos para eliminar o minimizar la hidratación de las arcillas, se tiene como única alternativa la perforación de esas formaciones sensibles con fluidos de perforación base aceite.

Aunque son más caros que los fluidos base agua, los fluidos base aceite son muy efectivos en controlar las formaciones sensibles al agua y generalmente permiten perforar sin afectar esas formaciones sin dificultad, y por lo tanto aliviando el alto costo. Sin embargo, durante los últimos años las regulaciones ambientales han restringido el uso de los fluidos base aceite en todo el mundo, haciéndolos muchos menos atractivos que antes. Este incremento en las demandas ambientales, ha dado como resultado que se desarrollen nuevos sistemas de fluidos de perforación base agua que contienen inhibidores de hidratación, con la meta de reemplazar a los fluidos base aceite.

En la búsqueda de nuevas alternativas que permitan desarrollar un fluido base agua que inhiba la hidratación de lutitas a lo largo de muchos años se han propuesto el uso de diferentes fluidos de perforación base agua (también llamados lodos), los cuales contienen uno o varios compuestos que son capaces de prevenir la hidratación de las lutitas, dichos compuestos son conocidos como inhibidores de hidratación. De manera que se han propuesto diferentes tipos de lodos, como los lodos tratados con calcio, lodos con cal y yeso; lodos con altas concentraciones de sales inorgánicas como NaCl, KCl y CaCl₂; asfaltos modificados y gilsonitas; lodos con una variedad de aditivos poliméricos, aniónicos como los PACs (Celulosa Polianiónica) y PHPA (Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada), polímeros con funcionamiento catiónico como las aminas cuaternarias,

polímeros anfotéricos (los cuales exhiben características tanto aniónicas como catiónicas) como los poliaminoácidos y polímeros no iónicos como los polioles, glicerol, alcoholes polivinílicos (PVA), y HEC (Hidroxietilcelulosa). Se ha encontrado también que copolímeros como acrilamida-metilpropanosulfonato (AMPS), acetato de vinilo-anhídrido maleico y de alta viscosidad: metil vinil éter-anhídrido maleico tienen una cierta efectividad para estabilizar a las arcillas¹. Sin embargo el uso de ninguno de estos lodos ha sido completamente satisfactorio en la inhibición de arcillas altamente sensibles al agua, además el uso de muchos de estos materiales es también restringido por consideraciones ambientales².

A pesar de que se ha alcanzado cierto grado de éxito con el empleo de fluidos de perforación base agua inhibidos, el mecanismo de cómo los compuestos estabilizan a las arcillas todavía no está muy bien entendido, pero algunos autores piensan que es el resultado de moléculas de polímero hidratadas que interactúan con el agua y la superficie de las arcillas por un proceso de adsorción³.

Se han sugerido una variedad de razones y mecanismos para explicar porque los polímeros son capaces de estabilizar a las arcillas, así como de los factores que tienen influencia sobre estos. La mayoría de los inhibidores poliméricos parecen adsorberse y/o absorberse sobre la superficie de la arcilla. Algunos investigadores han descrito a este mecanismo como "encapsulación de las arcillas por el polímero". Sin embargo, otros autores concluyen que la mera adsorción sobre la superficie de la arcilla no es suficiente para estabilizarla, por lo que está involucrada una combinación de adsorción, puenteo y floculación como el mecanismo capaz de prevenir la inhibición^{1,2,3,4,5,6,7}.

Como ya se mencionó, dentro de los polímeros que han mostrado una alta efectividad en la inhibición de lutitas, se encuentran las poliacrilamidas, dentro de este grupo, la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (PHPA) ha resultado ser la más efectiva para prevenir la hidratación, también se han propuesto copolímeros de acrilamida como acrilamida-metilpropanosulfonato (AMPS) y acrilato-acrilamida que han resultado ser efectivos como estabilizadores de arcillas².

Se han sintetizado copolímeros de acrilamida (AM) con sodio-2-sulfoetilmetacrilato (NaSEM) y AM con sodio-2-acrilamido-2-metilpropano (AMPS). La caracterización de los copolímeros es realizada mediante técnicas de Análisis Elemental, Espectroscopia Infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear de C¹³ (C¹³-NMR). Dichos copolímeros tienen la capacidad de intercambiar hidrógenos y muestran comportamiento de electrolitos en solución acuosa, lo cual los hace de especial interés para su uso en los fluidos de perforación base agua como inhibidores de hidratación de arcillas⁸. Otro de los copolímeros que pueden emplearse son los de acrilamida (AM)-ácido acrílico (AAc), los cuales pueden sintetizarse de dos maneras, a partir de la hidrólisis de poliacrilamida de alto peso

molecular, o por la copolimerización de los monómeros correspondientes, dicho copolímero también muestra un comportamiento de electrolito en solución acuosa en pH alcalino^{9,10}.

Los copolímeros de acrilamida (AM) con N-alkilacrilamida (los monómeros de alquil acrilamida son de ocho, diez y doce carbonos) son capaces de formar dominios ordenados en soluciones acuosas, además dichos compuestos tienden a proporcionar un incremento muy marcado en la viscosidad aparente a bajas fracciones mol del N-alkilacrilamida en el copolímero, dicha viscosidad puede incrementarse aún más empleando sales como el cloruro de sodio o el cloruro de calcio. Dichos polímeros pueden tener aplicaciones comerciales importantes en los fluidos de perforación, floculación, súper absorbencia y en formulaciones de pinturas¹¹.

Se han sintetizado y también caracterizado copolímeros de acrilamida (AM) con sodio 3-Metacrilamido-3-metilbutanoato (NaAMB), los cuales tienen comportamiento de electrolitos en solución y además tienen la propiedad de ser estables aún con la presencia de sales como el cloruro de calcio (CaCl_2). Lo anterior es posible debido a que la introducción del grupo metilo en el carbón- α de este monómero promete dar rigidez a la cadena principal del polímero dando una inhibición de rotación de los enlaces C-C¹².

Los copolímeros de acrilato-acrilamida (AM), también han resultado efectivos como parte de un fluido de perforación base agua, como inhibidores de hidratación. Dichos copolímeros también tienen comportamiento de electrolito en solución acuosas y pueden emplearse en sistemas que contengan cloruro de potasio o agua fresca¹³.

Además de su capacidad para inhibir a las arcillas los polímeros deben de ser compatibles con los demás componentes que forman al fluido de perforación, deben de ser estables bajo condiciones de alta temperatura y presión y sobre todo ayudar a que se mantengan excelentes propiedades reológicas durante todo el proceso de perforación aún bajo condiciones de alto contenido de sólidos¹⁴.

El copolímero que se propuso en el presente trabajo es el copolímero de Acrilamida-N-N-Dimetilaminopropilacrilamida. Debido a la capacidad de las poliacrilamidas de hidrolizarse en soluciones alcalinas (el grupo amida se sustituye por un grupo alcohol), una característica importante para la inhibición de lutas. Además dicho copolímero presentó una mejora en las propiedades reológicas del fluido.

1.2 OBJETIVOS

- Sintetizar homopolímeros de acrilamida por medio de Polimerización en Solución.
- Sintetizar copolímeros de acrilamida (AM) y N,N-dimetilaminopropilacrilamida (DMAPA) por medio de Polimerización en Solución.
- Hacer la Caracterización Físicoquímica de los homopolímeros y copolímeros.
- Análisis comparativo de las propiedades de los homopolímeros y copolímeros a partir de la Caracterización Físicoquímica.
- Realizar las pruebas en fluidos de perforación que contengan los homopolímeros y copolímeros para evaluar su eficiencia como inhibidores de hidratación de lutitas.

1.3 ESTRUCTURA DE LA TESIS.

En el Capítulo 2 de la presente investigación, se presenta la teoría correspondiente a la síntesis y caracterización fisicoquímica de los polímeros. Los polímeros que se sintetizaron fueron obtenidos mediante polimerización por radicales libres empleando como iniciadores el par redox bisulfito de sodio/persulfato de potasio. La caracterización incluyó técnicas como: (a) Análisis Elemental, (b) Espectroscopia Infrarroja, (c) Análisis Térmico Diferencial (DTA), (d) Análisis Termogravimétrico (TGA), (e) Calorimetría Diferencial de Barrido y (f) Resonancia Magnética Nuclear de C^{13} ; cuyos principios básicos se resumen en este capítulo.

En el Capítulo 3 se describe de manera breve la teoría referente a las arcillas, lo cual nos permitió conocer algunas propiedades como su composición, su estructura y la interacción roca-fluido. La interacción roca-fluido es la parte que nos permitió, proponer un mecanismo de inhibición de hidratación de arcillas.

En el Capítulo 4, muestra la teoría referente a los fluidos de perforación, para que el lector conozca que es un fluido de perforación, su clasificación, sus funciones, sus propiedades reológicas, composición, etc. Dicha Teoría es de importancia ya que nos permitió obtener un fluido de perforación base agua, en la cual se integraron como un aditivo inhibidor de hidratación de lutitas a los polímeros que se sintetizaron.

En el Capítulo 5, se explica el trabajo experimental realizado, incluyendo la manera de cómo se sintetizaron en el laboratorio los homopolímeros y copolímeros de los monómeros de AM y DMAPA, su purificación, la caracterización fisicoquímica realizada a cada uno de ellos, además de las pruebas de desempeño que son de rutina en un fluido de perforación base agua. Dentro de las pruebas de desempeño de los polímeros para determinar su capacidad de inhibición de lutitas se encuentran el pH, filtrado a baja presión y baja temperatura (filtrado API), densidad, capacidad de intercambio catiónico, reología, hinchamiento lineal y dispersión.

En el Capítulo 6 se muestran los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los homopolímeros y los copolímeros sintetizados, así como de una poliacrilamida comercial.

El Capítulo 7 se encuentran los resultados de la evaluación de uno de los copolímeros de AM-DMAPA y una poliacrilamida comercial empleados como aditivos inhibidores de hidratación en un fluido de perforación base agua.

CAPITULO 2. POLIMERIZACION Y CARACTERIZACION DE POLIMEROS.



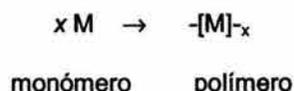
CAPITULO 2. POLIMERIZACION Y CARACTERIZACION DE POLIMEROS^{15,16,17}.

2.1 POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES.

El propósito de esta sección es dar una introducción básica a la polimerización por radicales libres para quienes no están familiarizados con este tipo de reacción.

2.1.1 Polimerización en cadena.

La polimerización involucra el enlace de pequeñas moléculas de *monómero* para formar una molécula de cadena larga conocida como *polímero* o *macromolécula*. En la situación más simple, la polimerización puede ser representada por:



donde M representa a la molécula de monómero y --[M]_x a la unidad de monómero en la cadena polimérica. Se debe notar que la cadena de polímero esta representada por una *unidad repetida* (la cual es la unidad de monómero en este ejemplo) y el *grado de polimerización* el cual es el número de unidades repetidas en la cadena del polímero (x en este ejemplo). La naturaleza química de la unidad repetitiva y el grado de polimerización controlan las propiedades de los polímeros.

Las polimerizaciones en las cuales la cadena crece exclusivamente por la reacción de moléculas de monómero con un grupo reactivo al final de la cadena son conocidas como *polimerizaciones en cadena*. Estas reacciones usualmente requieren de una reacción inicial entre el monómero y un *iniciador* para empezar con el crecimiento de la cadena. Una característica de estas polimerizaciones es que las moléculas con alto grado de polimerización son producidas desde muy al principio de la reacción (es decir a bajas conversiones de monómero), el monómero es consumido establemente a lo largo de toda la reacción tal como el número de moléculas de polímero formadas se incrementa.

2.1.2 Química de la Polimerización por Radicales Libres.

La polimerización por radicales libres es el método de polimerización más ampliamente usado en la polimerización en cadena y es casi exclusivamente utilizado para la preparación de polímeros de monómeros oleofínicos con la estructura general $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$, en donde R_1 y R_2 son dos grupos sustituyentes los cuales pueden ser idénticos, pero comúnmente son diferentes.

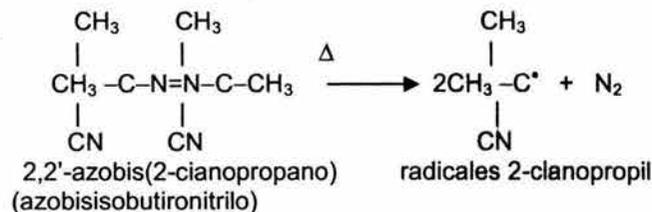
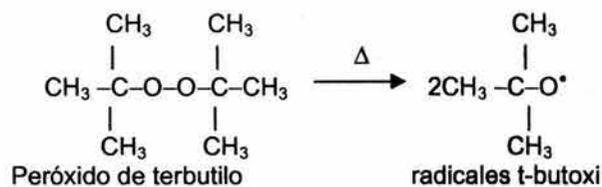
La polimerización por radicales libres puede ser dividida en tres distintas etapas: *iniciación*, *propagación* y *terminación*. En la primera etapa un iniciador es utilizado para producir *radicales libres* los cuales reaccionan con un monómero olefínico para *iniciar* la polimerización. Cada cadena de polímero se propaga por una adición secuencial de moléculas de monómero con un radical libre reactivo el cual es conocido como *centro activo* y es transferido para crear nuevamente un sitio reactivo al final de la cadena. La terminación en el crecimiento de la cadena de polímero resulta de las reacciones entre cadenas de polímero crecientes reactivas.

2.1.2.1 Iniciación

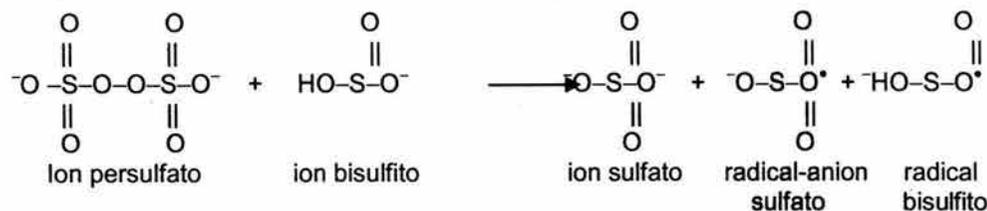
Esta etapa de la reacción involucra la creación de un centro activo de radical libre y usualmente tiene lugar en dos pasos. El primero es la formación de los radicales libres a partir del iniciador y el segundo es la adición de uno de esos radicales libres a la molécula de monómero.

Hay dos principales formas en las cuales puede ser formado un radical libre: (1) Escisión homolítica (es decir homólisis) de un solo enlace y (2) transferencia de un solo electrón para formar un ión o molécula (es decir, reacciones redox).

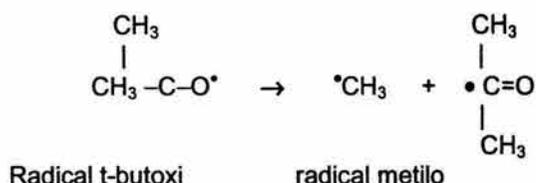
La homólisis es alcanzada por la simple aplicación de calor (Δ) ya que existen muchos compuestos que sufren *termólisis* en el rango de temperatura de 50-100°C. Los iniciadores más importantes de esta clase son los que poseen un grupo peróxido (-O-O-) o azo (-N=N-), a continuación se presentan algunos ejemplos:



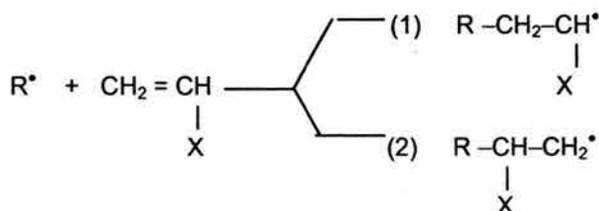
Las *Reacciones Redox* son utilizadas cuando es necesario realizar la polimerización a bajas temperaturas. Un ejemplo de importancia en las polimerizaciones es el siguiente:



Muchos de los radicales producidos por el sistema de iniciación sufren adicional rompimiento antes de reaccionar con el monómero, por ejemplo:



Los radicales libres formados a partir de sistema de iniciadores son conocidos como *radicales libres primarios* y deben reaccionar con el monómero para iniciar la polimerización. Esto involucra el ataque del enlace π de la molécula de monómero, una reacción que puede proceder de dos formas:

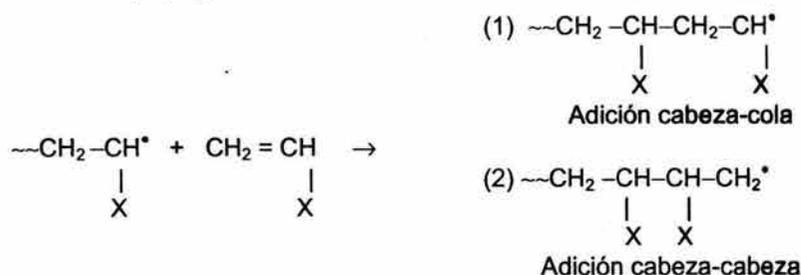


El ataque al monómero en el carbono metileno es menos impedido estéricamente y da un radical libre que es más estable debido a que el grupo X sustituyente estabiliza al sitio del radical libre por impedimento estérico (los efectos inductivos no son importantes debido a que no hay carga en el radical). Es decir la reacción es *regioselectiva* con el modo de adición (1) predominante.

2.1.2.2 Propagación

La etapa de propagación involucra el crecimiento de la cadena de polímero por la adición rápida secuencial de moléculas de monómero al centro activo. El tiempo requerido para cada adición de monómero típicamente es del orden de milisegundos y muchas miles de adiciones pueden tener

lugar dentro de pocos segundos. Así como en la etapa de iniciación también hay dos posibles modos de propagación:

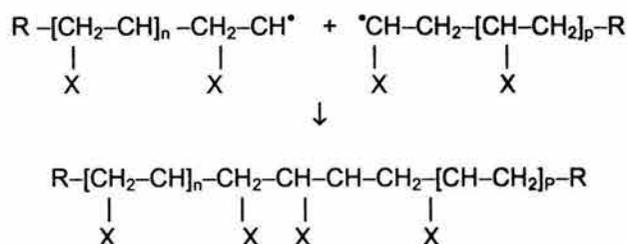


La etapa de propagación también es regioselectiva, con el modo (1) predominando nuevamente la adición por las mismas razones que se describieron en la etapa de iniciación. Aquí las cadenas poliméricas comprenden principalmente enlaces cabeza-cola y ocasionalmente se esperan enlaces cabeza-cabeza. La proporción de los enlaces cadena-cola dependen del grupo sustituyente X.

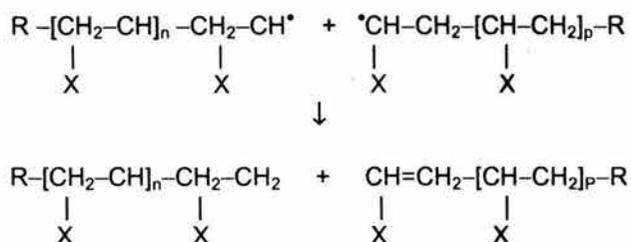
2.1.2.3 Terminación.

En esta etapa de la reacción se termina el crecimiento de la reacción. La *combinación* y la *desproporcionación* son las dos más comunes reacciones de terminación, ambas involucran la reacción entre dos cadenas de polímero crecientes.

La combinación involucra el acoplamiento de dos cadenas para formar una sola molécula de polímero:



da como resultado un enlace cabeza-cabeza en el punto de acoplamiento. En la desproporcionación un átomo de hidrógeno es abstraído de una de las cadenas por otra:

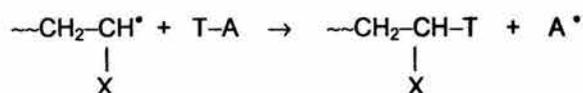


Resultando en la formación de dos moléculas de polímeros una con un grupo final saturado y la otra sin un grupo final saturado. Note que las cadenas tienen fragmentos de iniciador sólo en uno de los extremos en contraste con la combinación que posee en ambos extremos fragmentos del iniciador.

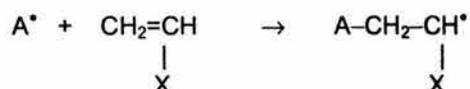
En general ambas de estas reacciones de terminación contribuyen pero en diferente extensión dependiendo del monómero y de las condiciones de polimerización.

2.1.2.4 Transferencia de Cadena.

Además de la combinación y la desproporción hay un número de otras reacciones que contribuyen con la terminación del crecimiento de la cadena radical. Estas reacciones son conocidas como *reacciones de transferencia de cadena* y pueden ser representadas por



En donde T y A son fragmentos ligados por un solo enlace en una molécula hipotética TA. La cadena de radical abstrae T* (usualmente un átomo de hidrógeno o un halógeno) para dar una molécula de polímero "muerto" y el radical A*, el cual puede reaccionar con una molécula de monómero para iniciar el crecimiento de una nueva cadena:

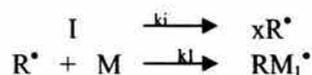


En muchos casos esta reacción es fácil de manera que el crecimiento de una de las cadenas del polímero es terminada prematuramente, la concentración de las cadenas activamente propagantes no es afectada.

2.1.3 Cinética de la Polimerización por Radicales Libres

La química descrita en la sección anterior puede ser convenientemente generalizada en la forma del esquema cinético 1 mostrado a continuación. Debido a que las reacciones individuales en el esquema son principalmente procesos químicos, estas pueden ser analizadas directamente para obtener ecuaciones que describan la cinética de la polimerización por radicales libres.

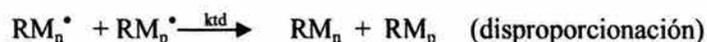
Iniciación



Propagación



Terminación



Transferencia de cadena



Esquema 1. Esquema general de la cinética de polimerización por radicales libres: x es el número de radicales libres primarios R* formados a partir de una molécula de iniciador I (usualmente x=1 o 2); M representa al monómero ya sea en la unidad monomérica o en la molécula de polímero; RM_n* y RM_p* son las cadenas radicales propagantes con grados de polimerización igual a y p respectivamente; RM_n, RM_p y RM_{n+p} son las cadenas de polímero terminadas ("muertas") con grados de polimerización n, p y n+p respectivamente; T-A representan a las especies que sufren transferencia de cadena; los símbolos para cada coeficiente de velocidad de reacción están dados arriba de las flechas de reacción en cada proceso.

2.1.4 Rapidez de Polimerización.

La rapidez a la cual un monómero es consumido en la polimerización es una importante cantidad y es conocida como la *rapidez de polimerización*, R_p. Con base al esquema 1 y con la suposición de que el coeficiente de velocidad k_p para la propagación es independiente de la longitud de la cadena y que no hay reacciones de transferencia de cadena se puede escribir la siguiente expresión para R_p:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (1.1)$$

Donde k_t es el coeficiente de velocidad para la reacción de terminación dada por k_t=k_{tc} + k_{td}.

2.1.5 Grado de polimerización.

El número promedio del grado de polimerización, x_n del polímero producido por una reacción en cadena esta dado por:

$$x_n = \frac{\text{moles de monómero consumidas por unidad de tiempo}}{\text{moles de polímero formadas por unidad de tiempo}} \quad (1.2)$$

2.2 CARACTERIZACION FISICOQUIMICA.

La caracterización fisicoquímica de un polímero permite conocer su estructura, propiedades químicas y físicas, lo que a su vez nos ayuda a establecer las condiciones más adecuadas de proceso y uso.

Las propiedades físicas de los polímeros dependen, principalmente, de su formulación química, peso molecular o distribución de pesos moleculares, ordenamiento atómico (cristalinidad, dominios de fases) y micro estructura (ramificación, secuencia de monómeros). Estos factores tienen una gran influencia sobre los parámetros de procesamiento y las propiedades finales. Por ejemplo, en el polietileno las condiciones de síntesis modifican el grado de ramificación de las cadenas poliméricas, lo que a su vez influye sobre la capacidad de cristalización, lo cual resulta en un cambio de sus propiedades reológicas y resistencia mecánica.

La caracterización de polímeros comprende diferentes métodos y técnicas de evaluación de parámetros, como lo son:

1. Análisis químico.(composición general y secuencia de monómeros)
2. Peso molecular
3. Tamaño y forma
4. Orden en estado sólido
5. Comportamiento térmico

Dentro de cada tipo existen diferentes métodos para llevar a cabo la determinación de parámetros de polímeros; enseguida se mencionan algunos equipos y su principal área de aplicación.

1.- Composición química y micro estructura.

Técnica o equipo	Aplicación típica
Análisis elemental	Composición química
Resonancia magnética nuclear de alta resolución (HRNMR) y de carbono trece	Micro estructura (ramificaciones y secuencia en copolímeros)
Espectroscopia infrarrojo	Composición química Ramificaciones y cristalinidad en algunos polímeros
Cromatografía de gases	Análisis de compuestos volátiles en polímeros y formulaciones Caracterización por degradación térmica, de polímeros Pureza de monómeros y disolventes Identificación y cuantificación de aditivos volátiles

2.- Pesos moleculares y su distribución

Técnica o equipo	Aplicación típica
Osmometría de membrana	Peso molecular número promedio
Dispersión de luz	Peso molecular peso promedio Parámetros estadísticos de tamaño (radio de giro y distancia de extremo a extremo) Formas de macromoléculas en solución Determinación de ramificaciones
Ultracentrifugación	Promedio de peso molecular Mz y Mz +1
Viscosimetría de soluciones	Peso molecular viscosímetro promedio Viscosidad intrínseca Ramificaciones
Cromatografía de permeación en gel (GPC)	Distribución de pesos moleculares
Correlaciones	Diferentes promedios

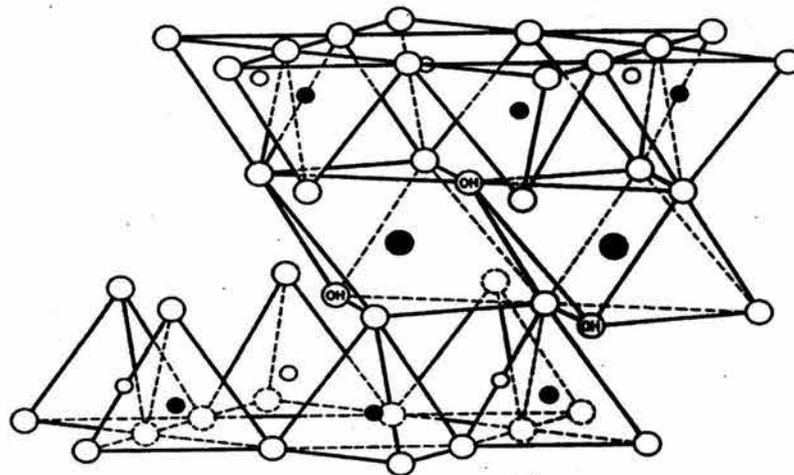
3.-Orden en estado sólido y estructura

Técnica o equipo	Aplicación típica
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	Estructuras cristalinas Estructuras de fracturas Estructuras en perfiles y películas Estudio de inclusiones, aglomerados y huecos en matrices poliméricas
Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	Estudio de la forma de cristales Estructuras fibriles
Difracción de rayos X (SAXD WAXD)	Porcentajes de cristalinidad Medida de dimensiones de cristales Estudio de fases en mezclas polimérica Agregados moleculares

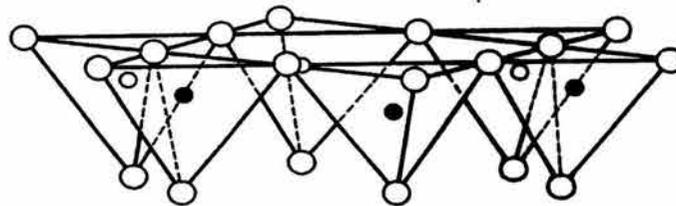
4.-Comportamiento térmico

Técnica o equipo	Aplicación típica
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	Temperaturas de transición en polímeros Determinación de capacidades caloríficas Estabilidad térmica Cristalinidad Evaluación de antioxidantes
Análisis termogravimétrico	Cuantificación de sustancias volátiles Estudios de termoestabilidad Cuantificación de cenizas
Análisis térmico mecánico (TMA)	Cambios de volumen en función de la temperatura Transición de fase Módulo tensil Punto de reblandecimiento
Análisis dinámico mecánico (DMA)	Estudios de propiedades viscoelásticas de polímeros Determinación de transiciones de segundo orden

CAPITULO 3. LUTITAS Y ARCILLAS.



Cationes intercambiables
 nH_2O



○ Oxígeno (OH) Hidroxilos ● Aluminio, hierro, magnesio
○ y ● Silicio, ocasionalmente Aluminio

CAPITULO 3. LUTITAS Y ARCILLAS^{18,19,20,21,22,23,24}

3.1 LUTITAS.

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 . Las lutitas pueden contener algo de materia orgánica. 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

La siguiente tabla presenta la clasificación general de las lutitas:

CLASE	TEXTURA	CIC	CONTENIDO DE AGUA	% PESO DE AGUA	CONTENIDO DE ARCILLA	% PESO DE ARCILLA	DENSIDAD
A	Suave	20-40	libre y enlazada	25-70	montmorillonita e illita	20-30	1.2-1.5
B	Firme	10-20	enlazada	15-25	illita y láminas mezcladas de montmorillonita-illita	20-30	1.5-2.2
C	Dura	3-10	enlazada	5-15	trazas de montmorillonita en illita	20-30	2.2-2.5
D	Quebradiza	0-3	enlazada	2-5	illita, caolín y clorita	5-30	2.5-2.6
E	Firme-dura	10-20	enlazada	2-10	mezclas de láminas de montmorillonita-illita	20-30	2.3-2.7

3.2 ARCILLAS.

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 dos micras, y que se compone 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.

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 este (o hidroxilos si se necesita balancear la estructura)(ver figura 3.1).

Los tetraedros se agrupan en una red hexagonal, la cual se repite indefinidamente para formar una hoja tetraédrica (T) de composición $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ (figura 3.2).

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 o Mg) en esta unidad el aluminio está en coordinación octaédrica con seis átomos de oxígeno o hidroxilos equidistantes al átomo central (figura 3.2).

Los octaedros también se unen para generar hojas octaédricas (O), cuya fórmula es: $\text{Al}_2(\text{OH})_6$.

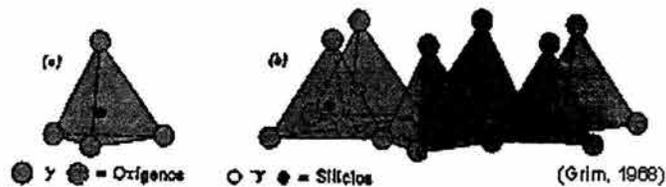


Figura 3.1 Dibujo esquemático mostrando (a) un tetraedro SiO_4 aislado y (b) capa de tetraedros dispuestos en red hexagonal.



Figura 3.2 Dibujo esquemático mostrando (a) unidad octaédrica aislada y (b) hoja de unidades octaédricas

3.2.1 Estructura de las Arcillas.

Las arcillas más abundantes en las lutitas son:

- ♦ Caolinita
- ♦ Montmorillonita
- ♦ Illita
- ♦ Clorita

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. Las hojas tetraédricas de silicio y las octaédricas de aluminio se unen compartiendo oxígenos, mientras que la superficie inferior de la hoja octaédrica esta compuesta de iones hidroxilo (figura 3.3). 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.

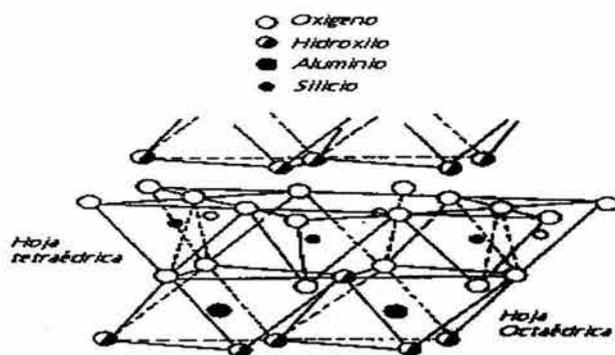


Figura 3.3. Estructura de la capa de caolinita. Está compuesta de una hoja tetraédrica unida a una hoja octaédrica.

Debido a 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 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 (figura 3.4). 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.



Figura 3.4 Empacamiento de dos capas para formar cristales de caolinita.

Montmorillonita. La montmorillonita (esmeectitas) están compuestas de láminas tipo T-O-T, 2:1 (figura 3.5), cada lámina tiene tres 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.

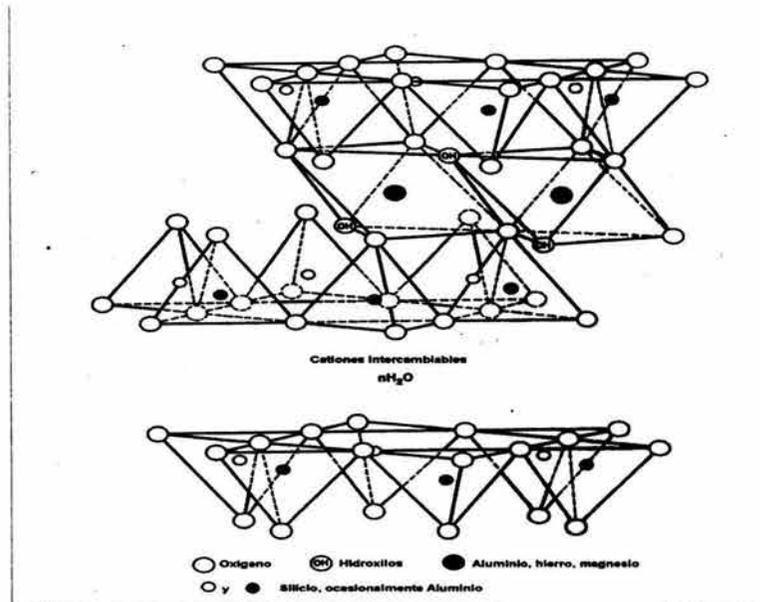


Figura 3.5. Enlace entre una hoja octaédrica y dos tetraédricas enlazadas a través de átomos de oxígeno.

En el apilamiento de las hojas de silicato-aluminato-silicato 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 (figura 3.6). Por lo tanto, el espacio entre las láminas no está fijo, pero varía de 0.96 nm cuando las moléculas no polares están entre las láminas hasta una completa separación de las láminas en ciertos casos (el espesor se incrementa cuando el momento dipolo del líquido reaccionante se incrementa).

ilita: La estructura básica de los minerales de ilita 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 que se posicionan entre las láminas. En algunas ilitas 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).

Clorita. La principal estructura de la clorita es la del tipo 2:1 o lámina tipo T-0-T. Se caracteriza porque las láminas están unidas con hojas de brucita ($Mg(OH)_2$) 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 (figura 3.7).

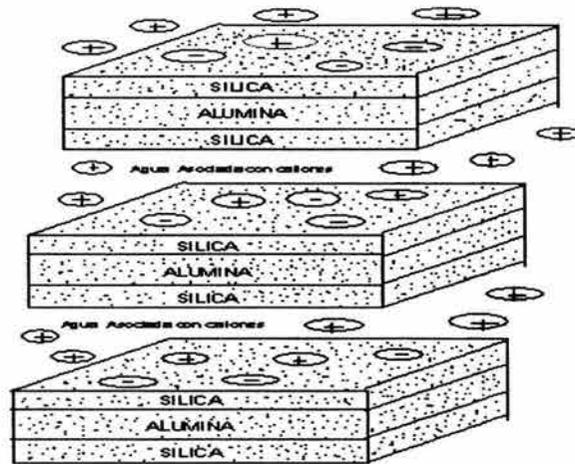


Figura 3.6 Sección que muestra las tres capas de montmorillonita. Cada capa está compuesta de tres hojas separadas por agua asociada y cationes.

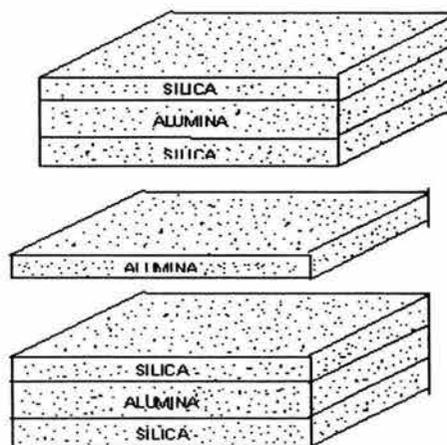


Figura 3.7 Diagrama de la estructura de una capa mezclada de la arcilla clorita. La capa de alúmina es muchas veces reemplazada por brucita ($Mg(OH)_2$).

3.2.2 Propiedades de las arcillas.

3.2.2.1 Carga superficial.

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

- 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 Al^{3+} por el Si^{4+} deja un exceso de carga negativa dentro de la estructura de la red. Sustituciones similares, tales como Fe^{2+} y Mg^{2+} por Al^{3+} , 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.
- Enlaces rotos o dislocaciones a lo largo de las caras del cristal generan cargas positivas.
- Hidroxilación de óxidos minerales y silicatos en agua: esta reacción tiene lugar sobre la superficie expuesta del mineral y puede ser visualizada como sigue (figura 3.8):



donde:

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

MO^- = Ion óxido

MOH = sitio hidroxilado.

Romper un enlace metal-oxígeno produce dos superficies hidroxílicas. Estos sitios hidroxílicos son anfotéricos 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 elevado hay muchos OH^- , es decir en ambiente básico, por lo tanto, 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.

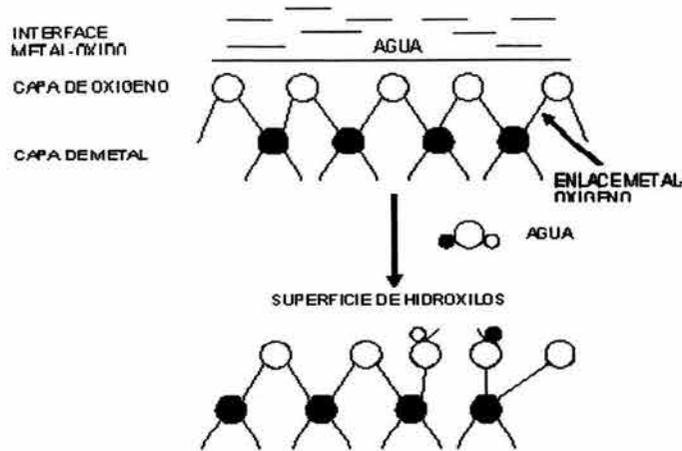


Figura 3.8 Representación esquemática de una porción de un óxido mineral en la superficie mostrando el mecanismo por el cual se forman los hidroxilos. Un enlace metal-oxígeno es roto durante el proceso.

3.2.2.2 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 interfase 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 (figura 3.9):

- La carga positiva está totalmente localizada en un 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 (figura 3.9a).
- 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 (figura 3.9b).
- 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 (figura 3.9c).

- 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 (figura 3.9d).

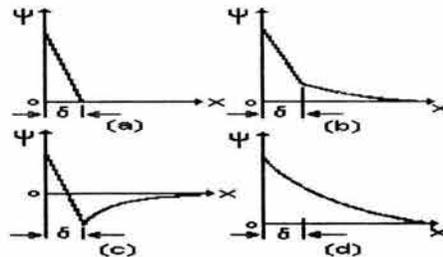


Figura 3.9 Variación del potencial en diferentes tipos de capas dobles.

La distribución de los iones en la doble capa da como resultados 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.

La diferencia de potencial del plano de corte al seno de la solución es conocida como el "Potencial Zeta", y es el factor más importante en lo que se refiere al control del comportamiento de la partícula (figura 3.10).

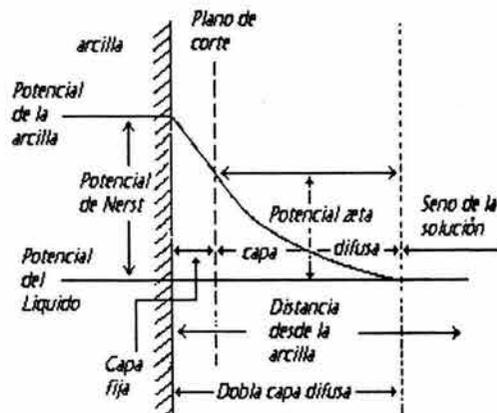


Figura 3.10 Diagrama de ilustración del Potencial Zeta.

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 puede 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 (figura 3.10):

- 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 cationes agregados, 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 conocida como el Potencial de Nerst. En una suspensión de arcilla este potencial es independiente de los electrolitos en solución (figura 3.10).

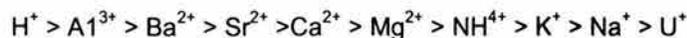
3.2.2.3 Capacidad de intercambio catiónico.

Se define como la máxima cantidad de un catión que puede ser adsorbido por la arcilla, debido a una deficiencia en la carga positiva, o un exceso de carga negativa en los tetraedros u octaedros que forman los silicatos. Estos cationes son los de la sustitución isomórfica. Frecuentemente esta propiedad se abrevia como: C.I.C. Para determinar la capacidad de intercambio es necesario efectuar una lixiviación de la arcilla con cierto electrolito, para que de este modo la arcilla esté constituida por un sólo tipo de catión intercambiable.



Un peso equivalente de "Y" reemplaza a un peso equivalente de "X". La reacción anterior depende de: (a) la naturaleza de los cationes, (b) sus concentraciones relativas, (c) la naturaleza de la arcilla y (d) reacciones secundarias.

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:



3.3 PROCESO Y MECANISMOS DE HIDRATACION DE ARCILLAS.

3.3.1 Hidratación de Arcillas

La interacción roca-fluido juega un papel fundamental durante la perforación de un pozo, especialmente en formaciones arcillosas sedimentarias donde el mecanismo predominante es la hidratación de lutitas.

El efecto producido por la hidratación de lutitas se traduce en un incremento en el espacio basal en valores definidos desde 12.4 a 21 Å, que corresponde a un número entero de moléculas de agua que pueden ser desde 1 hasta 4 capas monomoleculares de agua dependiendo del catión de saturación, ya que dichos cationes tienen diferentes grados de hidratación, por ejemplo si el catión es Ca^{2+} o Mg^{2+} la expansión de la esmectita anhidra será de 10 Å hasta un máximo de 20 Å, en cambio si se tratara de Na^+ la expansión es aún mayor pudiendo llegar hasta 160 Å. Lo cual significa que el ión Na^+ tiene un grado de hidratación mayor al del Ca^{2+} o Mg^{2+} .

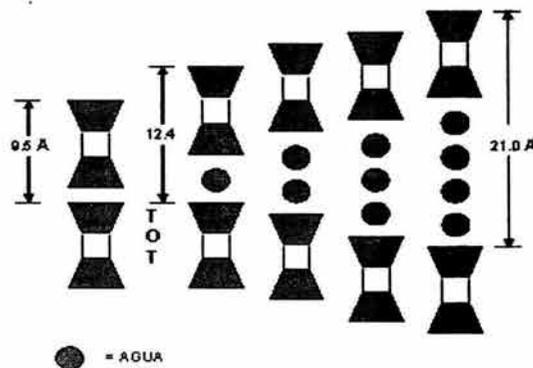


Figura 3.11. Expansión de la red por absorción de moléculas de agua.

3.3.2 Mecanismo de Hidratación de Arcillas.

El proceso de hidratación consta de las siguientes etapas:

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

Etapla 2. Electrostáticamente sus cargas se encuentran distribuidas de la siguiente forma: las cargas negativas se acumulan en las superficies planas de las laminitas y en los bordes de estas se ubican las cargas positivas.

Etapa 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 interlamilar. La primera capa de agua está unida a la superficie por enlaces de hidrógeno a la red hexagonal de átomos de oxígeno. Por lo tanto, las moléculas de agua están también en coordinación hexagonal. Las siguientes capas están unidas de modo similar a la primera y por lo tanto también se coordinan de manera semejante (figura 3.11). La fuerza de los enlaces disminuye con la distancia.

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.

Este tipo de hidratación genera presiones de hinchamiento elevadas, pero el aumento en el volumen ("bulk") es comparativamente pequeño.

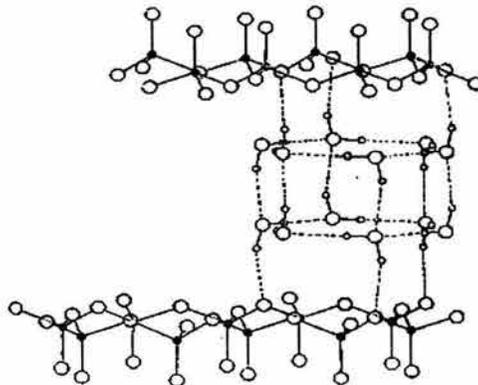


Figura 3.12 Capas de agua combinadas entre capas de vermiculita parcialmente deshidratada.

Etapa 4. Hidratación osmótica o intercrystalina: 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 interlamilar ocasionando un aumento en el espacio "c-espacio" 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 tanto si se quiere retardar la hidratación osmótica es necesario aumentar la concentración de electrolitos del seno de la solución (figura 3.12).

Las presiones de hinchamiento generadas por la hidratación osmótica son bajas, sin embargo, el aumento en el volumen ("bulk") 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.

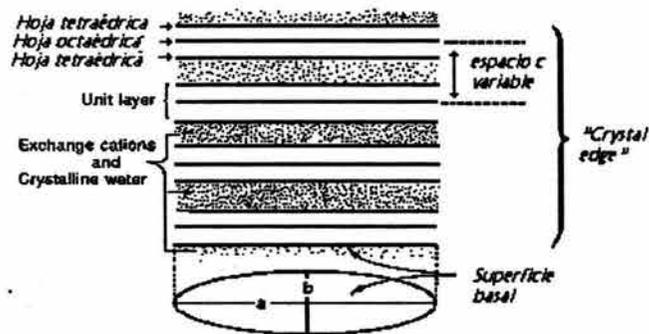


Figura 3.13 Representación esquemática de una capa de arcilla expandiéndose a tres capas.

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 interlamina ocasionando el hinchamiento característico de ciertas arcillas.

Etapa 6. Las moléculas de agua continúan entrando al espacio interlamina, neutralizando parcialmente las superficies expuestas, pero manteniéndolas separadas.

Etapa 7. Cuando el equilibrio de hidratación se ha alcanzado, se forma una estructura interna hidratada que hace coincidir los bordes cargados positivamente con las caras planas cargadas negativamente, permitiendo que las moléculas de agua entren y salgan libremente. Si la arcilla está sometida a esfuerzos mecánicos puede derrumbarse, pero tiende a formarse nuevamente debido a que las hojas mantienen una fuerte carga electrostática que las atrae.

El proceso de hidratación de las arcillas, puede dividirse según el tipo de interacción entre las partículas en hidratación superficial o cristalina e hidratación osmótica.

3.4 MECANISMOS DE INHIBICION DE ARCILLAS EMPLEANDO FLUIDOS DE PERFORACION.

Los mecanismos de inhibición de un fluido de perforación son:

a) Adición de electrolitos: ciertas sales solubles son usadas en los lodos base agua para controlar el hinchamiento mediante dos mecanismos:

- Intercambio catiónico: retarda el hinchamiento osmótico.
- Modificación de la actividad del lodo: inhibe la hidratación.

b) Encapsulamiento: adsorción de polímeros de alto y bajo peso molecular.

c) Balance o equilibrio osmótico: Lodos base aceite como las emulsiones.

d) Fluidos que no mojan: Lodos 100% base aceite.

e) Taponamiento de microfracturas: como asfaltos dispersables en agua.

f) Control del pH.

La adición de electrolitos y encapsulación que son los principales mecanismos de inhibición de lutitas en fluidos de perforación base agua.

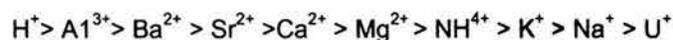
3.4.1 Adición de electrolitos.

3.4.1.1 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. (Figura 3.13)

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 concentraciones equivalentes algunos cationes son absorbidos 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

sodios más hidratables como resultado de reacciones de acción de masa. Como resultado el volumen de sólido aumenta.

Los cationes con grandes diámetros y bajas energías de hidratación como: K^+ , NH_4^+ , Cs^+ y Rb^+ se adsorben más selectivamente que el Na^+ y el Cs^+ . Por ejemplo, los iones de Ca^{2+} , con una capacidad de intercambio elevada, reemplazarán a los cationes de Na^+ en la estructura de la arcilla ocasionando que ésta se colapse y provoque una reducción en el volumen de sólido. Sin embargo iones como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} debido a su gran tamaño y energía de hidratación, es lógico suponer que ocasionarán que las placas de arcillas se mantengan más abiertas, lo que acelerará la adsorción de agua.

El ión K^+ es el más efectivo debido a su pequeño tamaño 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 de atractivas.

Dependiendo de la energía de hidratación, el agua será más o menos retenida por los cationes.

Por lo tanto podemos concluir que los cationes con diámetros más pequeños y con energías de hidratación bajas serán los que deban usarse para reemplazar a otros más grandes 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 considerablemente.

Este mecanismo es inefectivo cuando las arcillas que se hinchan tienen pocos o ningún catión intercambiable.

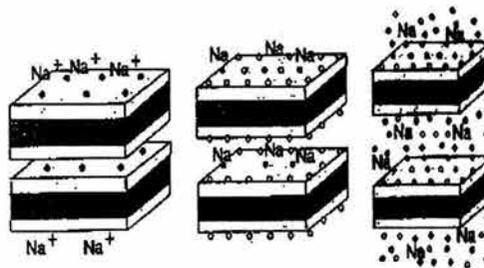


Figura 3.14 Representación esquemática del intercambio catiónico.

3.4.2 Encapsulación

La inhibición por medio de polímeros no sólo consiste en el encapsulamiento empleando polímeros de alto peso molecular, sino que también se pueden utilizar polímeros de bajo peso molecular los cuales tendrían una función similar a la de los electrolitos.

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. A continuación se mencionarán algunas de las variables que influyen en el mecanismo de inhibición así como la modificación al propio mecanismo.

3.4.2.1 Peso molecular.

Existen dos mecanismos de inhibición de acuerdo con el peso molecular del polímero (figuras 3.14 y 3.15):

- *Polímeros con bajo peso molecular:* la adsorción de polímeros con bajo peso molecular es lenta porque las moléculas de polímero deben entrar a través de las láminas. Por lo que la rapidez de adsorción disminuye al aumentar el peso molecular. Esta adsorción del polímero es similar a las reacciones de intercambio de cationes comunes. Sin embargo, la probabilidad de que los polímeros con carga pudieran ser intercambiables con otras especies es muy baja, esto se debe a que la cadena de polímero está unida a la superficie de la arcilla en varios puntos, por lo que es difícil que el polímero se desorba de todos esos puntos al mismo tiempo; además sus enlaces son muy fuertes teniendo un efecto similar al de la fijación del potasio, la cual es irreversible. (figura 3.14).



Figura 3.15 Representación esquemática del mecanismo de inhibición con polímeros de bajo y alto peso molecular.

- *Polímeros con alto peso molecular:* los polímeros con alto peso molecular no pueden penetrar entre las láminas de la arcilla. Sin embargo, son capaces de adsorberse en las superficies externas de varias partículas de arcilla. Esta forma de adsorción se denomina puenteo. El puenteo mantiene juntas las partículas de arcilla evitando que las láminas se separen. La adsorción es rápida y aumenta con el peso molecular. Además disminuye la capacidad de intercambio catiónico. (figura 3.15).

3.4.2.2 Carga del polímero.

- a) *Polímeros no iónicos*: la adsorción de un polímero sin carga, flexible y lineal sobre la superficie de la arcilla generalmente se lleva a cabo mediante la desorción de numerosas moléculas de solvente (en este caso agua) y cationes de la superficie. Este es un proceso entrópico, ya que la entropía ganada da la fuerza conductora para la adsorción. Este no es un proceso de intercambio catiónico.
- b) *Polímeros con carga* (figura 3.16).
- *Polímeros catiónicos*: la adsorción de polímeros cargados positivamente se lleva a cabo mediante interacciones electrostáticas (coulómbicas) entre los grupos catiónicos del polímero y los sitios cargados negativamente en la arcilla. En este caso se llevan a cabo reacciones de intercambio catiónico en las que una cantidad equivalente de cationes intercambiables y moléculas de agua asociadas con éstos se desorben para que el polímero pueda adsorberse. El polímero se mantiene unido por medio de interacciones electrostáticas (coulómbicas) entre los grupos catiónicos de polímero y los sitios cargados negativamente en la arcilla.
 - *Polímeros aniónicos*: los polímeros cargados negativamente tienden a ser repelidos de la superficie de la arcilla y la adsorción será muy pequeña. Sin embargo, la adsorción también se promueve por la presencia de cationes polivalentes, los cuales actúan como puentes entre los grupos aniónicos del polímero y los sitios cargados negativamente en la arcilla. A diferencia de los polímeros catiónicos y los no cargados, los polímeros aniónicos no entran en el espacio interlaminar de los silicatos.

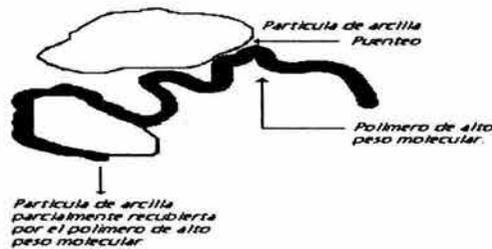


Figura 3.16. Inhibición de arcillas por medio de encapsulación con polímeros.

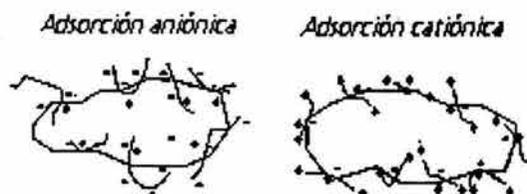
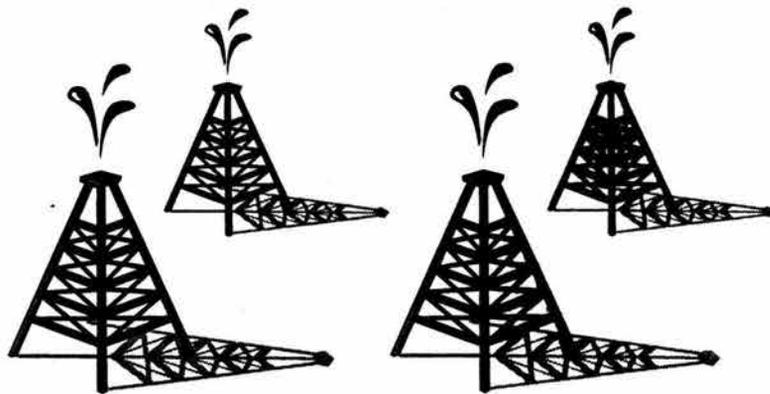


Figura 3.17 Inhibición empleando polímeros con carga.

CAPITULO 4. FLUIDOS DE PERFORACION.



CAPITULO 4. FLUIDOS DE PERFORACION^{25,26,2728}

4.1 FLUIDOS DE PERFORACION Y SU FUNCION.

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. Se espera que los fluidos de perforación tengan propiedades físicas y químicas que les permitan ser usados bajo un amplio rango de condiciones del pozo.

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

- Retirar los recortes del pozo
- Controlar las presiones de la formación
- Suspender y descargar los recortes
- Obturar las formaciones permeables
- Mantener la estabilidad del agujero
- Minimizar los daños al yacimiento
- Enfriar, lubricar y suspender la barrena y el conjunto de perforación
- Transmitir la energía hidráulica a las herramientas y a la barrena
- Asegurar una evaluación adecuada de la formación
- Controlar la corrosión
- Facilitar la cementación y la terminación
- Minimizar el impacto al medio ambiente

4.2 CLASIFICACION DE LOS FLUIDOS DE PERFORACION.

La clasificación de los fluidos de perforación puede realizarse en base a su densidad o a su fluido base. De acuerdo al fluido base, los fluidos de perforación se dividen en fluidos de perforación base aceite, fluidos de perforación base agua y fluidos neumáticos.

Los fluidos de perforación base agua, a su vez pueden dividirse en tres grandes grupos con sus correspondientes subdivisiones como se indica a continuación:

Fluidos base agua.

a) *No inhibidos*

- naturales
- ligeramente tratados orgánicos
- inorgánicos

b) *Inhibidos*

- iones como: Ca^{2+} , Na^{2+} , K^+ , NH_4^+
- encapsulamiento
- polímeros iónicos con cierto peso molecular: aniónicos catiónicos anfotéricos
- surfactantes iónico y no iónicos.

c) *Bajos sólidos*

Fluidos base aceite:

- a) Lodos base aceite
- b) Lodos de emulsión inversa

Fluidos neumáticos:

- a) Aire
- b) Gas natural
- c) Espuma

4.3 PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS DE PERFORACION.

Existen tres propiedades básicas de los fluidos de perforación para conseguir una exitosa terminación del pozo: (a) Densidad o peso específico, (b) viscosidad y (c) pérdida de filtrado o control de filtrado.

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

4.3.1 Densidad.

El control de la densidad del lodo es muy importante ya que el uso de un fluido con una densidad no adecuada 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 rango que va de 2.9 g/cm^3 (base aire) hasta 2.6 g/cm^3 (lodos base agua densificados con barita).

4.3.2 Viscosidad.

La viscosidad se define como la resistencia del fluido a fluir o a ser bombeado, 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 cuatro factores: (1) la viscosidad del líquido base, (2) tamaño, forma y número de partículas de sólidos por unidad de volumen, (3) fuerzas entre partículas y (4) grado de emulsificación de aceite en agua o agua en aceite y la estabilidad de las emulsiones (en fluidos base aceite).

4.3.3 Pérdida de filtrado o control de la pérdida de filtrado.

La capacidad de un fluido para sellar formaciones expuestas a la barrena con un enjarre de baja permeabilidad, es otro de los requerimientos para una satisfactoria terminación del pozo. Debido a que la presión de la columna del lodo debe ser mayor que la presión de poro de la formación, el fluido podría invadir las formaciones permeables si el enjarre no fuera formado.

Para la formación de un enjarre es esencial que el lodo contenga algunas partículas de tamaño ligeramente menor que los poros abiertos de la formación. Esas partículas las cuales son conocidas como partículas "puente" son atrapadas en la superficie de los poros, mientras que las partículas más finas son al principio acarreadas hacia la formación. La suspensión de partículas finas que entran a la formación mientras que el enjarre está siendo establecido es conocida como "chorro de lodo". El líquido que entra subsecuentemente es conocido como *filtrado*.

La permeabilidad del enjarre depende de la distribución de tamaño de partículas en el lodo y de las condiciones electroquímicas. En general la mayoría de las partículas que están en el rango de partículas coloidales bajan la permeabilidad del enjarre. La presencia de sales en los lodos con arcillas incrementan la permeabilidad del enjarre fuertemente, pero ciertos coloides orgánicos son capaces de bajar las permeabilidades del enjarre aún en soluciones saturadas. Los adelgazantes usualmente disminuyen la permeabilidad del enjarre debido a que dispersan las arcillas agregadas a partículas más pequeñas.

Las propiedades de filtración requeridas para una satisfactoria terminación de un pozo dependen grandemente de la naturaleza de las formaciones a ser perforadas. Formaciones estables con

bajas permeabilidades como son carbonatos densos, areniscas y lutitas pueden ser perforadas con un pequeño control o sin control de las propiedades de filtración. Pero muchas lutitas son *sensibles al agua*, es decir en contacto con agua desarrollan presiones de hinchamiento y pueden ocasionar cavernas y ensanchamiento del hoyo.

4.4 FLUIDOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA.

4.4.1 Definición.

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.

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 viscosidad del agua es función directa de la temperatura e indirecta de la presión, también depende de la concentración de sales.

La viscosidad de las aguas de salmuera aumenta con la concentración de sal y la saturación puede ser elevada como 1.7 veces la del agua fresca a la misma temperatura.

La segunda función de la fase continua es suspender los sólidos reactivos coloidales (como la bentonita), sólidos inertes (como la barita) y otros sólidos perforados.

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)
- (b) Un absorbente del calor generado durante la perforación.

Sólidos coloidales activos (Viscosificante). Los sólidos activos los forman 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 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) illitas. Montmorillonita (esmeclita) 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. El tipo de arcilla montmorillonítica más usada es la bentonita.

Para los lodos de agua salada se emplean arcillas como la *atapulgita* y la *paligorskita*, las cuales son capaces de hincharse en medios salinos. La habilidad de la bentonita para hidratarse y hacerse dispersa se reduce en presencia de electrolitos en el agua.

Sólidos inertes (Materiales que dan peso). 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.
- 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 utilizados en fluidos de perforación:

- a) *Sales solubles* como cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de potasio, carbonato de sodio y nitrato de sodio.
- b) *Sólidos suspendidos*, incluyen (1) carbonatos como CaCO_3 o dolomía, (2) barita (sulfato de bario) y (3) Hematita (Oxido de hierro).
 - Carbonatos: la caliza es un material inerte que está compuesto de calcita (CaCO_3), tiene una gravedad específica de 2.71 mientras que la dolomía $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ tiene una gravedad específica de 2.87. La máxima densidad obtenida por usar caliza es de aproximadamente 1.47 g/cm^3 en lodos base agua y de 1.40 g/cm^3 en lodo base aceite.
 - Barita: la gravedad específica de las baritas (BaSO_4) varía de 4.2 a 4.3, la barita se usa en fluidos de perforación dando densidades de hasta 2.63 g/cm^3 (2630 kg/m^3).
 - Hematita: la gravedad específica de la Hematina es del orden de 5.0, se emplea para obtener densidades de hasta 3 g/cm^3 (3000 kg/m^3).

Químicos. Aunque tradicionalmente los lodos base agua consisten de los tres componentes previamente mencionados, en la actualidad los químicos forman parte de su formulación. Estos químicos pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos. Cada grupo puede ser subdividido en

subgrupos basados en sus funciones específicas: (1) adelgazantes (orgánicos e inorgánicos), (2) dispersantes y (3) defloculantes.

4.4.2 Clasificación de los Fluidos de Perforación base Agua.

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 no inhibidos* y *lodos inhibidos*.

4.4.2.1 Lodos no inhibidos.

Naturales: estos lodos están compuestos por agua y arcillas de las mismas formaciones perforadas sin ningún aditivo. Se usan raramente ya que no poseen las propiedades adecuadas para ser un buen fluido de perforación.

Agua dulce: usualmente consisten de una mezcla acuosa de bentonita y agua o de una arcilla bentonítica; contienen menos de 120 ppm de calcio y en ocasiones se les agrega un inhibidor de corrosión. Este tipo de lodos es muy sensible a la contaminación por cemento, alto contenido de sólidos, sales monovalentes, cationes divalentes, yeso, aguas duras, temperaturas y gases. Como resultado de esta contaminación se han desarrollado numerosos aditivos para combatirla.

4.4.2.2 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.

4.4.3 Ventajas y Desventajas de los Fluidos de Perforación Base Agua.

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.

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.
- Se solidifican a elevadas temperaturas.
- Requieren agentes de lubricación.

4.5 REOLOGÍA DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA.

Las propiedades de flujo de un fluido deben controlarse si pretendemos que se comporten en forma apropiada en cada una de sus funciones. Estas propiedades son en gran parte dependientes de la relación esfuerzo cortante -velocidad de corte.

Dentro de las propiedades reológicas y tixotrópicas, que permiten conocer el comportamiento de los fluidos de perforación se tienen a la Viscosidad Aparente, Viscosidad Plástica, Punto de Cedencia y los Esfuerzos de Gel. Dichas propiedades reológicas son monitoreadas para facilitar la optimización del proceso de perforación.

Los factores afectados por no tener un control adecuado de la reología de lodo incluyen a: (a) la limpieza del pozo, (b) la suspensión de lodos, (c) la estabilidad del pozo, (d) el control de sólidos

4.5.1 Modelos Reológicos empleados en fluidos de perforación.

El comportamiento reológico de los fluidos de perforación puede ser representado por varios modelos reológicos. Los modelos comúnmente empleados son: (a) Bingham, (b) Ostwald-de-Waele, también llamado Ley de Potencias, (c) Herschel-Bulkley (ley de potencias con punto de cedencia), (d) Roberston y Stiff y (e) Casson.

4.5.1.1 Modelo de Bingham.

Es el modelo más simple en donde esta dada la proporcionalidad directa entre el esfuerzo y la velocidad de corte, una vez que se ha excedido un esfuerzo inicial para que empiece el movimiento. Este modelo se representa por medio de:

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

Donde:

τ = esfuerzo de corte

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

μ_p = viscosidad plástica

γ = rapidez de corte.

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

4.5.1.2 Modelo de Ostwald de Waele (Ley de Potencia).

Este modelo describe las características del fluido de perforación sobre los rangos de rapidez de corte que se encuentran normalmente en el anulo del pozo. El modelo de la ley de 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 el modelo de la ley de potencia es el siguiente:

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

Donde:

K = índice de consistencia, término semejante a la viscosidad y es un Indicativo de la consistencia del fluido, es decir, si el valor de K aumenta, el fluido es más viscoso y viceversa.

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

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

Tabla 4.1. Parámetro “n” del Modelo reológico de 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 al rapidez de corte

Los valores correspondientes a n y K se pueden obtener a partir de la ecuación de la ley de potencia si se aplica el logaritmo base 10 quedando la expresión siguiente:

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

al realizar una gráfica de $\log \tau$ vs $\log \gamma$ se obtiene una línea recta con pendiente n y ordenada al origen K.

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

$$N = (\log_{10}(R_{2w}/R_{1w})/0.301)$$

Donde 1w puede ser 300 rpm y 2w puede ser 600 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 empírico, ha sido ampliamente utilizado debido a que gradientes de velocidad 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.

4.5.1.3 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 este, se incorpora un tercer parámetro que representa a un esfuerzo de cedencia. Este modelo se representa por medio de:

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

Donde : τ_0 =esfuerzo inicial o punto de cedencia

n y K , tienen un significado similar a la constante del modelo de Ostwald-de-Waele.

Tabla 4.2. 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

4.5.1.4 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 en la perforación de pozos petroleros.

Se expresa como:

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

A y B, pueden ser consideradas en una forma similar a los parámetros del modelo de la Ley de Potencias (K y n).

C = factor de corrección a la rapidez 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.

Tabla 4.3. Parámetros del modelo Robertson y Stiff.

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

4.5.1.5 Modelo de Casson.

Fue desarrollado para el estudio reológicos de sistemas heterogéneos, el cual es usado en la industria del plástico, pintura, etc. Lausson y Reid 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 por:

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

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.

4.6 TIXOTROPIA.

Es conocido que el flujo no newtoniano constituye actualmente una parte de otra ciencia más amplia que es la reología, es decir la ciencia del flujo y la deformación, que estudia las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, sustancias asfálticas y materiales cristalinos. Por lo

tanto el campo de la reología se extiende desde la mecánica de fluidos newtonianos por una parte hasta la elasticidad de Hooke por otra. La región comprendida entre ellas corresponde a la deformación.

El comportamiento reológico en estado estacionario puede establecerse mediante una forma generalizada de la ecuación:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

En la que η (viscosidad intrínseca) puede expresarse a su vez en función de $\dot{\gamma}$ (rapidez de corte) o de τ (esfuerzo de corte) indistintamente.

En las regiones en que η disminuye al aumentar la velocidad de corte, el comportamiento se denomina *pseudoplástico*; y *dilatante* en las que η aumenta con dicha rapidez de corte.

Si η resulta independiente de la velocidad de corte, el fluido se comporta como newtoniano y entonces $\eta = \mu$.

Como se mencionó en la sección anterior se han propuesto numerosas ecuaciones empíricas o "modelos" para expresar la relación que existe entre τ y $\dot{\gamma}$.

En estado no estacionario pueden existir otras formas de comportamiento no newtoniano. Por ejemplo, los fluidos que presentan una *disminución* limitada de η con el tiempo al aplicar repentinamente un esfuerzo cortante τ , se denominan *tixotrópicos*, recibiendo el nombre de *reopéticos* los que dan lugar a un aumento de η con el tiempo en esas condiciones. Los fluidos que recobran parcialmente la forma original al cesar el esfuerzo de corte se denominan *viscoelásticos*.

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 de lodo. Si la fuerza de gel de un lodo se mide inmediatamente después de haber sido "cortado" y repetidamente después de dejar 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 cargas positivas tienden a unirse con las superficies negativas generando contactos carga-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 establecer 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.

La viscosidad de un fluido tixotrópico depende del tiempo de corte, así como de la velocidad de corte debido a que los componentes estructurales cambian con el tiempo de acuerdo a la historia de corte del fluido. Por esta razón se conocen a los fluidos tixotrópicos como "*fluidos que tienen memoria*".

CAPITULO 5. TRABAJO EXPERIMENTAL.



CAPITULO 5. TRABAJO EXPERIMENTAL.

El trabajo experimental y metodologías realizadas en este trabajo se describen en el presente capítulo y se dividen en las siguientes partes:

- Síntesis de homopolímeros y copolímeros de Acrilamida(AM)-N,N-Dimetilaminopropilacrilamida(DMAPA).
- Caracterización Físicoquímica de los polímeros sintetizados.
- Aplicación de una poliacrilamida comercial y un copolímero de Acrilamida(AM)-N,N-Dimetilaminopropilacrilamida(DMAPA), como inhibidor de hidratación de lutitas (en un fluido de perforación).

5.1 SINTESIS DE HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS BASE ACRILAMIDA.

5.1.1 Formulación.

Como en todo trabajo de investigación es necesario conocer la naturaleza física y química de los monómeros (reactivos) que se utilizarán en dicho trabajo, por lo tanto en las Tablas 5.1 y 5.2 se muestran algunas de las características reportadas en la literatura de los monómeros de Acrilamida y N,N-Dimetilaminopropilacrilamida.

Para el desarrollo de las formulaciones de copolímeros de AM-DMAPA se tomo como base el artículo de McCormick & Nonaka¹¹ "Synthesis and aqueous solution behaviour of associative acrylamide/N-alkylacrylamide copolymers", en donde se demostró que pequeñas cantidades de monómeros de alquilacrilamida en un copolímero con acrilamida tuvieron un cambio muy significativo en la viscosidad de éste.

Así, las formulaciones que se propusieron para la obtención de copolímeros de AM-DMAPA se muestran en la Tabla 5.3 y 5.4

5.1.2 Metodología para Polimerización en Solución^{11,29,30,31,32,33,34}

5.1.2.1 Parte Experimental.

Para la síntesis de los homopolímeros de AM, homopolímeros de DMAPA y copolímeros de AM-DMAPA en solución se realizaron las siguientes actividades:

- Elección y preparación de una técnica de polimerización en solución para la síntesis a los homopolímeros de PAM y PDMAPA, así como su purificación.
- Preparación de los copolímeros de AM-DMAPA a diferentes composiciones en mol.
- Purificación y secado de los polímeros obtenidos para su envío a caracterización.

5.1.2.2 Técnica de Polimerización en Solución.

Los pasos que se siguieron para la síntesis de los polímeros se resumen a continuación.

1. En un reactor de vidrio con 3 entradas de 500 ml de capacidad, equipado con un termómetro y entrada de nitrógeno se introdujo agua desionizada la cual fue burbujeada con nitrógeno durante 30 minutos con agitación. El medio de agitación que se empleó fue agitador magnético empleando como medio de calentamiento aceite (figura 5.1).
2. Se introdujeron el(los) monómero(s) y se dejaron 15 minutos con burbujeo de nitrógeno y agitación continua.
3. Al término de este tiempo se introdujeron los iniciadores que son el persulfato de potasio y bisulfito de sodio (par redox) (disueltos en agua).
4. La temperatura se elevó lentamente hasta alcanzar 50°C. Esta temperatura se mantuvo hasta el término de la reacción que fue de 2 hr.
5. Se permitió que la solución se enfriara a temperatura ambiente para su posterior precipitación.
6. Las soluciones se concentraron eliminando agua mediante un Rotavapor BUCHI RE111 para facilitar la posterior precipitación del polímero.

5.1.2.3 Purificación de Polímeros.

Para facilitar la obtención de los copolímeros y que estos tuvieran la menor cantidad de monómeros residuales se realizó lo siguiente:

1. Como las poliacrilamidas no son solubles en alcoholes, se empleo una mezcla de metanol/agua 50:50 en volumen para precipitar el polímero, considerando que los monómeros si son solubles en alcoholes. La mezcla de metanol-agua se agregó gota a gota a la mezcla de reacción con agitación continua y temperatura ambiente.
2. Después de la primera precipitación el polímero se volvió a disolver en agua y se realizó nuevamente la precipitación.
3. El producto fue secado en una estufa a vacío a temperatura ambiente y posteriormente pesado para calcular el rendimiento de la reacción. Los polímeros obtenidos se encuentran en forma de gránulos y películas.

5.2 CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE POLIMEROS.

La Caracterización Físicoquímica de los homopolímeros y copolímeros obtenidos en los experimentos de polimerización consistió en los análisis que se presentan en la Tabla 5.5.

A partir de los resultados de la caracterización físicoquímica aplicada a los polímeros se llegó a las conclusiones correspondientes a cada análisis, así fue posible conocer las propiedades de dichos polímeros.

Tabla 5.1. Propiedades físicas de los monómeros.*

PROPIEDAD	AM	DMAPA
Peso molecular (g/mol)	71.08	156.23
Densidad a 20°C	1.122	0.957
Punto de Ebullición (°C)	87	-
Punto de fusión (°C)	84.5	-
Índice de Refracción	1.4085	-
Solubilidad en agua a 20°C (g/100g)	215.5	Soluble
Soluble en	Metanol, DMF	EA, metanol

*Ref. Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, USA 1991

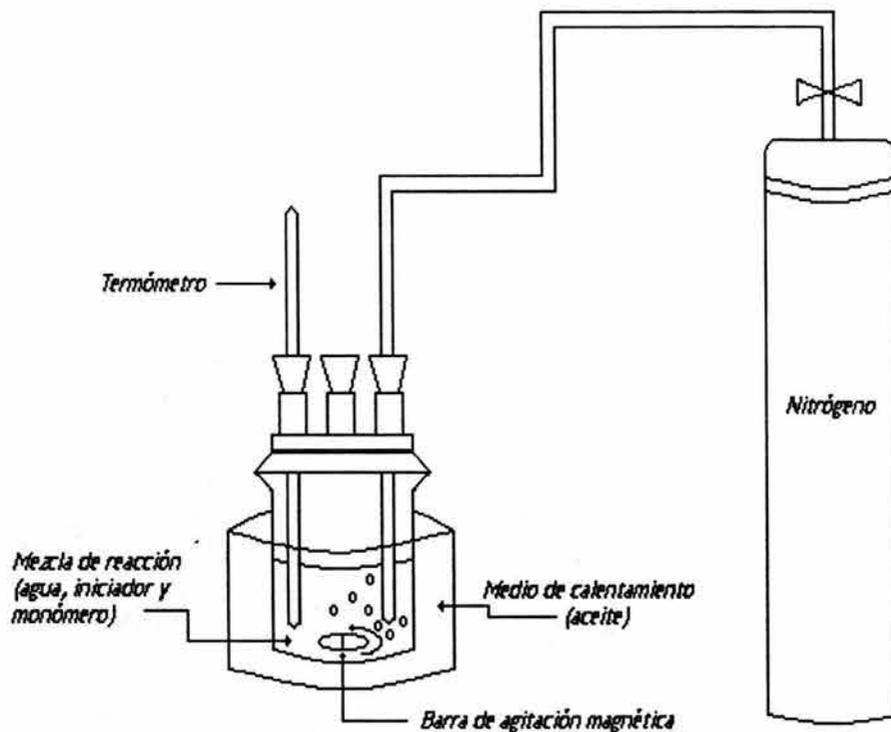


Figura 5.1 Sistema de Polimerización en Solución.

Tabla 5.2. Estructura química de los monómeros.

ESTRUCTURA DEL MONOMERO	HOMOPOLIMERO	UNIDAD REPETITIVA DEL HOMOPOLIMERO
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	POLI(ACRILAMIDA)	$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2-\text{CH})_n- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	POLI(N,N-DIMETILAMINO-PROPIL-ACRILAMIDA)	$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2-\text{CH})_n- \\ \\ \text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$

Tabla 5.3. Formulación: Relación de monómeros de AM y DMAPA (porcentaje en moles).

MUESTRA	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
Acrilamida	95	98	99	99.5	99.75
DMA	5	2	1	0.5	0.25

Tabla 5.4. Formulación: Relación de monómeros de AM y DMAPA (porcentaje en peso).

MUESTRA	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
Acrilamida	89.63	95.71	97.83	98.91	98.37
DMAPA	10.37	4.29	2.17	1.09	1.63

Tabla 5.5. Caracterización Fisicoquímica.

TECNICA	PROPIEDAD	APARATO	NORMA
IR	Determinación de grupos funcionales	Espectrofotómetro IR Perkin Elmer 1320	-
TGA	T de degradación	Analizador Térmico TGA 7, Perkin Elmer, empleando la norma	ASTM E-1131
DTA	Tm	Analizador Térmico Diferencial DTA Perkin Elmer	ASTM E-794
DSC	Tg	DSC Perkin Elmer, Modelo Pyris 1	ASTM E-1356
¹³ C-NMR	Información configuracional.	Jeol Modelo Eclipse 300	-

5.3 EVALUACION DE LOS POLIMEROS DE ACRILAMIDA COMO INHIBIDORES DE HIDRATACION DE LUTITAS EN FLUIDOS DE PERFORACION BASE AGUA³⁵.

Para la evaluación de los polímeros como inhibidores de hidratación de lutitas en fluidos base agua es necesario realizar las pruebas que se mencionan a continuación.

- ◆ Pruebas sobre muestras de núcleo (Capacidad de Intercambio Iónico)
- ◆ Preparación y pruebas sobre fluidos de perforación (Determinación y ajuste de densidad y pH)
- ◆ Añejamiento Dinámico de los fluidos
- ◆ Pruebas de dispersión del núcleo
- ◆ Filtración API.
- ◆ Medición de reología a los fluidos recién preparados (AR), a los fluidos resultantes de la prueba de dispersión (DR 4h) y a los fluidos que fueron rolados a 150°C durante 18 h (DR 18 h).
- ◆ Prueba de expansión en volumen (medición de hinchamiento)
- ◆ Análisis químicos para determinación de cloro, calcio y alcalinidad de los filtrados obtenidos.
- ◆ Prueba de Tiempo de Succión Capilar.

5.3.1 Formulación y Procedimiento para la Preparación de Fluidos de Perforación Base Agua Inhibidos.

Formulación.

La formulación empleada para la obtención del fluido de perforación base agua se presenta en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Formulación para Fluidos Inhibidos.

COMPONENTE	CONCENTRACION	TIEMPO DE AGITACION	VELOCIDAD (rpm)
Agua destilada	1000 ml	30 min	6 500 ± 500
Bentonita	30 g/l	10 min	6 500 ± 500
Lignito natural	8.0 g/l	10 min.	6 500 ± 500
NaOH 20%	A pH=9-10	10 ln	6 500 ± 500
Reductor de Filtrado	30 g/l	10 min	6 500 ± 500
Inhibidor	10 g/l	10 ln	6 500 ± 500
Barita	Ajustar a 1.3 g/cc	10 ln	6 500 ± 500

Procedimiento.

El procedimiento que se realizó en la preparación de los fluidos es el siguiente:

1. En un recipiente de vidrio de capacidad aproximada de 4 lts se colocó la cantidad de agua necesaria, la bentonita se mezcló con el agua poco a poco empleando como medio de agitación un dispersor de laboratorio (Premier Mill Corporation Model 90a) a 6500-7000 rpm durante 30 min. (hidratación de bentonita).
2. Se tomó el pH del lodo empleando un potenciómetro ORION Model 720 A, cuando este fue menor de 9, se agregaron gotas de la solución de NaOH para alcanzar un pH de 9-10.
3. Se añadió la cantidad indicada de lignito natural, al agregarlo se bajó la velocidad de agitación lentamente, y posteriormente se subió al rango de 6500-7000 rpm durante 10 min.
4. Nuevamente se bajó la velocidad para agregar el reductor de filtrado y dispersar durante 10 min.
5. Se agregó el inhibidor (previamente disuelto en agua).
6. Se ajustó la densidad con barita. La densidad obtenida al final fue de 1.3 g/cm³. Se empleó una balanza de lodos Baroid 14000 para la determinación de la densidad^{35,36}.

5.3.2 Pruebas para Evaluación de Fluidos de Perforación base agua.

En esta sección se describen brevemente las características de cada una de las pruebas realizadas para la evaluación de los fluidos de perforación base agua.

5.3.2.1 Capacidad de Intercambio Catiónico³⁵.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una determinación rápida de la cantidad de montmorillonita presente en una arcilla. La prueba consiste en medir la cantidad de azul de metileno que es adsorbido por la arcilla.

Esta prueba también llamada prueba de azul de metileno indica la cantidad de arcilla activa ya sea en un lodo o en una muestra de lutita. Los materiales orgánicos si están presentes en la muestra son destruidos por oxidación con peróxido de hidrógeno. La muestra es titulada con un estándar de solución de azul de metileno hasta que la capacidad de adsorción sea satisfecha, esta es conocida por la aparición de un color azul en el agua en la cual está suspendida la muestra.

5.3.2.2 pH³⁵.

La relativa acidez o alcalinidad de un líquido es convenientemente expresada como pH. Definido como el logaritmo negativo (base 10) de la concentración de iones hidrógeno, la unidad de pH disminuye cuando incrementa la acidez por un factor de 10. Arriba de pH 7 la concentración de iones hidroxilo aumenta en un factor de 10.

El control óptimo de los sistemas de fluidos de perforación se basa en el pH, así como la detección y tratamiento de ciertos contaminantes. Por ejemplo un lodo formulado con bentonita y agua fresca tiene un pH de 8 a 9. La contaminación con cemento elevaría el pH de 10 a 11 y el tratamiento con polifosfato acidificado nuevamente llevaría al pH entre 8 y 9. Otras razones por las que es necesario el control de pH incluyen el mantenimiento de los lodos tratados con calcio, mitigación de la corrosión y el uso efectivo de adelgazantes. El procedimiento para medición de pH de fluidos de perforación se describe en la Sección 9 del API RP 13B1.

5.3.2.3 Densidad^{35,36}.

Para la determinación de la densidad de un fluido se emplea una balanza de lodos Baroid 14000, la cual permite registrar la densidad del fluido en lb/gal, lb/ft³ y g/cm³. La medición de la densidad se realiza de acuerdo al procedimiento descrito en el API RP 13B-1 Sección 3.

La balanza de lodos está diseñada con una copa en donde se coloca el fluido en uno de los extremos de un brazo, esta copa es balanceada por un contrapeso fijo en el otro extremo del brazo, el brazo se coloca en un soporte en donde la aguja para determinar densidad puede moverse libremente a lo largo de la escala graduada. Un nivel de burbuja está montado en el soporte para un balanceo exacto.

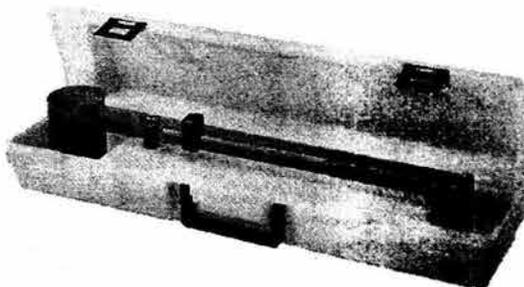


Figura 5.2 Balanza de lodos.

5.3.2.4 Añejamiento Dinámico de los Fluidos³⁷.

Muchos constituyentes del lodo se degradan lentamente con la temperatura. Esta degradación ocurre mientras circula el fluido, pero es más severa cuando este llega al fondo del pozo debido a que hay una temperatura más alta. Por lo tanto es necesario evaluar el añejamiento a temperaturas elevadas para observar el comportamiento de los aditivos.

Esta prueba se realiza en celdas de aluminio o bronce resistentes a la presión, estas están comercialmente disponibles en tamaños de 260 o 500 cm³. Las celdas empleadas son de acero inoxidable (Baroid No. 76012, capacidad 500 ml).

Para prevenir la ebullición de la fase acuosa, las celdas son presurizadas con nitrógeno a través de las conexiones dispuestas para este propósito. La presión aplicada debe ser al menos igual a la presión de vapor del líquido a la temperatura de la prueba.

Para simular que el lodo está circulando en el pozo, las celdas son roladas por al menos 16 horas a la temperatura promedio del fluido circulante en el pozo en un horno de rolado con capacidad para 16 celdas (Horno rolador 70100 proporcionado por Baroid). Las celdas son enfriadas a temperatura ambiente y las propiedades reológicas y de filtración son medidas y comparadas con las propiedades antes del añejamiento, de acuerdo al procedimiento descrito en el Manual de Procedimientos para la prueba de dispersión y añejamiento dinámico del IMP (1998).

5.3.2.5 Prueba de Dispersión del Núcleo³⁷ (DR 4h).

La prueba de dispersión involucra la interacción entre el fluido y el núcleo (el núcleo es un trozo de arcilla el cual es cortado en forma de cilindro durante la etapa de perforación de un pozo). El fluido y fragmentos o pastillas del núcleo son colocados en una celda resistente a la presión, dicha celda se coloca en un horno durante 4 h, la celda es rolada a una temperatura de 180°C, de acuerdo al procedimiento descrito en el Manual de procedimiento para la prueba de dispersión y añejamiento dinámico a 18 horas (IMP 1998).

Después del termino de la prueba la celda es enfriada a temperatura ambiente, el núcleo es recuperado en una malla o tamiz del número 30 y posteriormente este es lavado con agua y secado. Al fluido le son determinadas las propiedades reológicas y de filtración y al núcleo se le realiza la CIC (capacidad de intercambio catiónico).



Figura 5.3 Celda de Rolado.

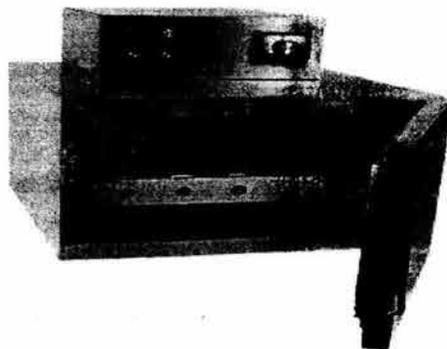


Figura 5.4 Horno de rolado.

5.3.2.6 Filtración Estática (Filtración API)^{35,38}.

La medición del comportamiento de filtración y características del aglomerado (enjarre) de un fluido de perforación son fundamentales para el control y tratamiento del fluido, así como las características del filtrado (determinación del contenido de alcalinidad, cloro y calcio).

La prueba de filtración se realiza a baja presión y temperatura ambiente durante un intervalo de 30 minutos empleando una celda resistente a la presión, de acuerdo al procedimiento descrito en la Sección 5 del API RP 13B-1. La celda tiene una forma cilíndrica hecha de materiales resistentes a soluciones altamente alcalinas de manera que la presión puede ser admitida dentro de la celda y liberada por la parte superior. El arreglo es de tal manera que un papel filtro Whatman No. 50 especial para la prueba de filtración a baja presión y baja temperatura puede ser puesto en el fondo de la cámara justo arriba de un soporte. Debajo del soporte se encuentra un tubo de drenado para descargar al filtrado en una probeta graduada.

5.3.2.7 Enjarre³⁵.

Es la propiedad que tienen los fluidos de control de formar una costra o película sobre la formación para reducir el filtrado del fluido. Para que se pueda formar un enjarre o costra de sólidos en la formación se requiere:

- Que el yacimiento contenga un medio poroso y permeable.
- Una diferencial de presión.
- Un fluido de control con sólidos en suspensión que sea capaz de formarlo.

Para determinar el enjarre de un fluido base agua (con material coloidal) se utiliza el sistema de filtración de la sección anterior de baja presión y baja temperatura. El espesor del enjarre se reporta en milímetros y se trata de explicar su apariencia de acuerdo a lo mencionado en la Sección 5.2 del API RP 13B-1.

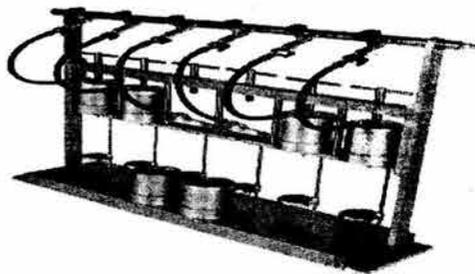


Figura 5.5. Sistema para realizar la filtración estática (Baroid No. 31100, unidad de 6 celdas a presión).

5.3.2.8 Expansión en Volumen³⁹.

Esta prueba consiste en medir el porcentaje de expansión de una pastilla de núcleo en función del tiempo. La pastilla de núcleo se encuentra en contacto permanente con el fluido que permanece estático durante toda la prueba. La medición es realizada en una celda equipada con un sensor que registra un aumento en el espesor de la pastilla, dicho registro es enviado a una computadora en donde éste es procesado y finalmente puede ser interpretado en gráficas de % de expansión en volumen en función del tiempo. La realización de dicha prueba se encuentra reportada en el "Manual de operación del medidor de hinchamiento", IMP (1998) el equipo empleado es un medidor de hinchamiento Swellmeter , Alkco Service, Computer Aided.



Figura 5.6. Equipo de Medición de Expansión Lineal, Swellmeter, Alkco Service, Computer Aided.

5.3.2.9 Análisis Químico³⁵.

El agua se encuentra presente en los fluidos de perforación ya sea como agua fresca, agua de mar o soluciones de sal saturadas (la sal normalmente es cloruro de sodio o cualquier otro álcali). La naturaleza de las sales disueltas afecta a las arcillas y a otros aditivos coloidales y deben por lo tanto ser monitoreadas junto con las propiedades como dureza (dureza total o dureza impartida sólo por calcio), alcalinidad y contenido de cloro.

La determinación de los iones disueltos se realiza por medio de titulaciones volumétricas en las que se emplean soluciones valoradas que permiten analizar el contenido de cloruros, alcalinidad y calcio.

Los procedimientos para determinar cada ion se reportan en la Sección de Análisis Químicos del "Recommended Practice Standard Procedure for Field Testing Water-Based Drilling Fluids" publicado por el API (API RP 13B-1, Sección 10).

a) *Determinación de alcalinidad del filtrado (Sección 10.1, API RP 13B-1).*

En ocasiones la alcalinidad de un fluido de perforación varía a pesar de tener un pH constante debido al efecto de la naturaleza y cantidades de los iones presentes. Es importante determinar con precisión la alcalinidad o acidez de un fluido ya que esta propiedad puede producir daños a herramientas y equipos.

Para la determinación del contenido de los iones OH^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- presentes en los filtrados de los fluidos de perforación base agua se emplean dos indicadores, fenolftaleína y anaranjado de metilo y una solución valorada de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.02 N. El cálculo de los iones hidroxilo, carbonato y bicarbonato dependerá de la cantidad consumida de ácido sulfúrico con cada indicador y se determina de acuerdo a las ecuaciones presentadas en la sección mencionada del API.

b) *Determinación de cloruros (Sección 10.3 API RP 13B-1).*

Este análisis es de mayor importancia en áreas donde el agua salada de la formación puede contaminar al fluido de perforación, o bien, cuando sea agua de tratamiento con alto contenido de cloruros.

En la determinación de cloro en las muestras de filtrados de los fluidos de perforación base agua se emplean un indicador de cromato de potasio y una solución de nitrato de plata (AgNO_3) 0.0282 N. El contenido de cloruros se calcula empleando la siguiente formula.

Para convertir las unidades:

$$\text{Cloruros , mg / L} = \frac{1000 (\text{cm}^3 \text{ de nitrato de plata gastados })}{\text{cm}^3 \text{ de muestra de filtrado}} \quad (5.1)$$

$$\text{Cloruros , ppm} = \frac{\text{Cloruros mg / L}}{\text{gravedad específica del filtrado}}$$

$$\text{Sal (NaCl) , mg / L} = (1.65) \text{Cloruros , mg / L}$$

c) *Determinación de calcio (Sección 10.4, API RP 13B-1).*

El análisis para saber el contenido de calcio, se efectúa para determinar la dureza del agua y del filtrado del fluido de perforación. En la mayoría de los campos se dispone de aguas duras para la preparación de los fluidos. Cuando se requieren estos líquidos ofrecen dificultades para formar espuma con el jabón. Se llaman aguas duras a aquellas que contienen sales de calcio y magnesio.

También en la preparación de los fluidos con materiales arcillosos se nota el bajo rendimiento de éstos al mezclarlos con aguas duras. Entre más dura sea el agua, más arcilla se necesitará para obtener un fluido satisfactorio.

Es necesario determinar el contenido de calcio sobre todo al estar perforando cemento al utilizar fluido bentonítico, ya que el calcio se incorpora al sistema, ocasionando una contaminación excesiva. Lo anterior produce pérdida de agua y un incremento en la gelatinosidad.

Para este análisis se emplea una solución valorada de EDTA 0.01 M, el volumen empleado en mililitros de esta solución en la titulación se utilizó para realizar el cálculo de la cantidad de calcio presente en la muestra empleando la siguiente ecuación:

$$\text{Calcio, mg / L} = \frac{400 \text{ (cm}^3 \text{ de EDTA 0.01 M gastados)}}{\text{cm}^3 \text{ de muestra de filtrado}} \quad (5.2)$$

5.3.2.10 Tiempo de Succión Capilar^{40,41}.

En la prueba de Tiempo de Succión Capilar se trata de medir el grado de interacción que existe entre el filtrado y la lutita, el filtrado se pone en contacto con un material poroso (celulosa) a través del cual el filtrado puede difundirse por capilaridad y cuando la interacción entre fluido-arcilla crece, aumenta el tiempo en que se difunde el filtrado.

El aparato en que se realiza esta prueba es un equipo Fann Modelo 44000 para determinación de Tiempo de Succión Capilar que tiene dos sensores para medir el tiempo en que tarda el filtrado o fluido en difundirse a través de área anular del papel celulósico, se emplea una cantidad de 0.25 g de núcleo previamente molido, tamizado y seco malla 200, esta arcilla se agita durante 4 minutos en 5 ml de filtrado, la suspensión resultante se coloca en el aparato de Succión Capilar.

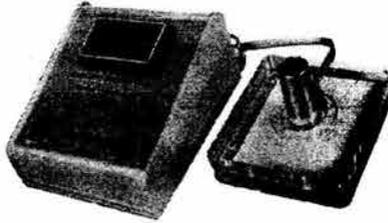


Figura 5.7 Equipo para realizar la Prueba de Tiempo de Succión Capilar

El procedimiento para la realización de esta prueba se encuentra reportado en el "Manual de procedimiento y operación del equipo para determinar el tiempo de succión capilar", IMP (1998)

5.3.2.11 Reología^{35,42,43}

Para la medición de la viscosidad de los fluidos de perforación a diferentes velocidades de corte se emplea un viscosímetro de indicación directa: Fann Modelo 35A (Figura 5.6). El fluido de perforación se encuentra dentro el espacio anular entre dos cilindros concéntricos. El cilindro exterior o rotor se mueve a una velocidad rotacional constante (revoluciones por minuto). La rotación del rotor en el fluido produce un torque sobre el cilindro interior o "bob". Un resorte de torsión restringe el movimiento del "bob" y un dial registra los desplazamientos del "bob". El procedimiento para realizar las mediciones reológicas se describe en la Sección 4.3 del API RP 13B-1. La medición de la reología se realiza a las velocidades de corte de 600, 300, 200, 100 6 y 3 rpm, además se mide la fuerza de gel a 10 segundos y a diez minutos.



Figura 5.8. Viscosímetro de indicación directa FANN Modelo 35A de seis velocidades.

**CAPITULO 6. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS.
SINTESIS Y CARACTERIZACION
FISICOQUIMICA DE POLIMEROS**



CAPITULO 6. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS. SINTESIS Y CARACTERIZACION FISICOQUIMICA POLIMEROS

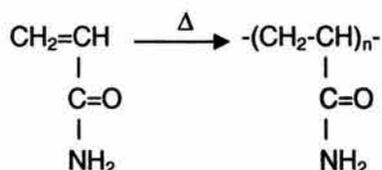
6.1 SINTESIS DE POLIMEROS.

Dentro del trabajo experimental se sintetizaron diferentes polímeros con base Acrilamida.

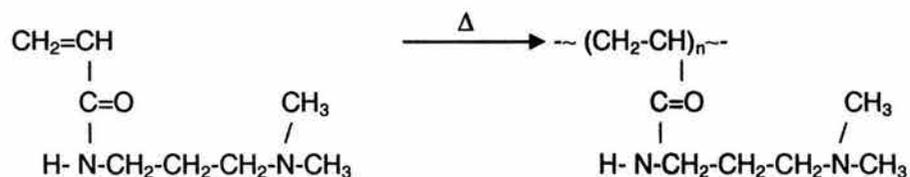
A dichas muestras se les realizó la caracterización Físicoquímica mencionada en el capítulo anterior.

Dentro de la síntesis se obtuvieron los siguientes polímeros:

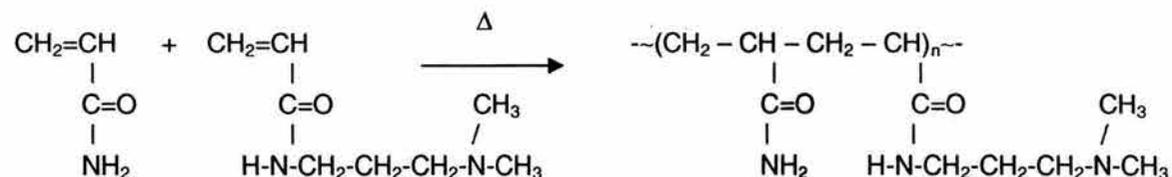
- 3 Homopolímeros de Acrilamida (AM) (Variación en la concentración de iniciador):



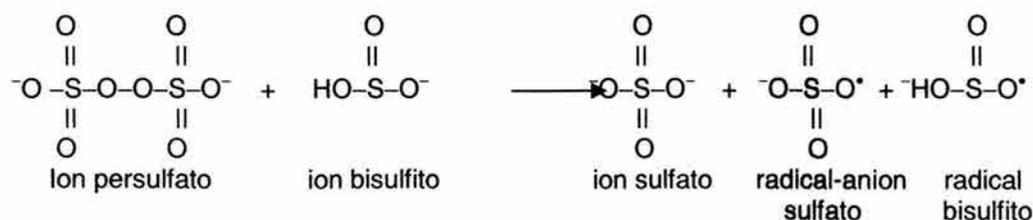
- 2 Homopolímeros de DMAPA (N,N-Dimetilaminopropilacrilamida):



- 5 Copolímeros de AM-DMAPA:



En todos los polímeros sintetizados en el laboratorio se empleó como iniciador el par redox: persulfato de potasio/bisulfito de sodio. Los radicales producidos por este sistema de iniciación, los cuales reaccionan con el (los) monómero(s) son los siguientes:



Además, como es necesario comparar el desempeño de los polímeros en el fluido de perforación, se adquirieron dos poliacrilamidas comerciales, de diferente peso molecular:

- 2 Poliacrilamidas comerciales de pesos moleculares $M_w = 1,500$ y $M_w = 10,000$, proporcionadas por Sigma Aldrich.

6.1.1 Síntesis de Homopolímeros.

En las Tablas 6.1 y 6.2 se observan los reactivos y las cantidades empleadas de cada uno de ellos en la síntesis de homopolímeros correspondientes a los monómeros de AM y DMAPA.

Tabla 6.1 Síntesis de Homopolímeros de Pol(Acrilamida).

COMPUESTO	PAM-1	PAM-2	PAM-3
Acrilamida (g)	15	15	15
Persulfato de Potasio (g)	0.006	0.015	0.03
Bisulfito de Sodio (g)	0.006	0.015	0.03

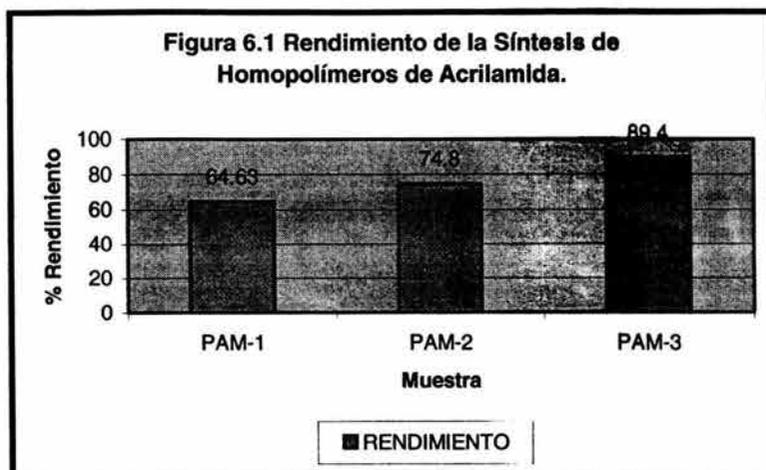
Tabla 6.2 Síntesis de Homopolímeros de DMAPA.

COMPUESTO	DMAPA-1	DMAPA-2
DMAPA (g)	15	15
Persulfato de Potasio (g)	0.006	0.015
Bisulfito de Sodio (g)	0.006	0.015

Los resultados correspondientes al rendimiento de homopolímeros de acrilamida se resumen en la Tabla 6.5 y en la Figura 6.1, en donde se observa que el rendimiento aumenta con el incremento en la concentración de iniciador. Las conversiones obtenidas son mayores al 50% en todos los casos.

Tabla 6.5 Conversiones de los homopolímeros de Poliacrilamida

MUESTRA	% CONVERSION
PAM-1	64.63
PAM-2	74.80
PAM-3	89.40



Debido a que no se contaba con una cantidad suficiente del monómero DMAPA no se realizó una serie de homopolímeros de este monómero empleando diferentes concentraciones de iniciador, sin embargo se obtuvo un homopolímero de DMAPA, al cual se le realizó la caracterización fisicoquímica correspondiente.

6.1.2 Síntesis de Copolímeros.

En la síntesis de los copolímeros se propusieron diferentes relaciones de alimentación de cada uno de los monómeros (ver Tablas 6.3 y 6.4). Como se mencionó en el capítulo anterior, la cantidad empleada del monómero DMAPA es pequeña (0.25 a 5% en mol), debido a que la introducción de este monómero a la cadena de polímero puede dar mejores propiedades reológicas en solución (aumento en viscosidad).

Tabla 6.3 Relación de monómeros de AM y DMAPA (% en moles).

MUESTRA	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
Acrilamida	95	98	99	99.5	99.75
DMAPA	5	2	1	0.5	0.25

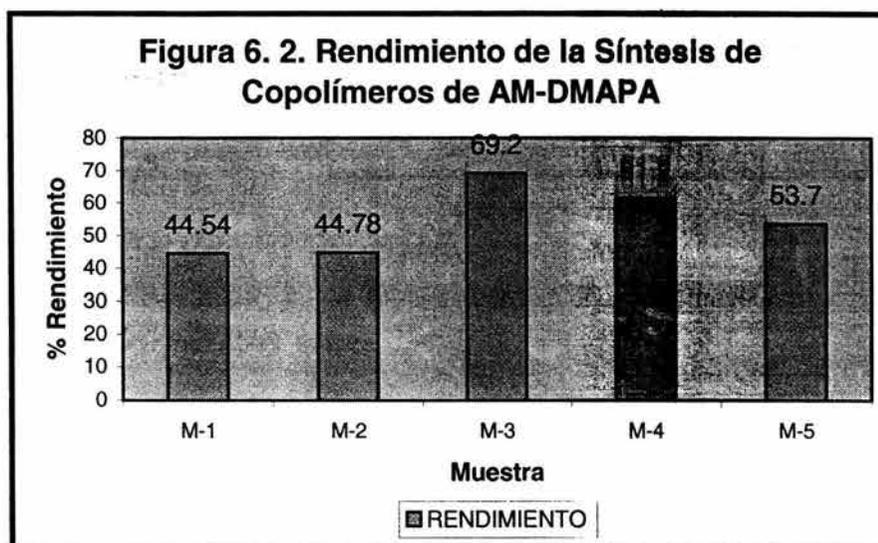
Tabla 6.4 Relación de monómeros de AM y DMAPA (% en peso)

MUESTRA	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
Acrilamida	89.63	95.71	97.83	98.91	98.37
DMAPA	10.37	4.29	2.17	1.09	1.63

De los resultados obtenidos de la síntesis de los copolímeros de AM-DMAPA, se obtuvieron las conversiones enunciadas en la Tabla 6.6 Dichas conversiones son mayores al 40% y se observa su tendencia de manera gráfica en la Figura 6.2

Tabla 6.6 Conversiones de los copolímeros AM-DMAPA.

MUESTRA	% CONVERSION
M-1	44.54
M-2	44.78
M-3	69.2
M-4	61.2
M-5	53.7



No se realizó la determinación de los pesos moleculares de cada uno de los polímeros debido a que no se contó con columnas adecuadas para fluidos base agua en el equipo de GPC (Cromatografía de Permeación en Gel).

6.2 CARACTERIZACION FISICOQUIMICA.

Como se mencionó en el capítulo anterior la caracterización fisicoquímica realizada a los polímeros obtenidos incluye: Análisis Infrarrojo, Análisis Térmico Diferencial (DTA), Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Elemental y Resonancia Magnética Nuclear de C^{13} (C^{13} -NMR). A continuación se muestran los resultados obtenidos en cada técnica.

6.2.1 ANALISIS ELEMENTAL.

El Análisis Elemental ha sido durante mucho tiempo una herramienta útil para la determinación de las composiciones de copolímeros y terpolímeros.

El análisis elemental se realizó para determinar la composición de los copolímeros (muestras M-1 a M-5). Los resultados obtenidos a partir de este análisis se muestran en la tabla 6.7

Tabla 6.7 Resultados del Análisis Elemental.

MUESTRA	COMPOSICION ALIMENTACION AM/DMAPA % PESO	%PESO S	%PESO C	%PESO H	%PESO N	%PESO O
M-1	89.63 / 10.37	0.039	50.62	7.39	18.82	23.13
M-2	95.71 / 4.29	0.046	50.25	7.34	19.11	23.25
M-3	97.83 / 2.17	0.036	49.5	7.33	18.93	24.2
M-4	98.91 / 1.09	0.08	48.5	7.4	18.64	25.37
M-5	98.37 / 1.63	0.01	49.42	7.32	18.97	24.28

Los resultados de la composición de los copolímeros determinados a partir del análisis elemental en % en peso y fracciones mol, se muestran en las Tabla 6.8.y 6.9 Los cálculos realizados para la obtención de estas composiciones se describen en el Anexo A.

Tabla 6.8. Composición de copolímeros obtenida a partir de Análisis Elemental (% en peso).

MUESTRA	%C en peso	%N en peso	Análisis Elemental	
			%AM en peso	%DMAPA en peso
M-1	50.62	18.82	85.05	14.95
M-2	50.25	19.11	92.62	7.38
M-3	49.5	18.93	94.47	5.53
M-4	48.5	18.64	96.12	3.88
M-5	49.42	18.97	95.71	4.29

Tabla 6.9. Composición de copolímeros en moles obtenida a partir de Análisis Elemental.

MUESTRA	Fracción mol AM en la alimentación.	Fracción mol DMAPA en la alimentación.	Fracción mol de AM en el copolímero	Fracción mol de DMAPA en el copolímero
M-1	0.95	0.05	0.9259	0.0741
M-2	0.98	0.02	0.9620	0.0380
M-3	0.99	0.01	0.9740	0.0260
M-4	0.995	0.005	0.9819	0.0181
M-5	0.9975	0.0025	0.9800	0.0200

A partir de las relaciones de reactividad reportadas en la literatura⁴⁴ se calcularon nuevamente las composiciones del copolímero empleando la ecuación de composición. Estos cálculos se explican en el Anexo A. De los resultados obtenidos con el cálculo de composición empleando lo anterior (Tabla 6.9) observamos que los resultados en composición son muy similares a los obtenidos por medio de Análisis Elemental, los resultados obtenidos de este análisis muestran que se tiene una mayor proporción de unidades de AM en el copolímero. Esta proporción es mayor del 90% para todos los casos, por lo que se puede decir que todas las propiedades obtenidas para los copolímeros se asemejaran más al homopolímero de AM.

Tabla 6.10. Composición de copolímeros en moles obtenida a partir de la Ecuación de Composición.

MUESTRA	Fracción mol AM en la alimentación.	Fracción mol DMAPA en la alimentación.	Fracción mol de AM en el copolímero	Fracción mol de DMAPA en el copolímero
M-1	0.95	0.05	0.9593	0.0407
M-2	0.98	0.02	0.9691	0.0309
M-3	0.99	0.01	0.9792	0.0208
M-4	0.995	0.005	0.9843	0.0157
M-5	0.9975	0.0025	0.9895	0.0105

6.2.2 Análisis Infrarrojo (IR)⁴⁵.

El análisis IR se realizó en un: Espectrofotómetro FTIR 1605 Perkin Elmer. Los polímeros se analizaron en forma de pastillas empleando bromuro de potasio y en películas, utilizando placas de bromuro de potasio.

De los espectros obtenidos por medio del Análisis IR, se observan las bandas que se describen en las Tablas 6.11 para poliacrilamidas, las cuales al compararse con la literatura concuerdan perfectamente, por lo que vemos que si se llevó a cabo la polimerización.

En las Figuras 6.3 a 6.5 se muestran los espectros de una poliacrilamida sintetizada y una poliacrilamida comercial y los espectros correspondientes a los copolímeros.

Debido que las concentraciones empleadas en la síntesis del copolímero en la alimentación son muy pequeñas, en el espectro infrarrojo sólo se observan las bandas correspondientes a los grupos de acrilamida, en donde no se nota de manera importante la incorporación de los grupos metilo del monómero DMAPA.

Tabla 6.11. Asignación de las principales bandas observadas en los espectros IR para Poliacrilamidas^{45,46,47}.

GRUPO FUNCIONAL	FRECUENCIA (cm ⁻¹)			
	Am	PAM-1	PAM-2	PAM-3
-CH ₂ -	2926 (w) 1450 (m)	2932.82 1451.38	2812.67 1429.01	2949.52 1453.63
-CONH ₂	3330 y 3190 (s) 1655 (vs) 1620 (s) 1420(m)	3433.7 y 3205.34 1658.04 - 1413.26	3353.97 y 3191 1673.42 1612.72 1429.01	3434.37 1643.63 - 1425
-CH-	1350 (w)	1321.86	1352.62	1323.94

En la Tabla 6.12 se muestra la asignación de las principales bandas observadas en los espectros IR para los copolímeros de poli(AM-DMAPA).

Figura 6.3 Espectro de IR para poliacrilamida sintetizada. Muestra PAM-1

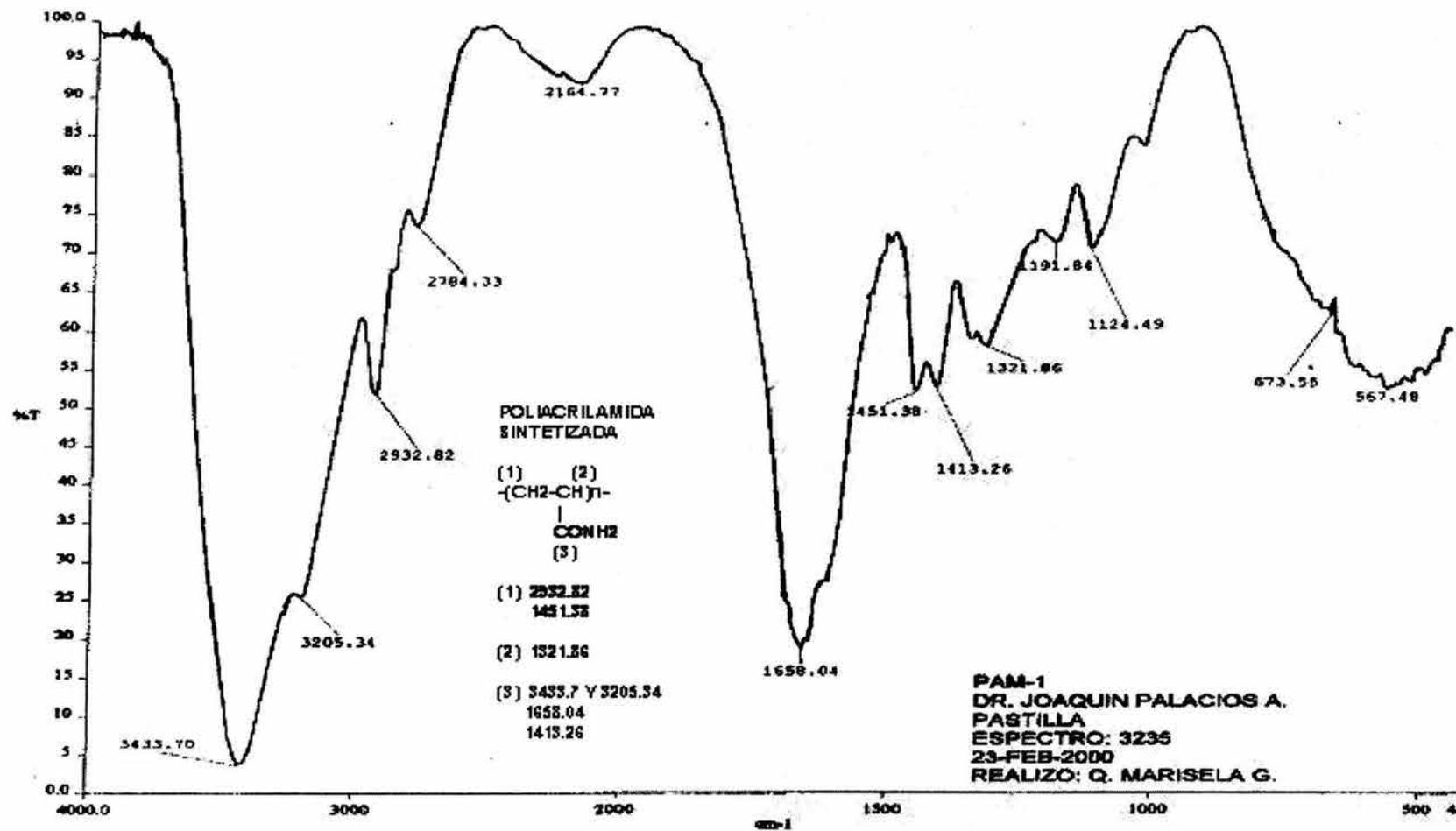


Figura 6.4 Espectro de IR para poli(acrilamida) comercial MW=1500

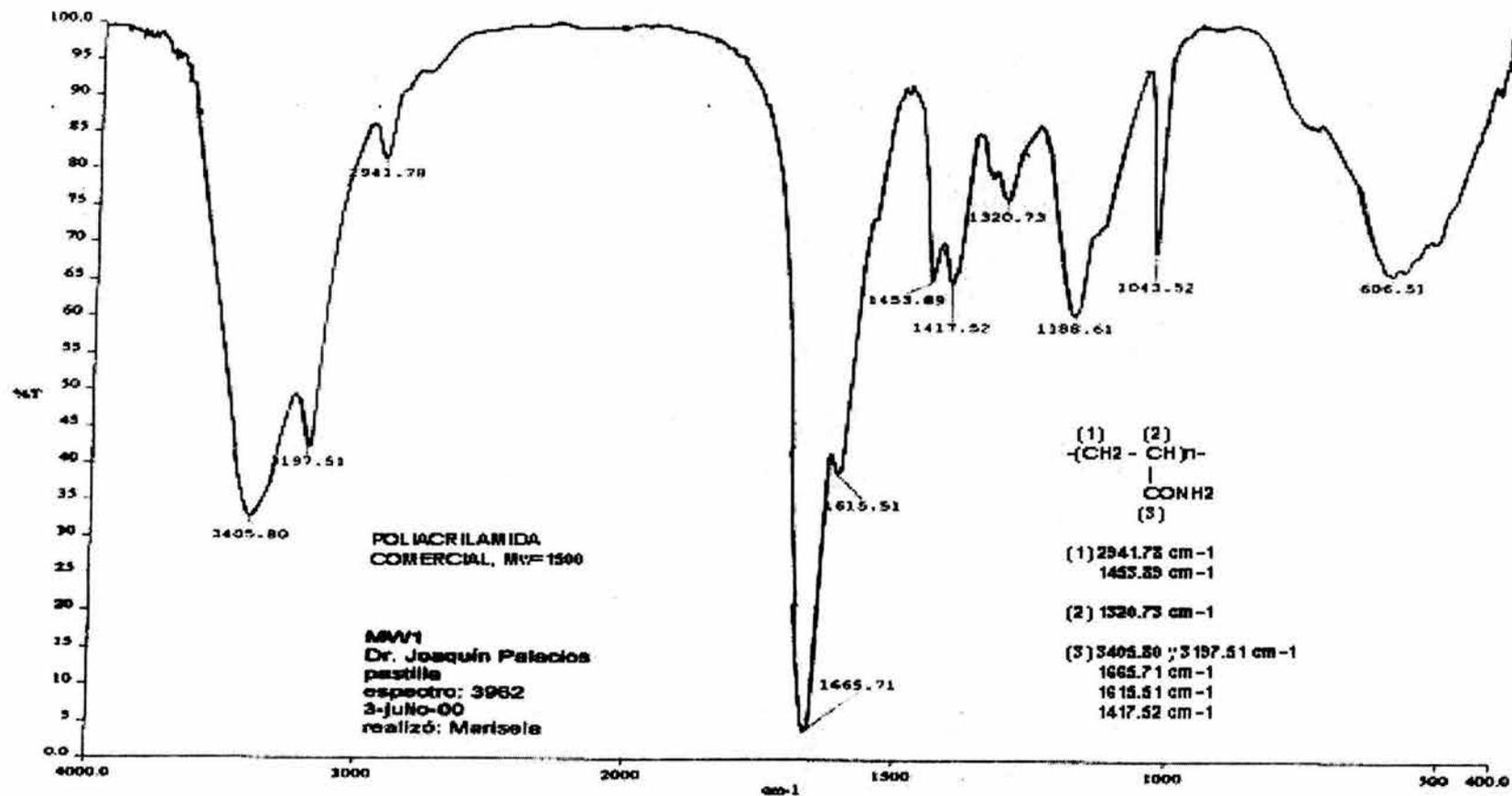


Figura 6.5 Espectro de IR para copolímeros de AM-DMAPA.

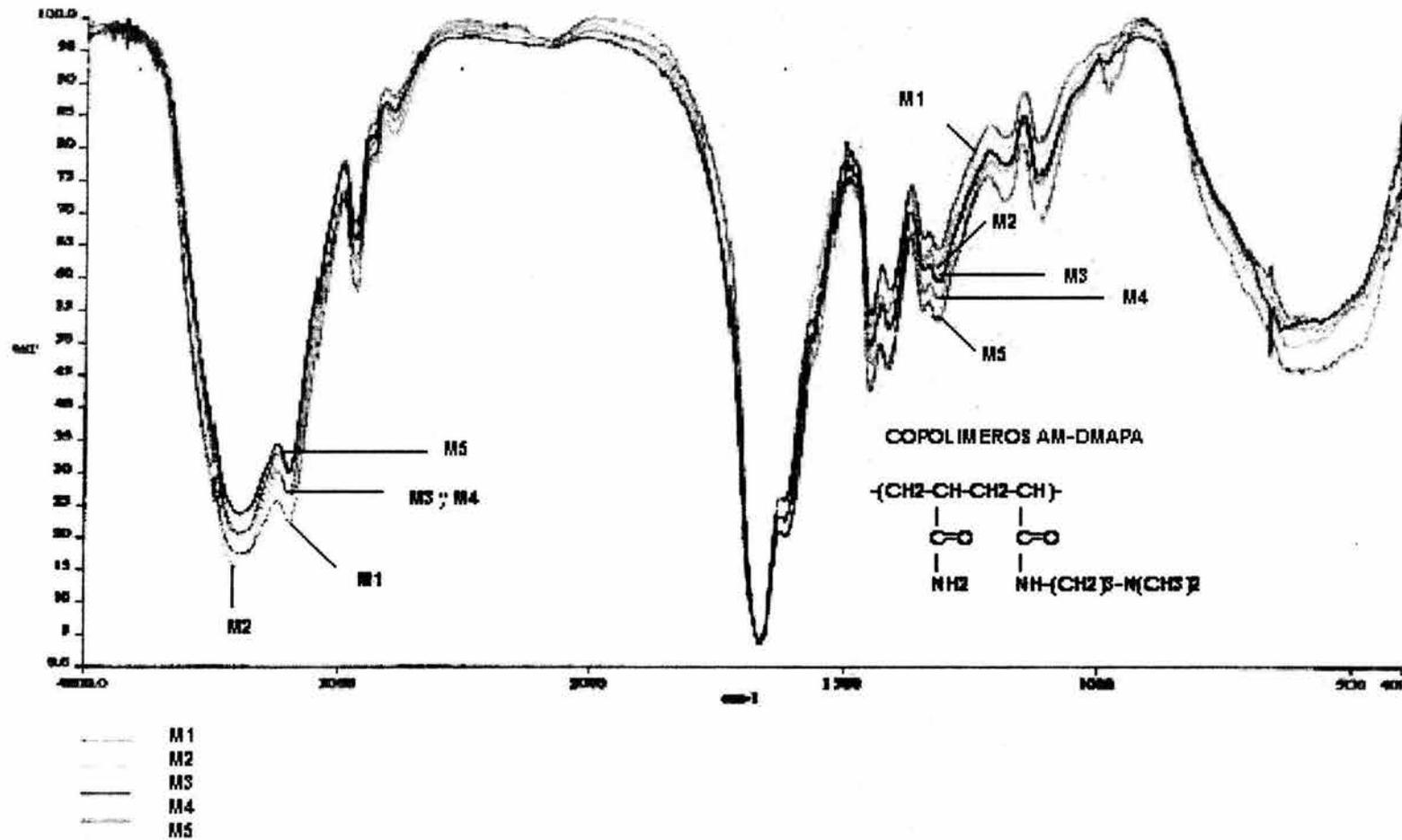


Tabla 6.12 Asignación de las principales bandas del Análisis IR para copolímeros de AM-DMAPA⁴⁵.

Grupo Funcional	Frecuencia cm^{-1}				
	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
-CH ₂ -	2933.86 (w) 141.59 (m)	2932.28 1451.18	2934.24 1451.03	2929.75 1455.24	2930.43 1452.12
-CONH ₂ -	3392.79 y 3196.19 (s) 1666.26 (vs) 1618 (s) 1421.39 (m)	3393.43 y 3198.19 1664.25 1617.5 1419.13	3396.78 y 3196.07 1663.98 1617.1 1419.23	3409.92 y 3198.91 1668.05 1617 1420	3393.79 y 3197.75 1664.15 1617.5 1419.56
-CH-	1322.26 (w)	1322.39	1322.07	1320.54	1322.86

Debido a que no se encontró reportado en la literatura el espectro IR para el polímero (DMAPA) no se realizó una comparación entre espectros, pero en la Tabla 6.13 se muestra la asignación de las principales bandas de poli(DMAPA).

Tabla 6.13 Bandas del Análisis IR para poli(DMAPA).

Grupo funcional	Frecuencia cm^{-1}
-CH ₂ -	2945.93 (w) 1465.42 (m)
-CONH-	3277 y 3079.11 (s) 1654.86 (vs) 1618 1465.42
-CH-	1387.91
-N-(CH ₃) ₂ -	1230-1030 (m)

Como se observa, en todos los espectros de IR, se cumplió la reacción de polimerización tanto para los homopolímeros de Acrilamida (AM) y N-N-Dimetilaminopropilacrilamida (DMAPA) como para los copolímeros sintetizados de AM-DMAPA.

6.2.3 Análisis Térmico Diferencial (DTA) ASTM E-794⁴⁸.

El Análisis Térmico Diferencial se realizó en un Analizador Térmico Diferencial DTA Perkin Elmer, empleando la Norma ASTM E-794:

- El peso de la muestra varió de 3.3 mg hasta 6.3 mg
- Atmósfera: Nitrógeno
- Flujo de Nitrógeno: 20 cc/min.
- Rapidez de calentamiento: 10 °C/min.

En el Análisis Térmico Diferencial realizado a las muestras de polímeros se observan generalmente tres transiciones, la primera transición entre 90 y 115°C es ocasionada por la pérdida de agua, ya que las muestras son muy higroscópicas, la segunda transición que aparece a aproximadamente 220°C se reporta como un punto de fusión, pero como se conoce, las poliacrilamidas son polímeros amorfos, por lo que la transición y la tercera transición presente en el intervalo de 260-345 °C deben de ser ocasionadas por la descomposición del material.

Los resultados obtenidos a partir de los termogramas se resumen en las Tablas 6.13 a 6.15, y algunos termogramas obtenidos se muestran en las Figuras 6.6 a 6.8.

Tabla 6.13. Análisis Térmico Diferencial de Pollacrilamidas.

MUESTRA	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	TRANSICION	T DESCOMPOSICION (°C)
PAM-1	180-245	Endotérmica	222.1
	275-340	Endotérmica	
	340-430	Endotérmica	
PAM-2	200-225	Endotérmica	207.2
	260-335	Endotérmica	
	335-430	Endotérmica	
PAM-3	143-180	Endotérmica	219.2
	210-250	Endotérmica	
	260-340	Endotérmica	

Tabla 6.14. Análisis Térmico Diferencial de Pollacrilamidas Comerciales.

MUESTRA	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	TRANSICION	T DESCOMPOSICION (°C)
MW1 (Mw = 1500)	115-185	Endotérmica	261.7
	243-320	Endotérmica	
MW2 (Mw=10000)	155-200	Endotérmica	263.3
	260-365	Endotérmica	

Tabla 6.15 Análisis Térmico Diferencial ASTM E-794 para los Copolímeros de poli(AM-DMAPA).

MUESTRA	% MOL DE DMAPA (ALIM.)	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	TRANSICION	T DESCOMP. (°C)
M-1	5	89-110 225-260	Endotérmica Endotérmica	231.4
M-2	2	440-490	Endotérmica	449.2
M-3	1	230-280 285-350 395-440 480-510	Endotérmica Endotérmica Endotérmica Endotérmica	238.3
M-4	0.5	92-120 200-230	Endotérmica Endotérmica	213.9
M-5	0.25	89-110 170-195 230-290	Endotérmica Endotérmica Endotérmica	241.5

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Figura 6.6. Termograma de DTA para Poli(acrilamida) muestra PAM-1.

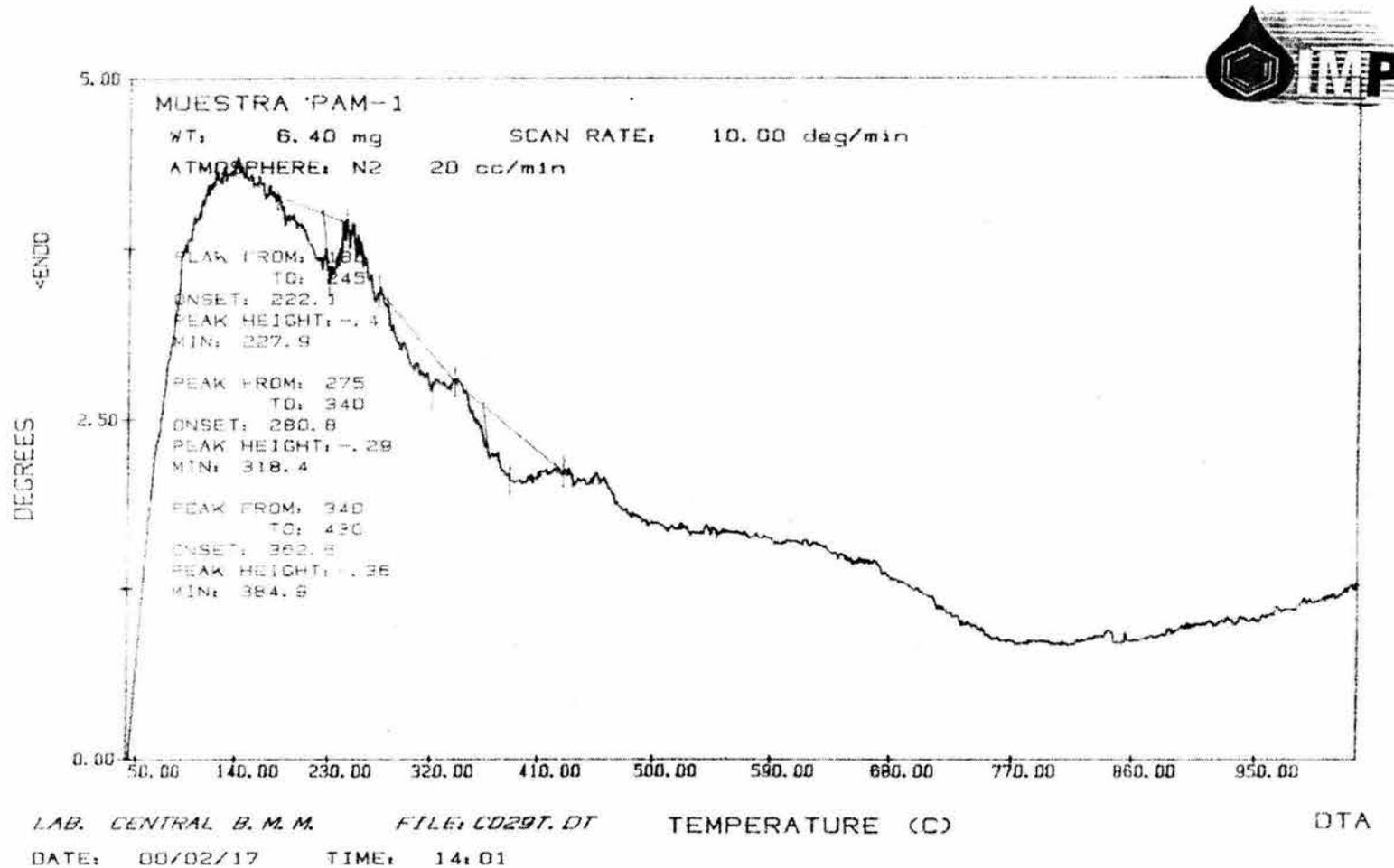


Figura 6.7 Termograma DTA para poliacrilamida comercial, Mw = 1,500.

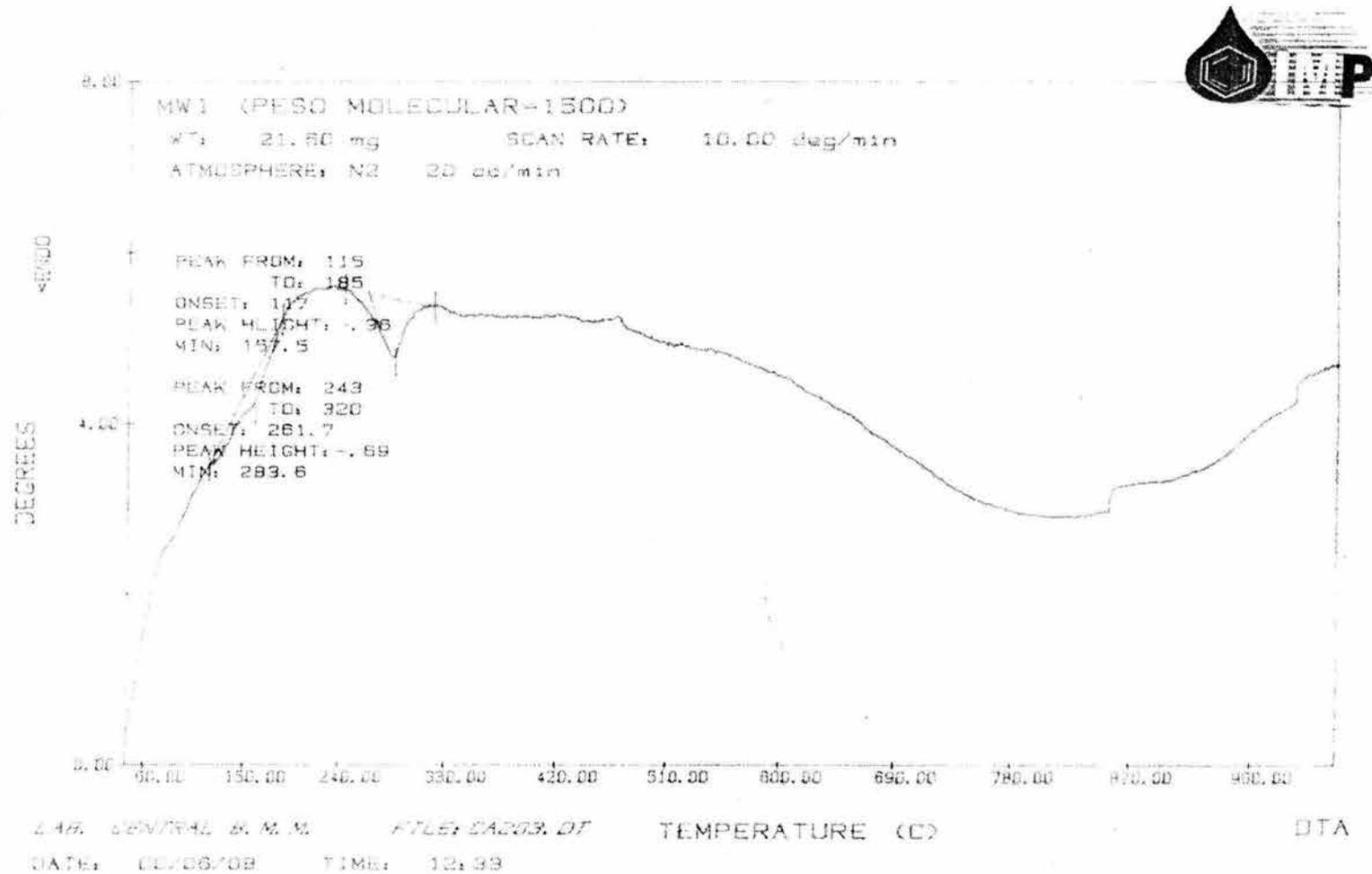
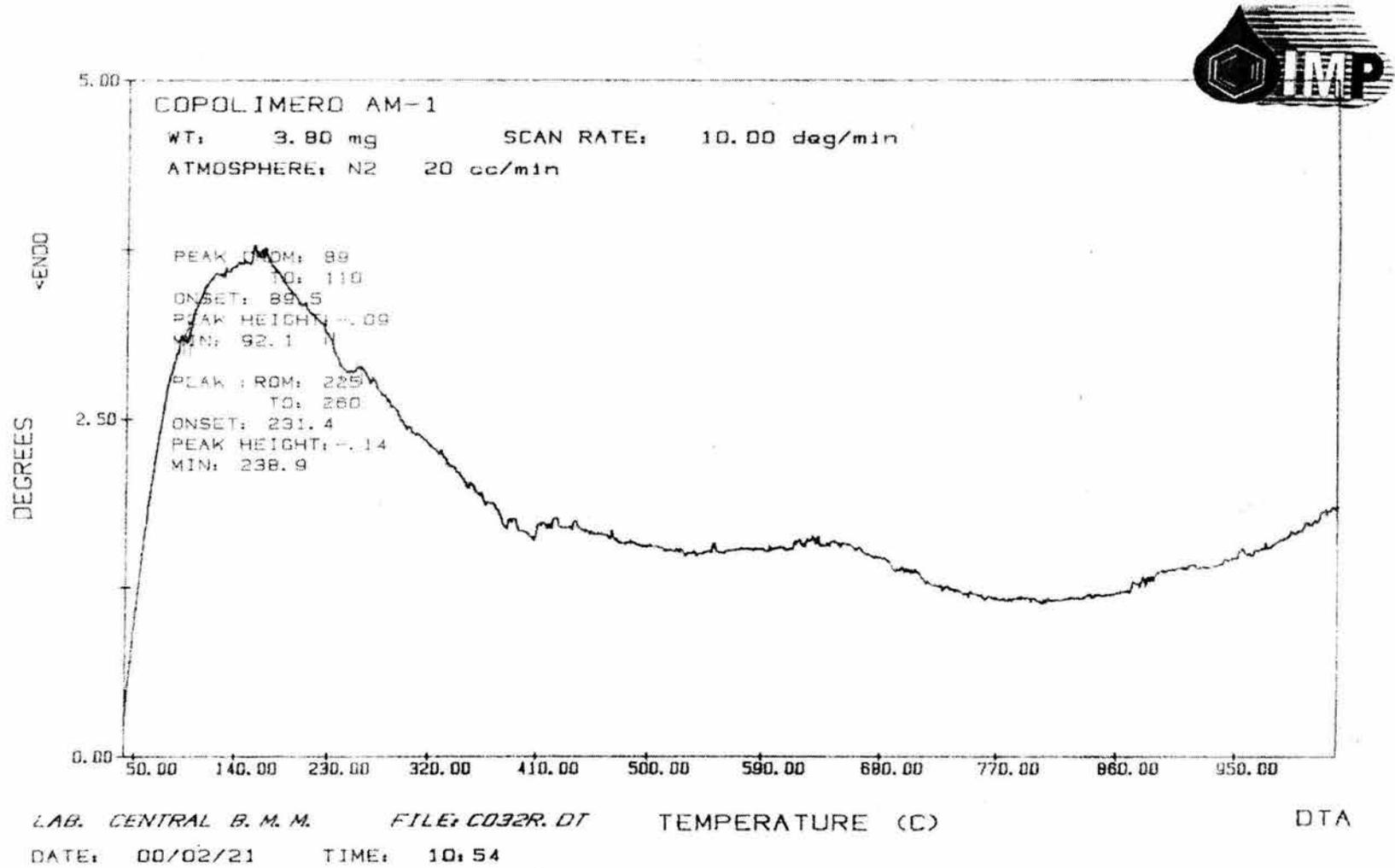


Figura 6.8. Termograma DTA para copolímero de AM-DMAPA, Muestra M-1.



6.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA). ASTM E-1131.

El aparato empleado para este análisis fue el Analizador Térmico TGA 7, Perkin Elmer, empleando la norma ASTM E-1131, bajo las siguientes condiciones:

- Atmósfera Nitrógeno a 20 cc/min,
- Rango de Temperatura: Tamb a 1 000°C.
- Rapidez de calentamiento: 10°C/min,
- Peso de la muestra: 6.4 mg para los homopolímeros de AM (Muestras PAM1 a PAM3) y 7.4 mg para los copolímeros de AM-DMAPA (Muestras M-1 a M-5).

Los resultados obtenidos para este análisis se resumen en las Tablas 6.16 a 6.18. De la observación de los termogramas observamos que tanto las poliacrilamidas sintetizadas en el laboratorio como los copolímeros presentan generalmente tres etapas en las que pierden peso. Algo similar se presenta en las poliacrilamidas comerciales, la diferencia es que para los polímeros sintetizados, la temperatura a la que se produce la degradación (mayor pérdida de peso) es mayor y aproximadamente igual a 370 °C. Algunos espectros obtenidos se presentan en las Figuras 6.9 a 6.11.

Tabla 6.16. Resultados del Análisis Termogravimétrico de los Homopolímeros de Acrilamida.

MUESTRA	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	% PERDIDA DE PESO	TEMPERATURA DE DEGRADACION (°C) (aprox.)
PAM-1	26-180	5.34	375
	254-310	9.04	
	310-403	48.34	
PAM-2	26-100	6.50	370
	171-227	5.46	
	321-470	56.36	
PAM-3	188-224	5.64	375
	264-309	9.46	
	309-490	59.15	

Tabla 6.17 Resultados del Análisis Termogravimétrico Poliacrilamidas Comerciales.

MUESTRA	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	% PERDIDA DE PESO	TEMPERATURA DE DEGRADACION (°C) (aprox.)
MW1 (Mn = 1500)	182-297	23.3	260
	297-370	14.96	
	370-510	13.65	
MW2 (MN = 10 000)	193-295	18.94	320
	295-335	17.61	
	335-353	7.20	

Tabla 6.18 Análisis Termogravimétrico de los Copolímeros de AM-DMAPA.

MUESTRA	% MOL DE DMAPA (ALIM.)	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	% PERDIDA DE PESO	TEMPERATURA DE DEGRADACION (°C) (aprox.)
M-1	5	180-258	11.73	350
		351-373	7.07	
		494-690	19.15	
M-2	2	169-256	14.34	350
		256-467	39.63	
		467-710	26.79	
M-3	1	186-250	11.05	360
		332-399	31.22	
		533-755	22.51	
M-4	0.5	250-328	8.69	365
		328-398	17.89	
		540-700	11.13	
M-5	0.25	193-254	8.21	360
		327-386	24.55	
		520-716	17.85	

Los tres eventos térmicos representados en los termogramas pueden explicarse de la manera siguiente:

- ◆ El primer proceso térmico se relaciona con la eliminación de solvente.
- ◆ El segundo proceso térmico se relaciona con la eliminación de agua y amonía.
- ◆ El tercer proceso térmico es ocasionado por la descomposición del material junto con la formación de un grupo imida.

Estos eventos concuerdan con lo reportado por Silva (2000)⁴⁹ en donde se realiza el Análisis TGA para poliacrilamida y derivados de poliacrilamida, en este artículo se encuentran tres etapas de pérdida de peso para poliacrilamida y dos etapas de pérdida de peso para poliacrilamida que ha sido sometida a un tratamiento térmico.

Figura 6.9. Termograma TGA de poliacrilamida, Muestra PAM-1.

Curve 1: TGA
 File info: CA-029-00 Wed Feb 2 14:28:02 2000
 Sample Weight: 7.460 mg
 COPOLIMERO PAM-1

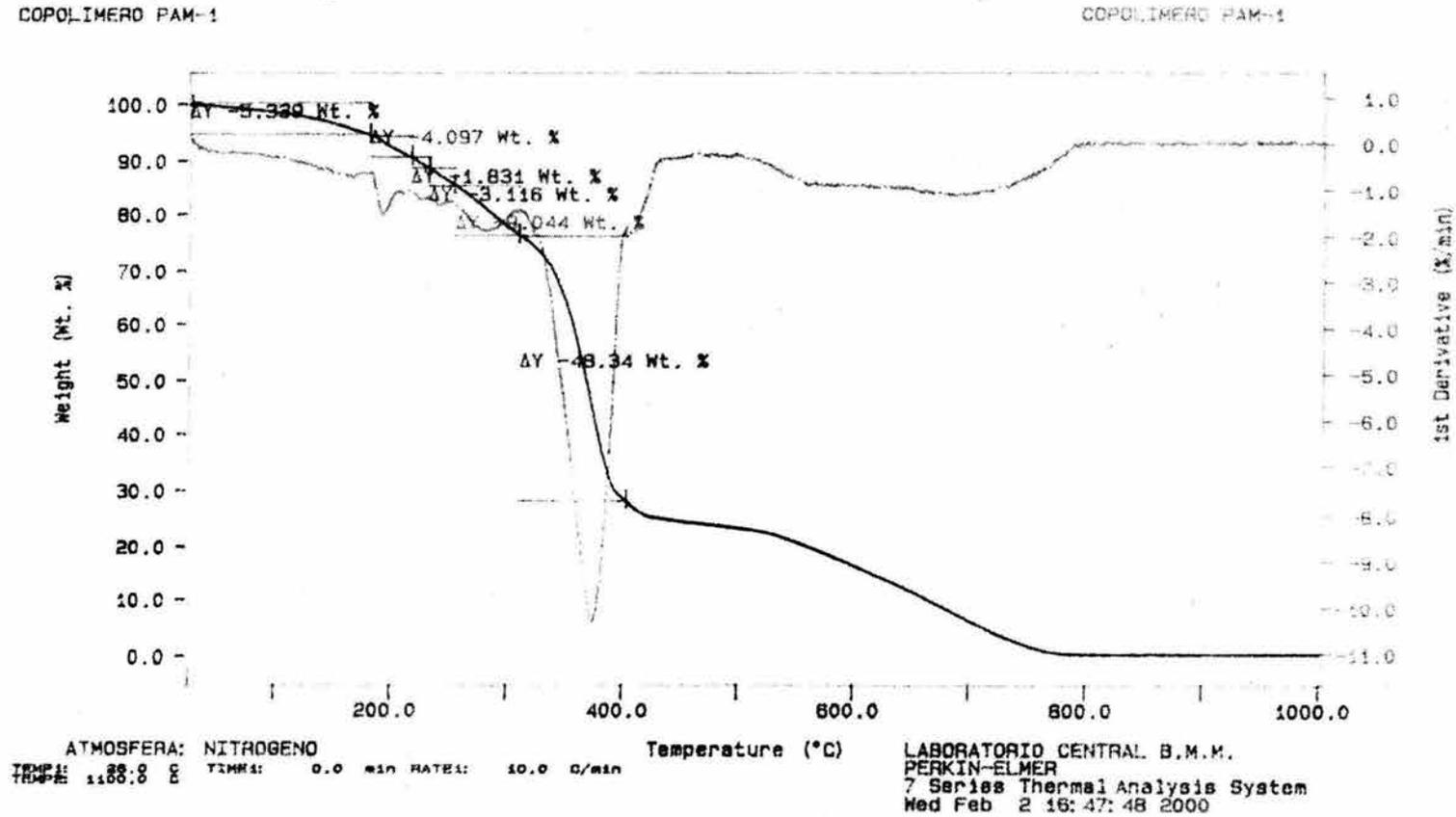


Figura 6.10. Termograma TGA de poliacrilamida comercial, Mw = 1,500.

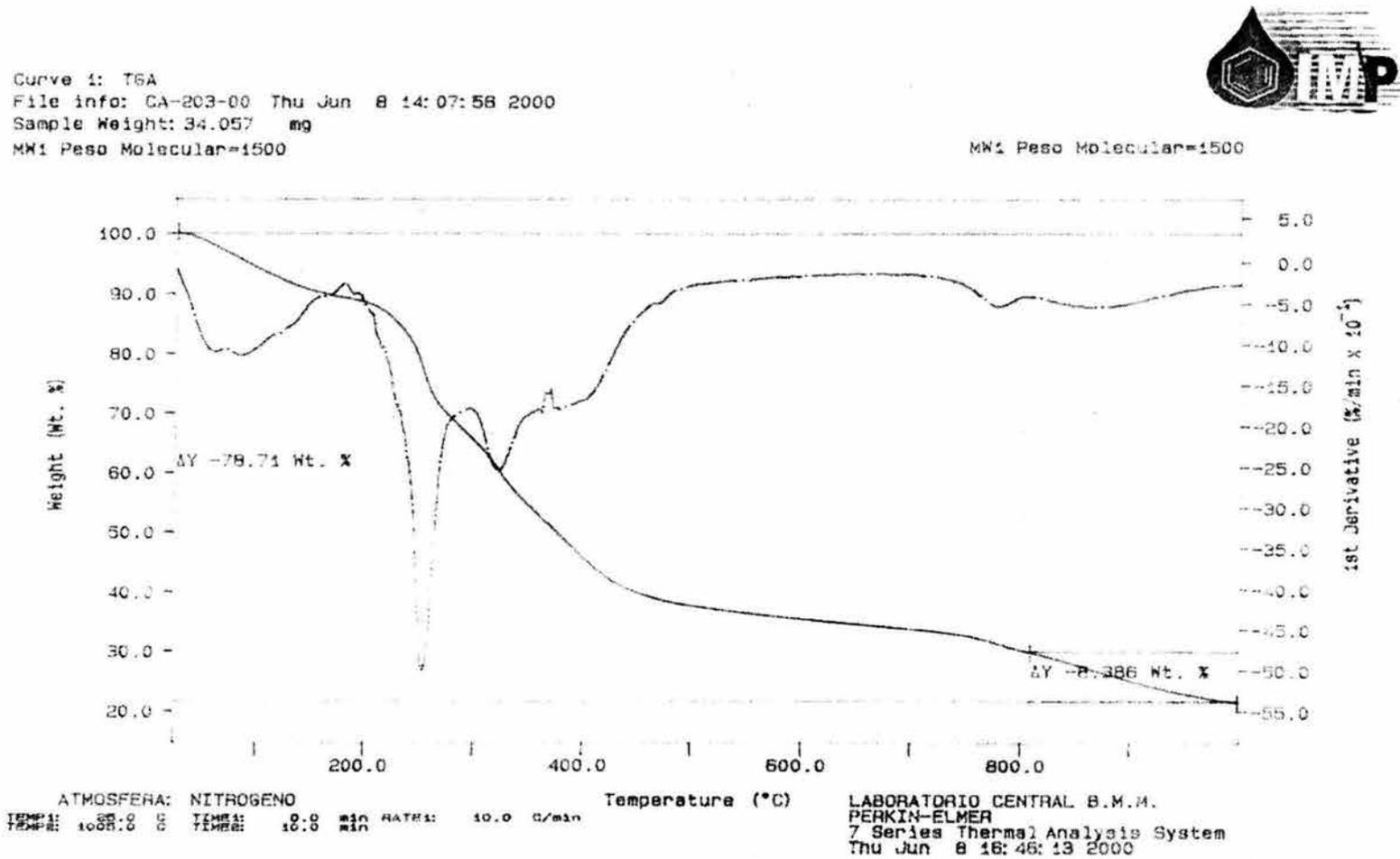


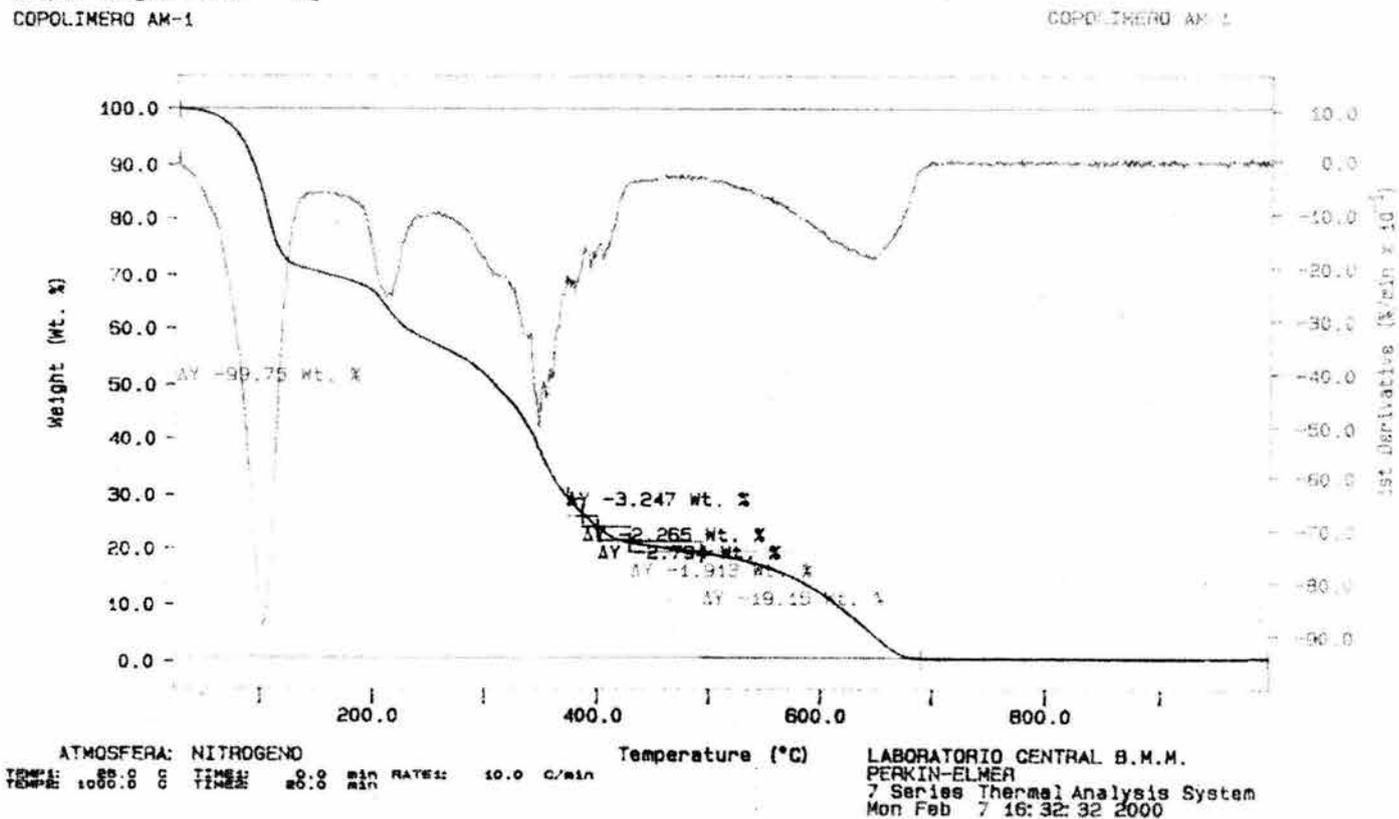
Figura 6.11. Termograma TGA de copolímero AM-DMAPA, Muestra M-1.

Curve 1: TGA

File info: CA-032-00 Mon Feb 7 16:00:27 2000

Sample Weight: 6.459 mg

COPOLIMERO AM-1



6.2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). ASTM E-1356

El análisis DSC se realizó conforme a la norma ASTM E-1356. Este análisis se realizó en un equipo DSC Perkin Elmer, Modelo Pyris I. El tamaño de la muestra empleada varió entre 3 y 8 mg, en un intervalo de 40° a 300°C a una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

Por medio del análisis DSC se pueden obtener las temperaturas de fusión y la temperatura de transición vítrea de los polímeros (T_g) para todos los polímeros.

Del análisis de los termogramas se encontró que las T_g para los polímeros son:

T_g PAM = 185°C (458 K)

T_g^* PAM = 188°C (461 K)

T_g PDMAPA = 238°C (511 K).

donde T_g^* es la temperatura reportada en la literatura para poliacrilamida⁴⁴.

De acuerdo con los espectros obtenidos por este análisis se encontró que los polímeros no presentan ninguna temperatura de fusión y los puntos correspondientes a la T_g presentada se resumen en la Tabla 6.19.

Tabla 6.19 Temperaturas de Transición Vítrea a partir del Análisis DSC para copolímeros de (AM-DMAPA).

MUESTRA	T_g (°C)
M-1	200
M-2	205
M-3	213
M-4	217
M-5	225

Algunos de los espectros obtenidos se presentan en las Figuras 6.12 a 6.14 en donde se observan los espectros para la poliacrilamida, para la poli(DMAPA) y para el copolímero AM-DMAPA.

Como se observa en los termogramas y en la tabla 6.19 las T_g 's obtenidas se encuentran en un valor intermedio entre la T_g de la poli(AM) y la T_g de la poli(DMAPA).

Figura 6.12 Termograma DSC para Poli(acrilamida Comercial, Mw=1500

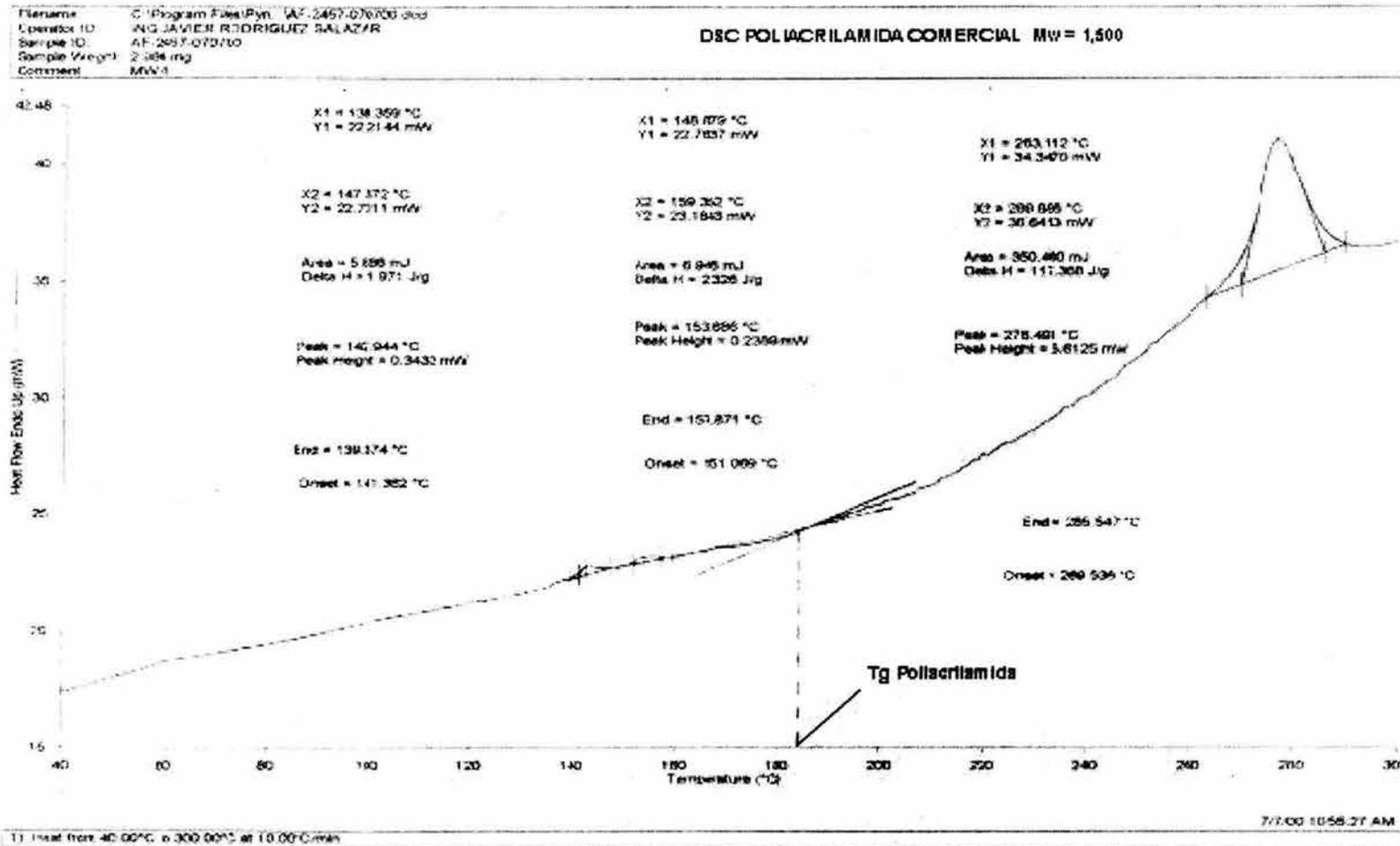


Figura 6.13 Termograma DSC para Poli(N,N-dimetilaminopropilacrilamida).

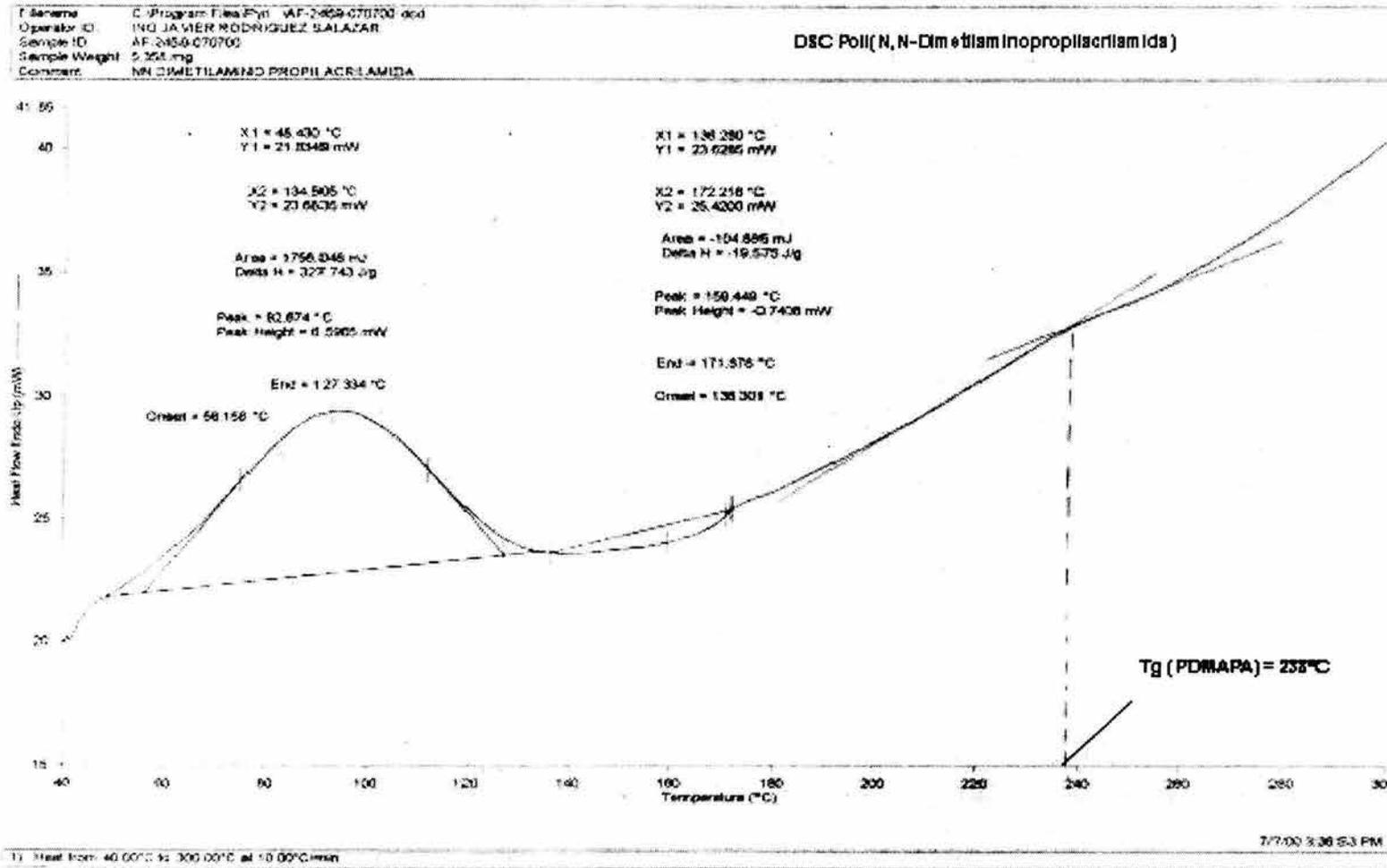
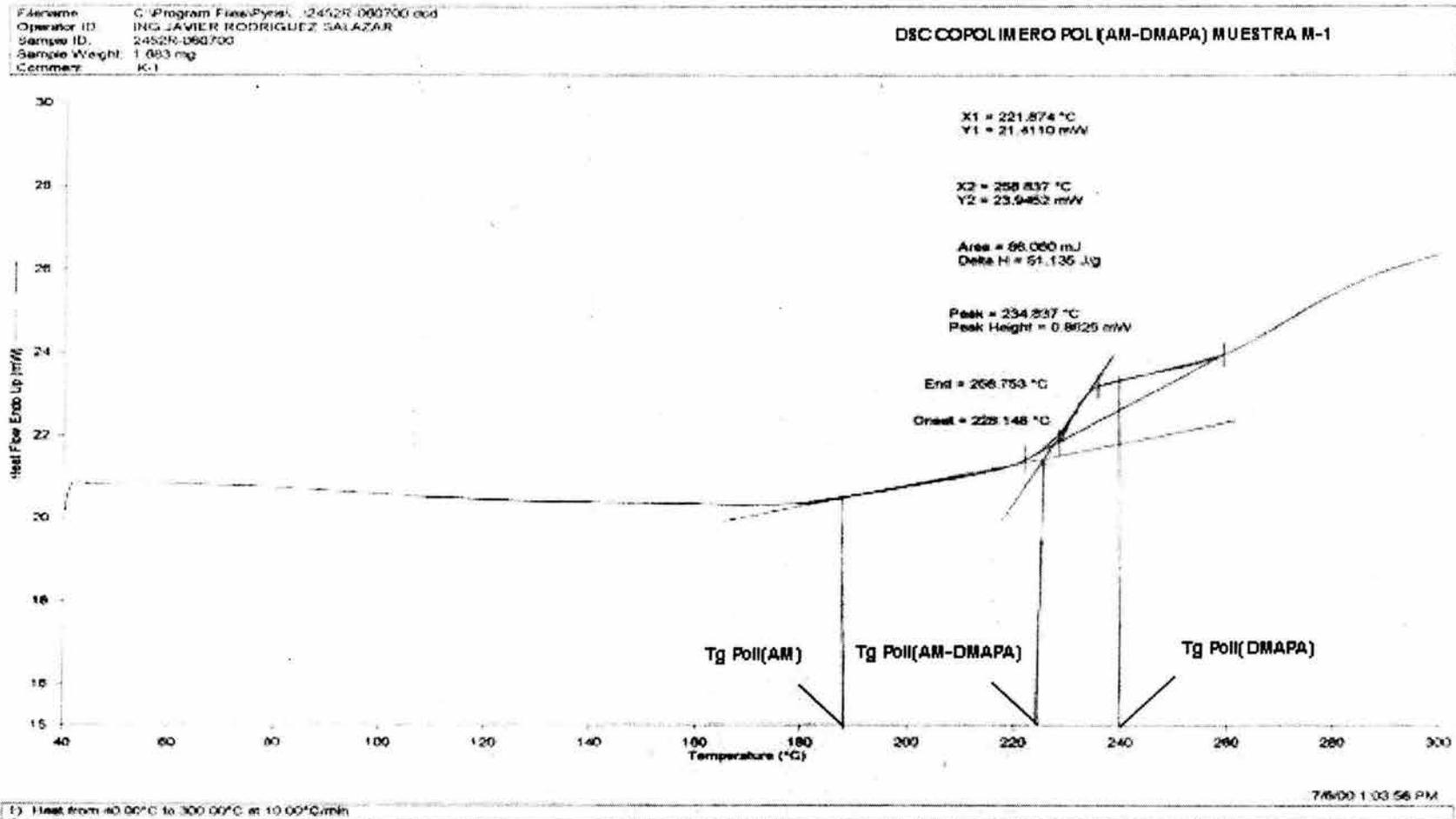


Figura 6.14. Termograma DSC para el Copolímero de Poli(AM-DMAPA), Muestra M-1.



6.2.6 Resonancia Magnética Nuclear de C-13^{8,50,51}.

El aparato empleado para este análisis fue un equipo Jeol, Modelo Eclipse 300

Las muestras se disolvieron en D₂O a concentraciones de 3 %w/v y 5 %w/v. Se utilizó la sal sódica del ácido 2,2,3,3-d₄-3-(trimetilsilil)propiónico (TSP) como referencia para el establecimiento de la escala de desplazamiento químico.

Las concentraciones de las muestras variaron entre 0.04 a 0.012 g/ml en D₂O.

La asignación de las bandas encontradas en los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹³C para las muestras se realizó por medio de la comparación de moléculas similares encontradas en la literatura. Los resultados de la asignación de bandas para los monómeros se muestran en las Tablas 6.20 y 6.21.

Tabla 6.20. Asignación de bandas del monómero DMAPA empleando el espectro de NMR-C¹³.

MUESTRA	GRUPO FUNCIONAL	δ ppm
DMAPA	-C=O	171.46
	=CH	132.73
	CH ₂ =	129.76
	-CH ₂ NH	40.16
	-CH ₂ -	28.55
	-CH ₂ N	58.73
	-CH ₃	46.70

Tabla 6.21. Asignación de bandas del monómero AM a partir del espectro de NMR-C¹³.*

MUESTRA	GRUPO FUNCIONAL	δ ppm
AM	CH ₂ =	130.37
	=CH	129.26
	-C=O	171.49

*Obtenido en la base de datos SDBS *Integrates Spectral Data Base System for Organic Compound. Dirección: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>.

Para las muestras de poliacrilamida sintetizadas en el laboratorio y poliacrilamidas comerciales, la asignación de los valores de los distintos carbonos presentes, se muestran en las Tablas 6.21 y 6.22

Tabla 6.22. Asignación de bandas de poliácridamida a partir de espectros de NMR-C¹³.

MUESTRA	GRUPO FUNCIONAL	δ ppm
PAM-1	-CONH ₂	182.31
	-CH	44.96
	-CH ₂	37.71
PAM-2	-CONH ₂	182.31
	-CH	44.81
	-CH ₂	37.7
PAM-3	-CONH ₂	182.31
	-CH	44.97
	-CH ₂	37.70

Tabla 6.23. Asignación de bandas de poliácridamida a partir de espectros de NMR-C¹³.

MUESTRA	GRUPO FUNCIONAL	δ ppm
MW1	-CONH ₂	182.34
	-CH	44.49
	-CH ₂	37.71
MW2	-CONH ₂	182.29
	-CH	44.45
	-CH ₂	37.66

Los resultados obtenidos para los polímeros anteriores concuerda con lo reportado en la literatura perfectamente, por lo que se observa que hay la formación del polímero ya que desaparecen las bandas correspondientes al doble enlace y además ya se observan bandas con los carbonos con hibridación SP₃.

Como puede observarse en la estructura de los dos monómeros el único grupo funcional que puede servir para identificar la presencia de los dos monómeros en la polimerización es la banda correspondiente al grupo -CH₃, por lo tanto se buscó dicha banda en los espectros de los copolímeros encontrándose esta banda presente en cada uno de las muestras (ver Tabla 6.24).

Tabla 6.24. Resultados de la espectroscopía NMR-C¹³, para copolímeros de poli(AM-DMAPA).

MUESTRA	GRUPO FUNCIONAL	δ ppm
M-1	-CH ₃	45.91
M-2	-CH ₃	45.95
M-3	-CH ₃	45.96
M-4	-CH ₃	45.00
M-5	-CH ₃	45.89

Ejemplos de los espectros obtenidos por esta técnica son las Figuras 6.15 a 6.19.

Figura 6.15. Espectro de C^{13} -NMR para Acrlamida.

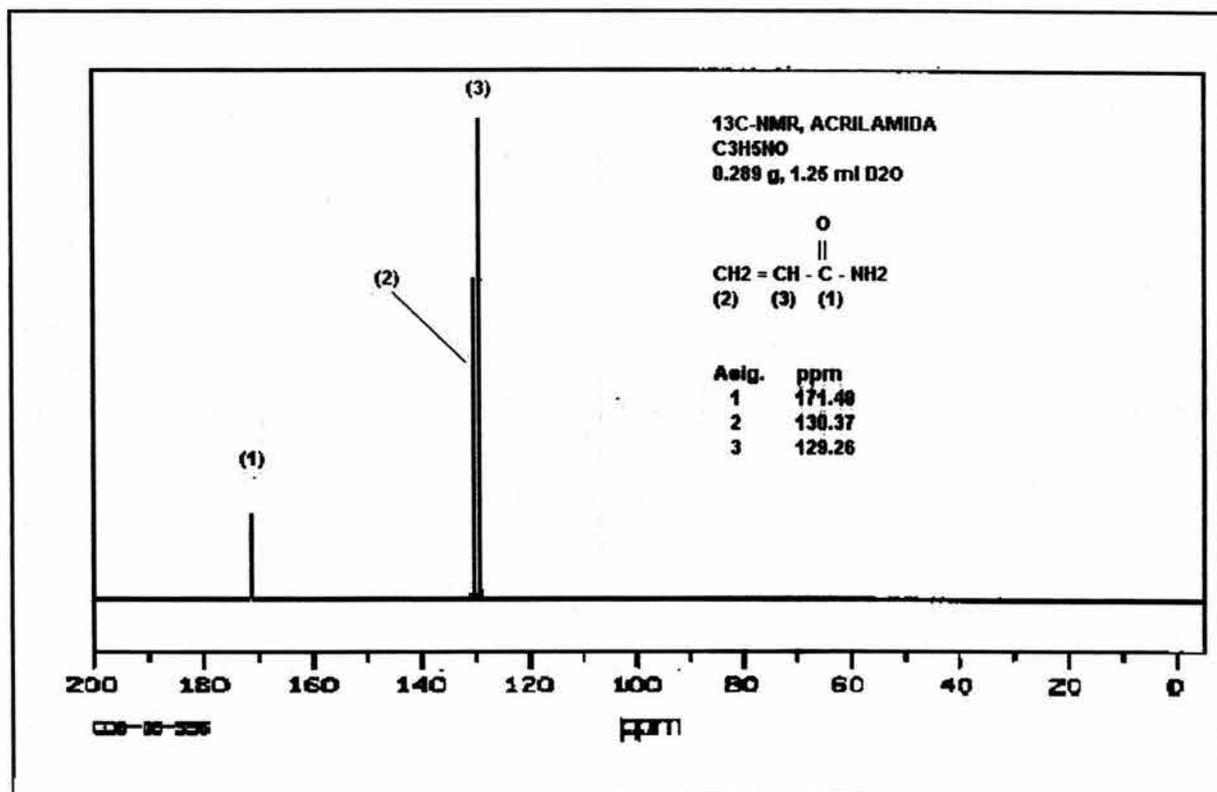


Figura 6.16. Espectro de C¹³-NMR para N,N-dimetilaminopropilacrilamida.

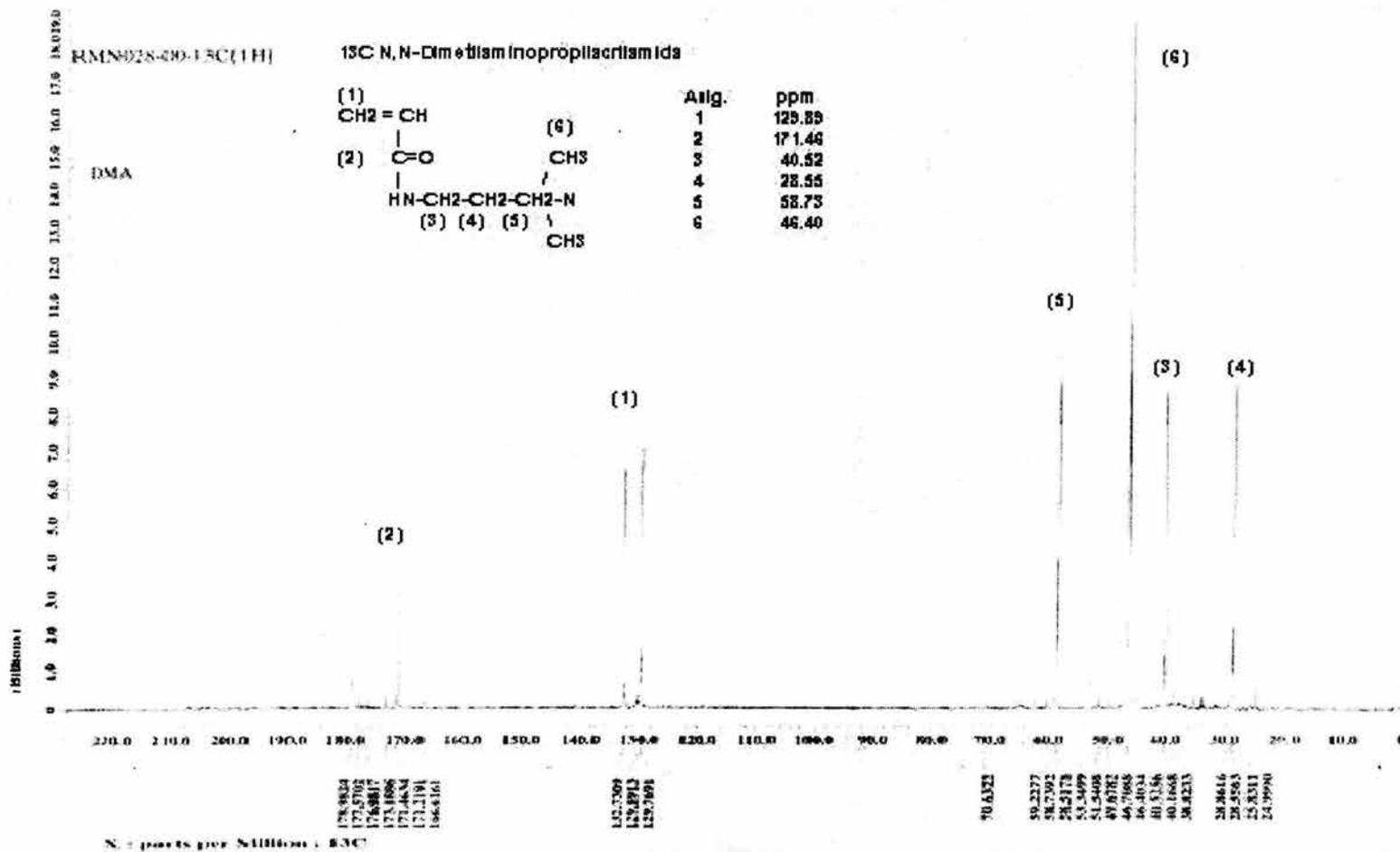


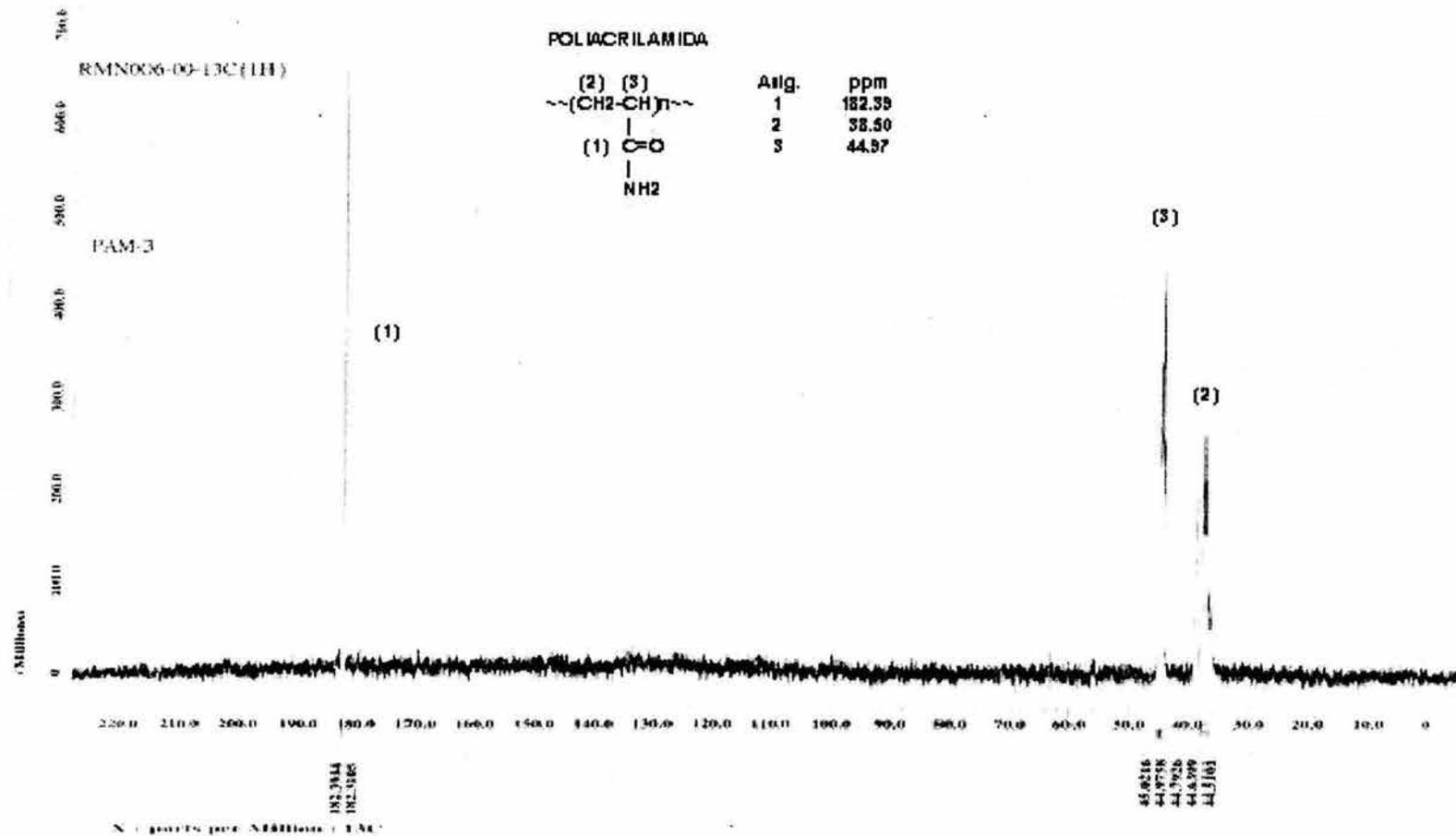
Figura 6.17. Espectro de C¹³-NMR para poliacrilamida, Muestra PAM-3.

Figura 6.18. Espectro de C¹³-NMR para Poli(acrilamida Comercial, MW=1,500

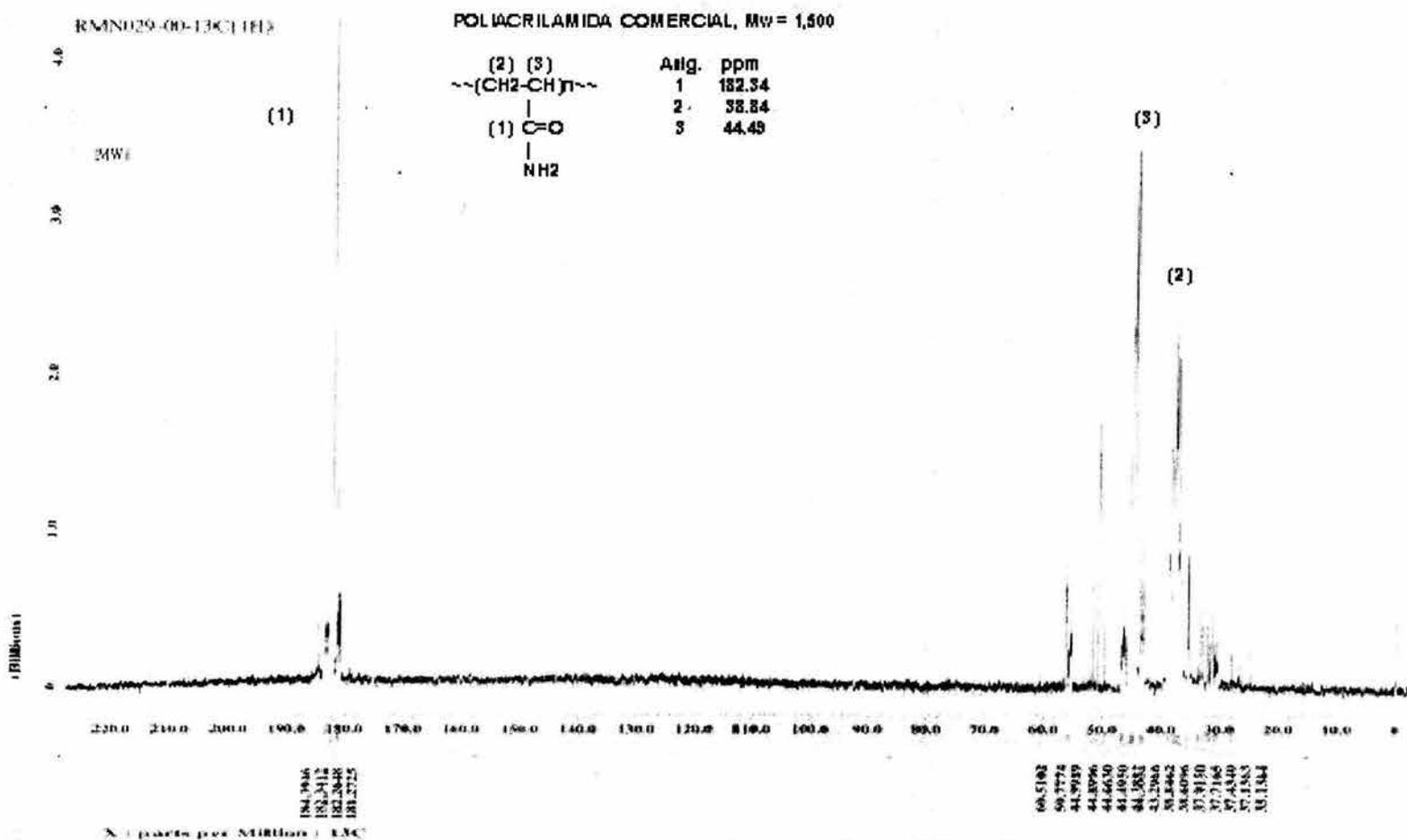
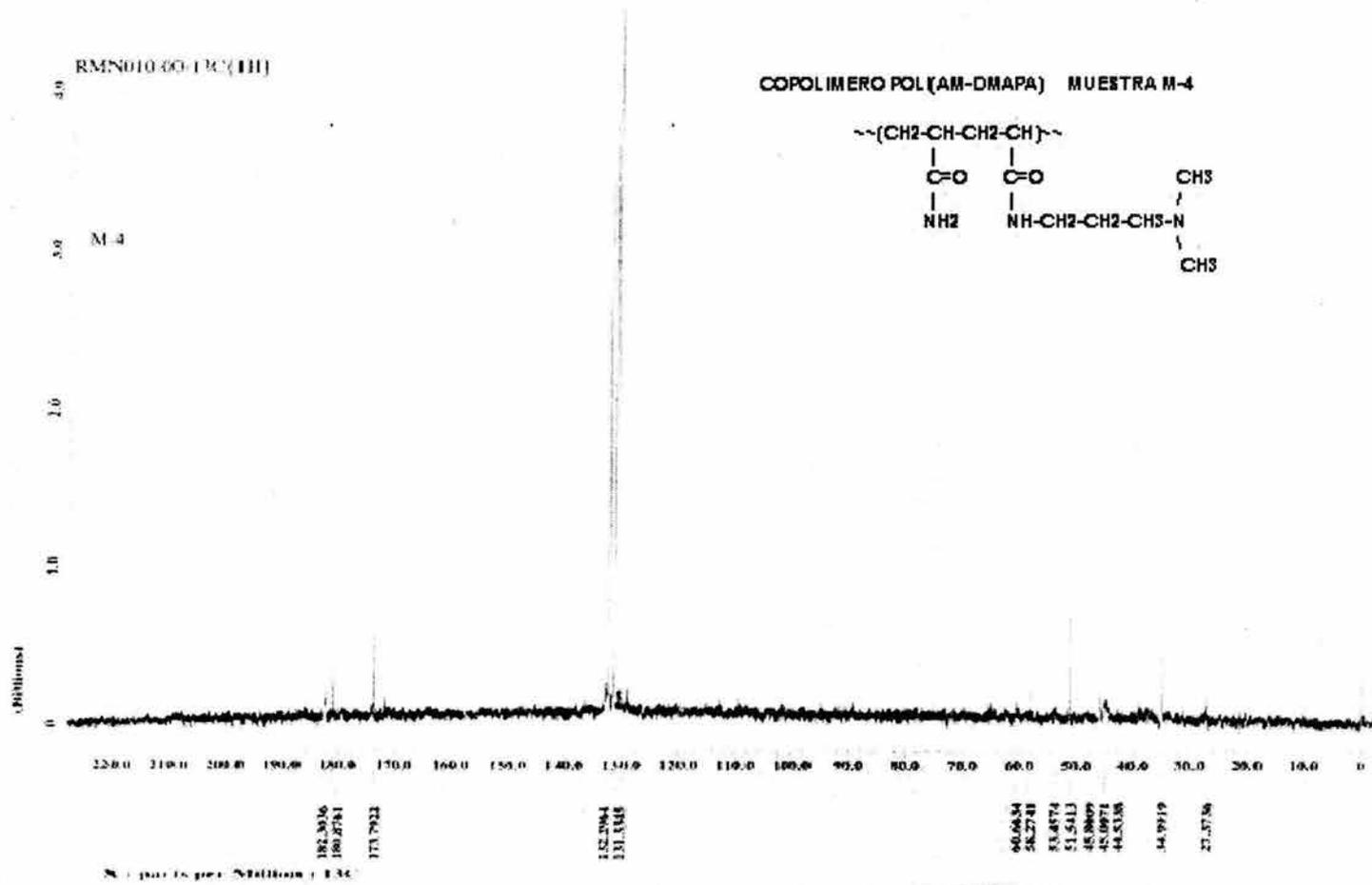
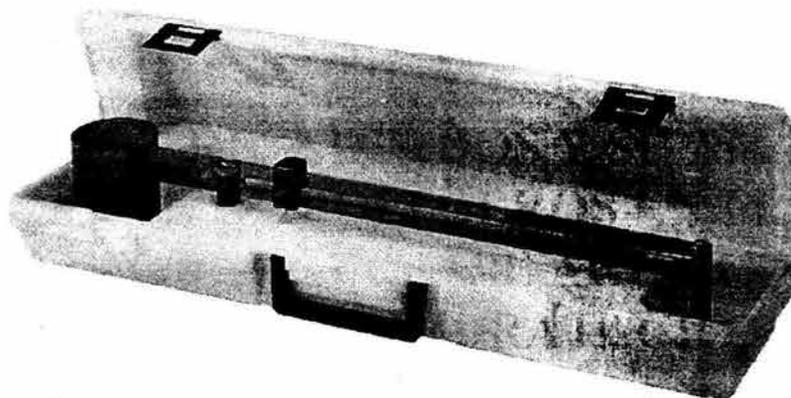


Figura 6.19. Espectro de C¹³-NMR para poli(AM-DMAPA), Muestra M-4.



**CAPITULO 7. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS.
EVALUACION DE POLIMEROS EN FLUIDOS
DE PERFORACION BASE AGUA COMO
INHIBIDORES DE HIDRATACION DE
LUTITAS.**



CAPITULO 7. RESULTADOS Y SU ANALISIS. EVALUACION DE POLIMEROS EN FLUIDOS DE PERFORACION BASE AGUA COMO INHIBIDORES DE HIDRATAACION DE LUTITAS.

7.1 FORMULACION.

Después de preparar diferentes fluidos de perforación que contengan a los polímeros sintetizados, se logró obtener un fluido base agua cuya formulación se presenta en la Tabla 7.1. A dichos fluidos también se les realizaron los análisis físicos y químicos que se describieron en el Capítulo 5, para evaluar la capacidad de los polímeros como inhibidores de hidratación de arcillas.

Empleando como base la formulación descrita en la Tabla 7.1, se realizó la evaluación de 3 fluidos de perforación, la cual se describirá en el presente Capítulo, para determinar si el copolímero de AM-DMAPA es capaz de inhibir la hidratación de lutitas. Dicho copolímero fue comparado con una poliacrilamida comercial. Los fluidos preparados se describen a continuación:

- a) Fluido bentonítico sin inhibidor de hidratación de lutitas, identificado como **Fluido Testigo**, este fluido será la base de comparación para saber si los polímeros empleados son capaces de inhibir la hidratación de lutitas.
- b) Fluido bentonítico con inhibidor. El inhibidor empleado fue la Poliacrilamida comercial con $M_w=1500$. Se decidió emplear una poliacrilamida comercial, ya que el uso de ésta dentro de los fluidos de perforación como inhibidor de hidratación de lutitas se tiene ya estudiado^{52,53,54,55}. El fluido se identificó como **Fluido Poliacrilamida**
- c) Fluido bentonítico con inhibidor. El inhibidor empleado fue el copolímero de AM-DMAPA Muestra M-1. Este fluido se identificó como **Fluido AM-DMAPA**.

Se eligió este copolímero debido a que después de realizar el Análisis Elemental, se encontró que este polímero contiene mayor cantidad del monómero DMAPA dentro de su estructura, (ver Tabla 6.8). Ello nos permitió comprobar que si se tiene un copolímero base acrilamida que contiene unidades monoméricas de cadena larga se obtienen un incremento en las propiedades reológicas del polímero en solución y por lo tanto en el fluido de perforación, además de comprobar si dicho copolímero es capaz o no de inhibir la hidratación de lutitas. Dicho copolímero tiene una composición final de 85.05% en peso de AM y 14.95% en peso de DMAPA (0.9259% en mol de AM y 0.0741% en mol de DMAPA).

Tabla 7.1 Formulación de Fluidos Bentoníticos.

FORMULACION DE FLUIDOS BASE AGUA			
COMPONENTE	CONCENTRACION	TIEMPO DE AGITACION, min	VELOCIDAD AGITACION rpm
Agua destilada	1 000 ml	--	--
Bentonita	30.0 g/l	30	6500 ± 500
Lignito Natural	8.0 g/l	10	6500 ± 500
NaOH (20%)	A pH 9-10	10	6500 ± 500
Reductor de filtrado	3.0 g/l	10	6500 ± 500
Viscosificante	4 g/l	10	6500 ± 500
Inhibidor	3 g/l	10	6500 ± 500
Barita	Ajustar a 1.2 g/cm ³	10	6500 ± 500

Dentro de las propiedades físicas importantes que deben controlarse en un fluido de perforación se encuentran la densidad y dentro de las químicas el pH. Por lo tanto dichas propiedades fueron controladas durante toda la preparación del fluido.

Densidad

La densidad del fluido es medida al término de la preparación de la formulación. La densidad inicial de los tres fluidos preparados fue del orden de 1.0 ± 0.1 g/cm³ a 25°C. Posteriormente la densidad se ajusta a 1.2 g/cm³, empleando barita. Como se mencionó en el Capítulo 5 (Sección 5.3.2.3), la densidad es medida empleando una balanza de lodos.

La cantidad de barita necesaria para ajustar la densidad se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Masa\ de\ barita\ (g) = \frac{V_l(\rho_f - \rho_i)}{\left(1 - \frac{\rho_f}{4.23}\right)} \quad (1)$$

donde: V_l = volumen de lodo en cm³

ρ_f = densidad final del lodo en g/cm³ = 1.2 g/cm³

ρ_i = densidad inicial del lodo en g/cm³ = 1.0 g/cm³

4.23 es la densidad de la barita utilizada

Para tener una densidad de 1.2 g/cm³ se necesita la siguiente cantidad de barita, por litro de fluido:

$$Masa\ de\ barita\ (g) = \frac{1000\ cm^3 \left(1.2\ \frac{g}{cm^3} - 1.0\ \frac{g}{cm^3}\right)}{\left(1 - \frac{1.2\ \frac{g}{cm^3}}{4.23\ \frac{g}{cm^3}}\right)} = 279.2\ g$$

Después de agregar la barita se mide nuevamente la densidad. Si todavía no se tiene la densidad deseada debe de emplearse la fórmula anterior para determinar la cantidad de barita a agregar. Cada vez que se agregue barita se tiene que agitar el fluido durante 10 minutos para lograr su incorporación adecuada al fluido. Para realizar todas las pruebas físicas y químicas, se prepararon 2 lts de cada fluido.

pH.

Como se mencionó anteriormente el pH es un parámetro importante para el comportamiento del fluido (Sección 5.3.2.2). El pH debe de medirse y ajustarse al valor asignado en la formulación, empleando NaOH al 20% durante todo su tratamiento. La medición del pH se realizó empleando un potenciómetro Orion Modelo 720 A. La medición del pH inició después de la dispersión del lignito y al término de la adición de cada aditivo. Como se describió en la formulación, el pH debe de estar dentro de un intervalo de 9 a 10.

El pH es un parámetro muy importante ya que dependiendo de su valor se pueden detectar casos de contaminación del fluido y sobre todo el correcto funcionamiento de algunos aditivos empleados en la formulación, ya que su eficiencia depende del valor del pH.

Por ejemplo, la contaminación por cemento puede elevar el pH de 10 a 11. El tratamiento del fluido con polifosfato ácido baja el pH nuevamente entre 8-10. Otras razones por las que es importante controlar el pH incluyen el mantenimiento de fluidos tratados con cal, mitigación de la corrosión y el uso efectivo de adelgazantes²⁷.

7.2 PRUEBAS DE EVALUACION DE FLUIDOS DE PERFORACION.

7.2.1 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

La prueba de CIC se realizó al núcleo de roca seleccionado*. En este caso se seleccionó un núcleo proveniente del pozo SEN 71, ubicado en Villahermosa, Tabasco.

El núcleo fue lavado con diesel y xileno para retirar el aceite mineral que contiene y posteriormente puesto a secar, este núcleo fue molido y tamizado a malla 100.

* El núcleo es un trozo de roca de la formación cortado en forma de cilindro durante la etapa de perforación de un pozo

Como ya se mencionó en el Capítulo 5 (Sección 5.3.2.1), la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) es una determinación rápida de la cantidad de montmorillonita presente en una arcilla. La prueba consiste en medir la cantidad de azul de metileno que es adsorbido por la arcilla.

El núcleo seleccionado tuvo una CIC de aproximadamente 42 meq/100 g arcilla (Pozo Sen 71).

La CIC se evaluó también en la arcilla después de las siguientes pruebas de evaluación del fluido:

- a) Arcilla del núcleo empleado en la Pruebas de Dispersión (DR 4 hr)
- b) Arcilla del núcleo empleado en la Prueba de expansión en Volumen. En dicha prueba se emplearon los Fluidos recién preparados (AR) y los fluidos rolados durante 18 h (DR 18 hr).

CIC Arcilla Prueba de Dispersión (DR 4hr).

Los resultados de la CIC para la arcilla empleada en la Prueba de Dispersión (DR 4hr) obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 7.2 CIC . Prueba de Dispersión (DR 4hr)

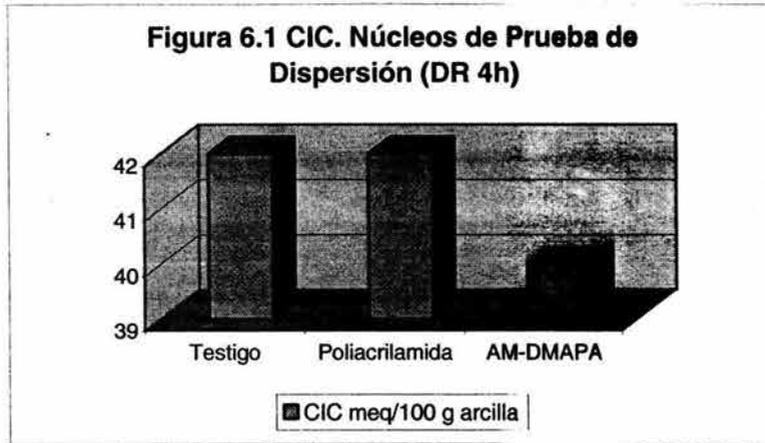
FLUIDO	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO
	meq/100 g arcilla
Testigo	42
Poliacrilamida	42
AM-DMAPA	40

De acuerdo a la Tabla 7.2, se observa que la CIC para la arcilla que estuvo en contacto con los fluidos Testigo y Poliactilamida permanece sin variación, 42 meq/100 g arcilla, lo que significa que la poliactilamida no esta inhibiendo el intercambio de cationes entre la arcilla y el azul de metileno. El Fluido Testigo no contiene ningún inhibidor de hidratación.

Para el Fluido AM-DMAPA se observa una disminución en la CIC de 42 meq/100 g arcilla a un valor de 40 meq/100 g de arcilla, lo que significa que el copolímero de AM-DMAPA en el fluido puede estar recubriendo la superficie de la arcilla. La adsorción del copolímero en la superficie, impide que las moléculas de azul de metileno puedan penetrar, lo cual es indicio que la arcilla esta siendo estabilizada.

En la Figura 7.1 se observa de manera Gráfica los resultados de la CIC para los núcleos empleados en la prueba de dispersión.

Figura 7.1. Resultados Capacidad de Intercambio Catiónico de Núcleos recuperados en la Prueba de Dispersión (DR 4hr)



CIC Núcleos Prueba de Expansión en Volumen.

Para los núcleos empleados en las pruebas de Expansión en Volumen se obtuvieron los resultados de la Tabla 7.3

Tabla 7.3 CIC. Núcleos empleados en las Pruebas de Expansión en Volumen

FLUIDO	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO meq/100 g arcilla	
	AR	DR 18 hr
Testigo	42	42
Poliacrilamida	42	40
AM-DMAPA	36	38

CIC. Fluido Recién Preparado.

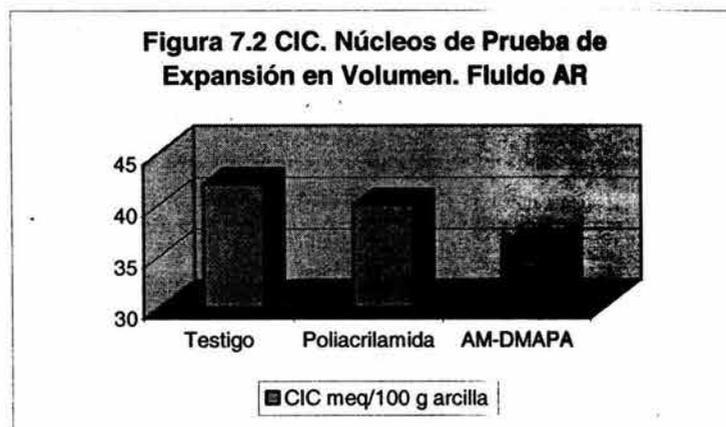
Como puede observarse en la Tabla 7.3 para los núcleos obtenidos en la prueba de expansión en volumen con el fluido recién preparado se observa lo siguiente para cada fluido:

- En el fluido testigo, no hay variación en la CIC, ya que no contiene ningún inhibidor de hidratación y el valor permanece igual, es decir 42 meq/100 g arcilla.
- Para el Fluido Poliacrilamida, hay una disminución en la CIC de 42 a 40 meq/100 g arcilla, lo que significa que el inhibidor, poliacrilamida, se adsorbe en la superficie de la arcilla, impidiendo que haya intercambio de cationes entre la arcilla y el azul de metileno.

- Para el Fluido AM-DMAPA también hay una disminución de la CIC de 42 a 36 meq/100 g arcilla, por lo que también se impide un intercambio de cationes entre la arcilla y el azul de metileno lo cual es indicio de que la arcilla esta siendo estabilizada.

En la figura 7.2 se muestran de manera gráfica los resultados obtenidos para la CIC del núcleo empleado en la prueba de expansión lineal empleando los fluidos recién preparados.

Figura 7.2. Resultados Capacidad de Intercambio Catiónico de Núcleos recuperados de la Prueba de Expansión en Volumen. Fluidos AR.



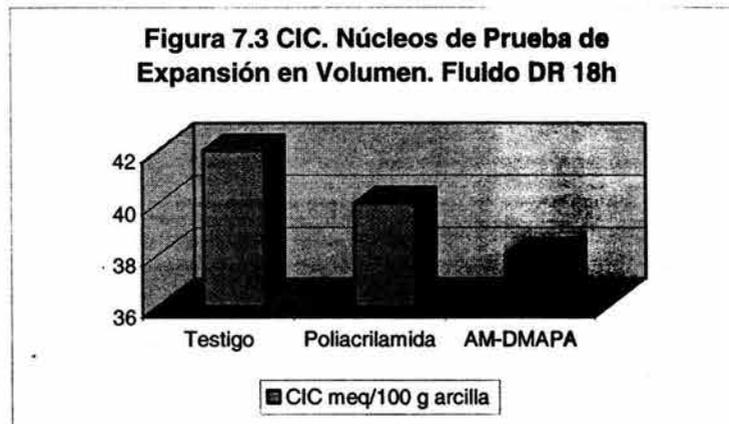
CIC Fluido después de Rolar 18 hr.

A partir de la Tabla 7.3 observamos los siguientes resultados de la CIC para los núcleos resultantes de la prueba de expansión en volumen, empleando los fluidos rolados a 120°C durante 18 h:

- En el núcleo que estuvo en contacto con el Fluido Testigo no hay variación en la CIC (42 meq/100 g arcilla), ya que este no contiene ningún polímero o compuesto capaz de inhibir la hidratación de arcillas.
- En el núcleo que estuvo en contacto con el Fluido Poliacrilamida, se observa una disminución de la CIC de 42 a 40 meq/100 g arcilla, esta disminución nuevamente se debe a la adsorción del polímero en la superficie de la arcilla.
- En el núcleo con el Fluido AM-DMAPA también hay una disminución de la CIC de 42 a 36 meq/100 g arcilla, por lo que nuevamente esta disminución se debe al copolímero de AM-DMAPA.

En la Figura 7.3 se muestran de manera gráfica los resultados de la CIC para el núcleo que estuvo en contacto con los fluidos después de rolar 18 hr (DR 18hr).

Figura 7.3 Resultados Capacidad de Intercambio Catiónico de Núcleos recuperados de la Prueba de Expansión en Volumen. Fluidos rolados 18 hr.



Conclusiones:

A partir de todos los resultados obtenidos para la CIC de los núcleos que estuvieron en contacto con los 3 fluidos preparados, se concluye lo siguiente:

- Los núcleos que estuvieron en contacto con el Fluido Testigo no tuvieron variación en la CIC, debido a que dicho fluido no contiene ningún inhibidor de hidratación.
- Los núcleos que estuvieron en contacto con el Fluido Poliacrilamida, tuvieron en general una ligera disminución en el valor de la CIC, cuando estuvieron en contacto con el fluido durante mayor tiempo, ya que en la prueba de dispersión que dura 4 hr no se observa un cambio en la CIC, en cambio en las pruebas de 48 hr (Expansión en volumen) ya mostró una disminución en el valor de la CIC.
- Para los núcleos que estuvieron en contacto con el Fluido AM-DMAPA, siempre presentaron una disminución en el valor de la CIC, lo que significa que el copolímero de AM-DMAPA está recubriendo la superficie de la arcilla. Lo anterior indica que la arcilla fue estabilizada por el copolímero.

7.2.2 Prueba de Dispersión.

Como se mencionó en el Capítulo de Trabajo Experimental (Sección 5.3.2.5), la prueba de dispersión involucra la interacción entre el fluido y el núcleo. La prueba consiste en colocar en una celda tanto el fluido como el núcleo en ella, la celda se presuriza empleando nitrógeno (100 psi), a una temperatura de 120°C. Posteriormente la celda es colocada en un horno de rolado durante 4 h a 120 °C. El núcleo empleado se encuentra en forma de pastilla con un peso aproximado de 5 g (el núcleo debe estar limpio, seco y tamizado a malla 200).

Los Fluidos Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA, fueron colocados simultáneamente en las celdas y el horno de rolado después de que fueron preparados.

Una vez que las celdas salieron del horno se dejaron enfriar a temperatura ambiente, el núcleo fue recuperado en un tamiz del número 30, lavado con agua y posteriormente fue secado en una estufa. La cantidad recuperada se determinó pesando el núcleo recuperado ya seco y esta cantidad es comparada con el núcleo que se tenía al inicio de la prueba. Los núcleos fueron pesados empleando una Balanza Analítica Ohaus Modelo AP210S.

Al núcleo que se recuperó se le determinó la CIC, y al fluido recuperado se le determinaron sus propiedades reológicas y la prueba de filtrado API.

En la Tabla 7.4 se muestran los resultados obtenidos para la prueba de dispersión, para los núcleos que estuvieron en contacto con los tres fluidos recién preparados.

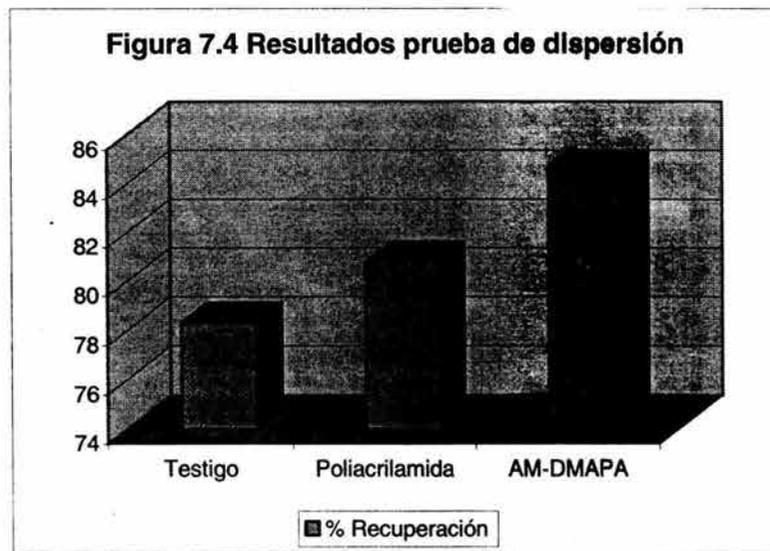
Tabla 7.4 Prueba de Dispersión (DR 4hr).

PRUEBA DE DISPERSION (DR 4HR)			
FLUIDO	Masa de núcleo inicial (g)	Masa de núcleo final (g)	% Recuperación
Testigo	4.7787	3.7440	78.34
Poliacrilamida	4.8245	3.8998	80.83
AM-DMAPA	4.7716	4.0339	84.54

En la Figura 7.4, se observan de manera gráfica los resultados anteriores y en la Tabla 7.5 se realiza un resumen de la apariencia que tuvieron los núcleos recuperados al término de la prueba de dispersión. A partir de los resultados de esta prueba se observó que hay un mayor porcentaje de recuperación de núcleo cuando éste se encuentra en contacto con el Fluido AM-DMAPA. El tener un mayor porcentaje de recuperación en la prueba de dispersión, significa que el núcleo está

siendo estabilizado por el copolímero AM-DMAPA y que dicho copolímero tiene una mayor efectividad como inhibidor de hidratación de lutitas comparado con el Fluido Poliacrilamida y el Fluido Testigo. Sin embargo debemos decir que el inhibidor Poliacrilamida también está previniendo la dispersión ya que el porcentaje recuperado es mayor comparado con el Fluido Testigo.

Figura 7.4 Resultados de la Prueba de Dispersión (DR 4hr).



Por la apariencia que se obtuvo en los diferentes núcleos recuperados, observamos que en todos los núcleos quedó una capa de fluido. Después de lavar dichos núcleos, se observó que sólo el núcleo que estuvo en contacto con el Fluido AM-DMAPA no se dividió en fragmentos, por lo que decimos que el polímero AM-DMAPA está recubriendo o encapsulando a la arcilla, de una manera más eficiente.

Tabla 7.5 Observaciones de los núcleos recuperados después de la Prueba de Dispersión.

PRUEBA DE DISPERSION (DR 4H)		
Núcleo obtenido del Fluido:	Antes de Lavar	Después de lavar
Testigo	Pastilla completa cubierta totalmente por el fluido. La pastilla tuvo una consistencia suave y se rompió al momento de sacarla de la celda. Se observó que hubo un incremento en el espesor de la misma	Al momento de lavar la pastilla se rompió en varios fragmentos. Los fragmentos tuvieron una consistencia más dura. No es posible quitar completamente el lodo de la superficie de la pastilla.
Poliacrilamida	Al sacar la pastilla, esta salió completa, la consistencia fue suave y también se observó un incremento en el espesor de la misma.	Al momento de lavar con agua, la pastilla adquirió una consistencia más dura y quebradiza, se dividió en fragmentos y quedó cubierta con fluido
AM-DMAPA	La pastilla salió completa de consistencia un poco más dura comparada con las pastillas anteriores. La pastilla estaba cubierta por el fluido.	Al lavar con agua, la pastilla no se dividió en fragmentos, no hubo cambio en la consistencia de la pastilla.

7.2.3 Añejamiento Dinámico de los Fluidos.

Un fluido de perforación circula a través del pozo durante la perforación. Durante ese proceso el fluido esta expuesto a altas temperaturas en especial cuando se encuentra en el fondo del pozo en donde la temperatura puede afectar de manera perjudicial las propiedades físicas y químicas del fluido. El añejamiento durante 18 h permite simular el proceso de circulación del fluido dentro del pozo, ya que el fluido se expone a condiciones de alta temperatura y en movimiento continuo durante todo el tiempo de duración de la prueba.

Después del término de la prueba el fluido es nuevamente evaluado para determinar si sus propiedades reológicas, el filtrado, etc, han sido afectadas de manera tal que algunos de los aditivos dejen de funcionar y por lo tanto sea necesario darle algún tratamiento al fluido para que funcione de manera adecuada dentro del agujero.

La prueba de añejamiento dinámico (también llamada rolado de fluidos, ver 5.3.2.4) se realizó empleando celdas de acero inoxidable, a una temperatura de 120°C y presurizadas a 100 psi. Después del término de la prueba, la celda se deja enfriar a temperatura ambiente y a los fluidos se les determinan sus propiedades reológicas, filtrado API y son puestos en contacto con el núcleo en la Prueba de Expansión en Volumen. Los resultados de esta prueba se muestran en este Capítulo en las secciones de las pruebas de Filtrado, Reología y Expansión en Volumen.

7.2.4 Filtración Estática (Filtrado API).

La medición del comportamiento de filtración y características del enjarre de un lodo son fundamentales para el control y tratamiento del fluido de perforación. Dentro del comportamiento de filtración a analizar se encuentra el volumen de filtrado y los análisis químicos como alcalinidad, cloruros y contenido de calcio. Dentro de las características del enjarre debe de observarse su espesor y su consistencia.

La prueba de filtrado se realizó a baja presión y temperatura ambiente durante un intervalo de 30 minutos (ver sección 5.3.2.6). La presión que se aplicó durante la prueba fue de 100 psi y el papel filtro empleado fue el Whatman No. 50. Este papel es empleado ya que el tamaño de poro que tiene permite simular las condiciones de interacción roca-fluido en el pozo.

La prueba de filtración fue realizada a los Fluidos Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA que se encontraban en las siguientes condiciones:

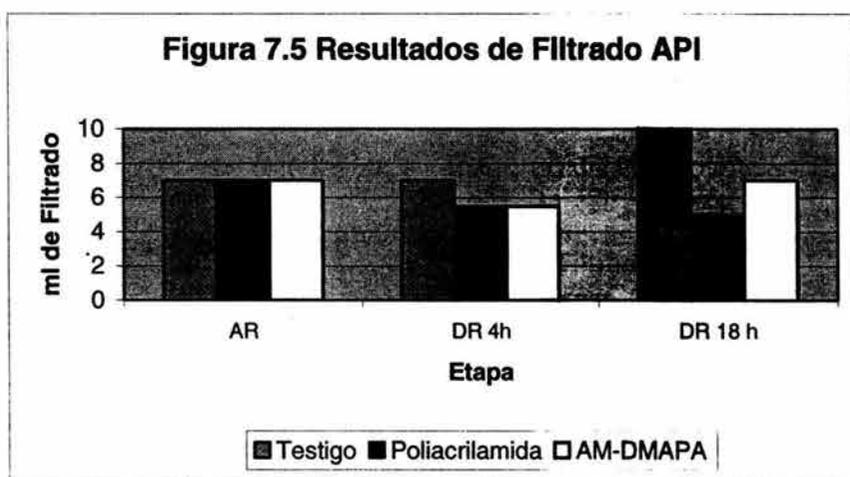
- Fluidos recién preparados (AR),
- Fluidos resultantes de la prueba de dispersión (DR 4h),
- Fluidos después de la prueba de rolado (DR 18h).

A los filtrados resultantes de cada prueba se les realizaron los análisis químicos correspondientes para determinar su alcalinidad, contenido de cloruros y contenido de calcio; adicionalmente a los filtrados se les realizó la prueba de Tiempo de Succión Capilar (TSC). Los resultados obtenidos en cada una de las pruebas de filtrado se resumen en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6 Resultados Prueba de Filtrado API.

ml DE FILTRADO, API			
FLUIDO	AR	DR 4h	DR 18h
Testigo	7	7	10
Poliacrilamida	7	5.5	5
AM-DMAPA	7	5.5	7

En la Figura 7.5 se muestra de manera gráfica la tendencia de los valores obtenidos para el Filtrado API.



De acuerdo con la literatura, para que un fluido base agua se considere aceptable en cuanto a su volumen de filtrado, este debe de presentar valores inferiores a los 15 ml. Como se observa en la Tabla 7.5 y en la Figura 7.5, el valor del Filtrado API no rebasa los 10 ml, en todos los casos por lo que podemos decir que el reductor de filtrado empleado esta cumpliendo su función²⁷.

Para el caso los fluidos recién preparados (AR), en los 3 fluidos (Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA) el valor del filtrado fué el mismo (7 ml), por lo que no hubo ningún efecto en el filtrado debido a la presencia de los inhibidores de hidratación.

En los fluidos resultantes de la prueba de dispersión se observó una disminución en los filtrados correspondientes a los fluidos Poliacrilamida y AM-DMAPA de aproximadamente 2 ml, para este caso, los polímeros inhibidores de hidratación ayudaron a la disminución del filtrado además demostraron ser compatibles con el reductor de filtrado bajo condiciones de alta temperatura.

Para los fluidos que se obtuvieron después de la prueba de añejamiento dinámico (rolado), se observó que para el fluido Testigo, el reductor de filtrado perdió un poco su eficacia ya que aumenta el valor de su filtrado en 3 ml, si lo comparamos con el valor obtenido en los fluidos recién preparados, esto fue ocasionado por la temperatura a la que se sometió el fluido, sin embargo todavía el valor de filtrado registrado está dentro de los límites de aceptación.

Para el Fluido Poliacrilamida, el valor del filtrado no cambia aún cuando se sometió el fluido a las condiciones de temperatura de las pruebas de rolado, si se compara con el fluido resultante de la prueba de dispersión.

Para el Fluido AM-DMAPA se observa que al término de la prueba de rolado el filtrado obtenido fue igual al mismo fluido cuando esta recién preparado, aquí el polímero no contribuyó a la disminución del volumen de filtrado posiblemente por el mayor tiempo de exposición a alta temperatura (18 hr), pero demostró si ser compatible con el reductor de filtrado.

En cuanto al enjarre se obtuvieron los valores de espesor y consistencia descritos en la Tabla 7.7.

El comportamiento en general para el enjarre en cuanto al espesor es el siguiente:

Fluido AM-DMAPA >Fluido Testigo >Fluido Poliacrilamida

El incremento en el espesor de la retorta para el Fluido AM-DMAPA, significa que el polímero AM-DMAPA se floculó, dando como resultado el incremento en el espesor del enjarre.

Tabla 7.7 Resultados del Enjarre en la Prueba de Filtración API.

ENJARRE FLUIDOS RECIEN PREPARADOS (AR)		
FLUIDO	ESPEJOR (mm)	CONSISTENCIA
Testigo	2	Compacta, suave
Poliacrilamida	1	Compacta, suave y viscosa
AM-DMAPA	4	Muy viscosa comparado con los demás fluidos y no se observó compacta pero si muy flexible
ENJARRE FLUIDOS PRUEBA DE DISPERSION (DR 4h)		
FLUIDO	ESPEJOR (mm)	CONSISTENCIA
Testigo	2	Compacta, suave
Poliacrilamida	1	Compacta, suave y viscosa
AM-DMAPA	4	Muy viscosa comparado con los demás fluidos y no se observó compacta pero si muy flexible
ENJARRE FLUIDOS PRUEBA DE ANEJAMIENTO DINÁMICO (DR 18h)		
FLUIDO	ESPEJOR (mm)	CONSISTENCIA
Testigo	3	Compacta, suave
Poliacrilamida	2	Compacta, suave y viscosa
AM-DMAPA	5	Muy viscosa comparado con los demás fluidos y no se observó compacta pero si muy flexible

7.2.5 Prueba de Expansión en Volumen.

La prueba se realizó de acuerdo a lo descrito en la sección 5.3.2.8.

Los fluidos se compararon en las siguientes etapas:

- Fluidos Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA, recién preparados (AR).
- Fluidos Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA después de la prueba de Añejamiento Dinámico (DR 18hr)

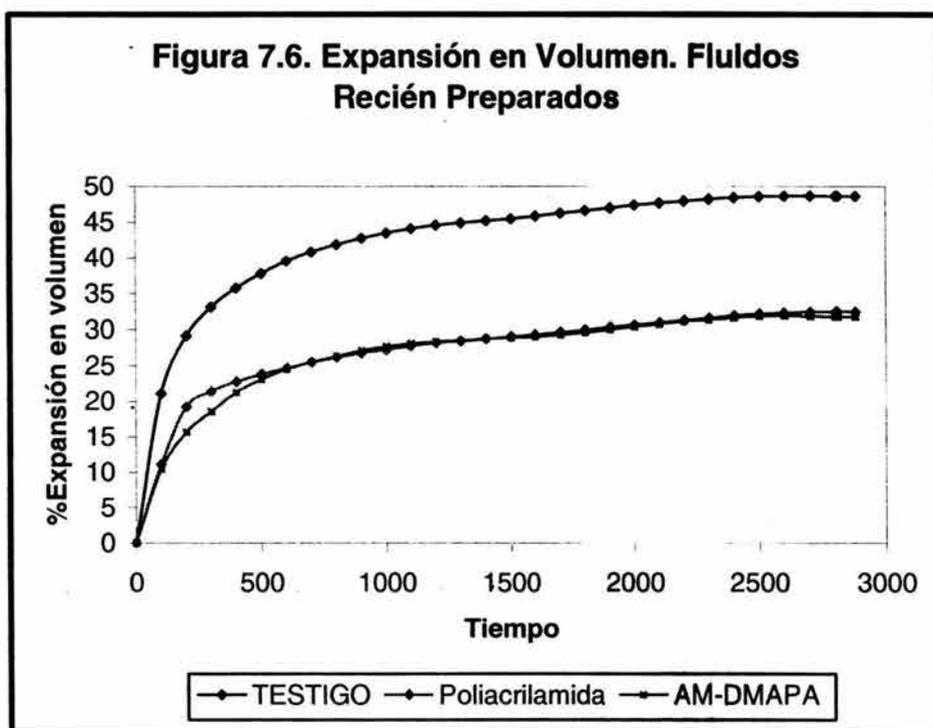
El tiempo de permanencia de los fluidos en contacto con el núcleo dentro de la cámara depende de su comportamiento, es decir, si no hay variación apreciable del % de expansión en determinado

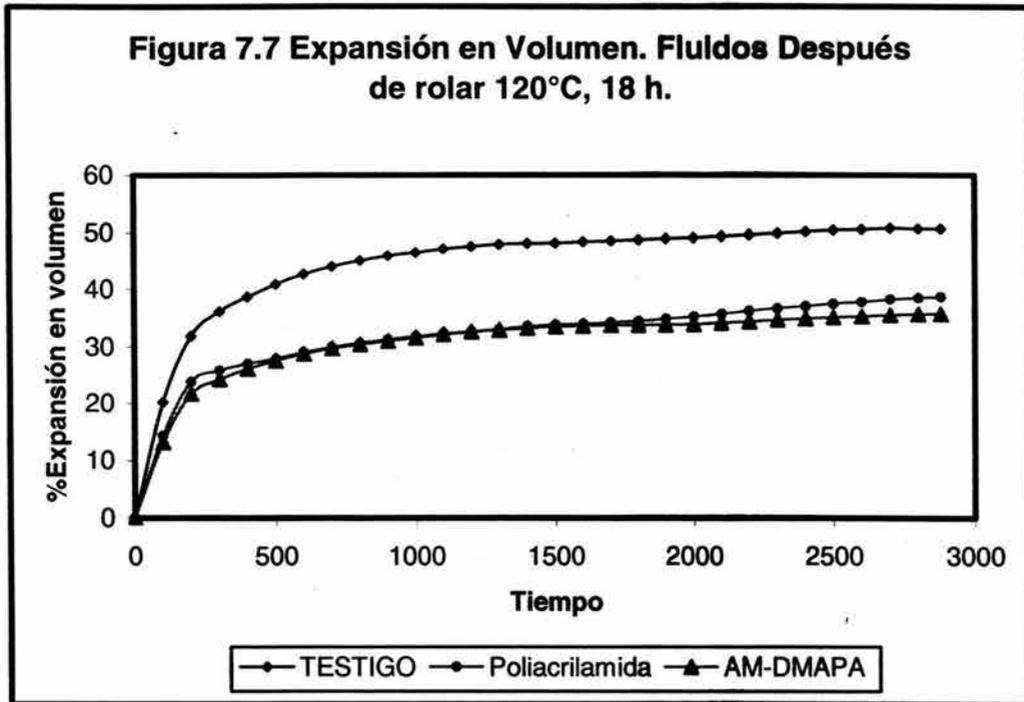
tiempo, la prueba debe darse por terminada. En este caso el tiempo de contacto núcleo-fluido fue de 48 h.

Los resultados que se obtuvieron de la Prueba de Expansión Lineal se muestran en la Tabla 7.8 y en la Figuras 7.6 y 7.7. Dichos resultados fueron los desplegados por la computadora asociada al equipo.

Tabla 7.8 Resultados de la Prueba de Expansión en Volumen.

FLUIDO	% EXPANSION EN VOLUMEN	
	AR	DR 18hr
Testigo	48.650	50.653
Poliacrilamida	32.444	38.686
AM-DMAPA	31.764	35.713





De los resultados obtenidos en la prueba de Expansión en Volumen se tienen las tendencias en el porcentaje de Expansión en Volumen que se presentan en las Tablas 7.9 y 7.10.

Tabla 7.9 Porcentaje de Expansión (%E) provocada por los Fluidos Recién Preparados (AR).

Menor hinchamiento de la arcilla →
%E Testigo > %E Poliacrilamida > %E AM-DMAPA
← Mayor hinchamiento de la arcilla

Tabla 7.10 Porcentaje de Expansión (%E) provocada por los Fluidos Rolados (DR 18 hr).

Menor hinchamiento de la arcilla →
%E Testigo > %E Poliacrilamida > %E AM-DMAPA
← Mayor hinchamiento de la arcilla

El comportamiento que presentaron los fluidos ante esta prueba demuestra que los inhibidores tuvieron un efecto positivo en la estabilización de lutitas.

De las Figura 7.6, con los fluidos recién preparados, observando la pendiente de las curvas obtenidas en la prueba de expansión lineal, vemos que la pendiente inicial del fluido testigo fue mayor comparada con la de los fluidos que contenían a los inhibidores de hidratación, lo que significa que la adsorción de agua en el fluido testigo fue más rápida. Comparando las pendientes

de los dos fluidos que contenían inhibidores tenemos que la adsorción de agua fue más rápida en el Fluido Poliacrilamida independientemente del valor final de expansión obtenido (%E = 32.444), que fue muy similar al del Fluido AM-DMAPA (%E = 31.764).

Observando las pendientes de la prueba de expansión en volumen para los fluidos rolados (Figura 6.7), el núcleo que estuvo en contacto con el Fluido Testigo es el que se hidrató más rápido comparado los otros dos fluidos que contienen inhibidores de hidratación. Las pendientes de los Fluidos Poliacrilamida y AM-DMAPA fueron muy similares, por lo que los núcleos adsorben el agua al inicio de la prueba y ese valor de expansión casi no se incrementa a lo largo de la prueba. Nuevamente el porcentaje de expansión para ambos fluidos fue muy similar, Fluido Poliacrilamida %E = 38.683 y para el Fluido AM-DMAPA el %E = 35.713.

A partir de estos resultados se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Los Fluidos Poliacrilamida y AM-DMAPA que son los fluidos inhibidos muestran un porcentaje de expansión menor al que presenta el fluido testigo, en los dos tipos de fluido: recién preparados y rolados. Lo anterior quiere decir que los dos polímeros de acrilamida si tuvieron capacidad de inhibir el hinchamiento de la arcilla.
- El inhibidor, copolímero de AM-DMAPA resultó ser el polímero que tiene mayor capacidad de inhibición.

7.2.6 Propiedades Reologicas.

La reología involucra a un conjunto de propiedades importantes de los fluidos de perforación que deben ser monitoreadas para optimizar el proceso de perforación. Estas propiedades contribuyen en varios aspectos importantes para la perforación exitosa de un pozo, incluyendo:

- Suspender los recortes y el material densificante durante los periodos estáticos.
- Extraer los recortes del pozo.
- Permitir la separación de los sólidos.

La medición de las propiedades reológicas fue realizada en los Fluidos Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA, para poder predecir su comportamiento en el pozo, es decir conocer la manera en que dichos fluidos fluirán bajo diversas condiciones, incluyendo la temperatura, la presión y la velocidad de corte.

Algunas de las propiedades que se utilizan para describir la viscosidad y las propiedades reológicas del fluido de perforación (ver 5.3.2.11) se mencionan a continuación:

1. Viscosidad aparente (cP ó mPa*seg)
2. Viscosidad plástica (cP ó mPa*seg)
3. Punto de cedencia (lb/100 pies² o Pa)
4. Esfuerzos de gel (lb/100 pies² o Pa).

A cada uno de los fluidos se les realizó la evaluación de sus propiedades reológicas en las siguientes etapas, a una temperatura de 50°C:

- Fluidos recién preparados (AR).
- Fluidos resultantes de la prueba de dispersión (DR 4hr).
- Fluidos añejados dinámicamente (DR 18hr).

La medición de la gelatinosidad se realizó a los 10 segundos y a los 10 minutos. Los resultados que se obtuvieron en todos los fluidos se muestran en las Tablas 7.11 a 7.13.

Tabla 7.11 Propiedades Reológicas de Fluidos Recién Preparados (AR), T = 50°C.

REOLOGIA, LECTURA DEL BIAL			
PROPIEDAD	TESTIGO	POLIACRILAMIDA	AM-DMAPA
L ₆₀₀	58	125	113
L ₃₀₀	40	94	95
L ₂₀₀	32	74	79
L ₁₀₀	21	51	60
L ₆	4	10	19
L ₃	3	7	16
Gel, 10 seg	3	7	9
Gel, 10 min	4	11	12
PROPIEDADES REOLOGICAS			
PROPIEDAD	TESTIGO	POLIACRILAMIDA	AM-DMAPA
V _a , cP	29	62.5	56.5
V _p , cP	18	31	18
P _c , lb _f /100 ft ²	22	63	77

Tabla 7.12 Propiedades reológicas. Fluidos Prueba de Dispersión (DR 4 hr), a una T = 50°C.

REOLOGIA, LECTURA DEL DIAL			
PROPIEDAD	TESTIGO	POLIACRILAMIDA	AM-DMAPA
L ₆₀₀	58	93	96
L ₃₀₀	38	61	70
L ₂₀₀	29	48	58
L ₁₀₀	17	29	40
L ₆	2	4	10
L ₃	1	3	8
Gel, 10 seg	2	4	7
Gel, 10 min	3	5	10
PROPIEDADES REOLOGICAS			
PROPIEDAD	TESTIGO	POLIACRILAMIDA	AM-DMAPA
Va, cP	29	46.5	48
Vp, cP	20	32	26
Pc, lb _f /100 ft ²	18	29	44

Tabla 7.13 Propiedades reológicas. Fluidos Añejados Dinámicamente (DR 18 hr) a una T = 50°C.

REOLOGIA, LECTURA DEL DIAL			
PROPIEDAD	TESTIGO	POLIACRILAMIDA	AM-DMAPA
L ₆₀₀	20	66	90
L ₃₀₀	11	41	66
L ₂₀₀	7	30	50
L ₁₀₀	4	18	32
L ₆	1	3	6
L ₃	0.5	2	4
Gel, 10 seg	1	2	4
Gel, 10 min	1	2	6
PROPIEDADES REOLOGICAS			
PROPIEDAD	TESTIGO	POLIACRILAMIDA	AM-DMAPA
Va, cP	10	33	45
Vp, cP	9	25	24
Pc, lb _f /100 ft ²	2	16	42

Donde L_{600} = Lectura a 600 rpm.

L_{300} = Lectura a 300 rpm.

L_{200} = Lectura a 200 rpm.

L_{100} = Lectura a 100 rpm.

L_6 = Lectura a 6 rpm.

L_3 = Lectura a 3 rpm.

Viscosidad Aparente (cP).

Cualitativamente la viscosidad se define como "La resistencia interna de un fluido a fluir".

Los fluidos de perforación son Fluidos No Newtonianos por lo que presentan características de flujo no lineales y requieren de más de un término de viscosidad para definir su comportamiento viscoso.

La viscosidad de un fluido de perforación puede expresarse en medidas relativas o absolutas. Una de las medidas relativas es la **Viscosidad Aparente**. Las medidas absolutas son valores de las características No Newtonianas, como la Viscosidad Plástica, el Punto de Cedencia y el Esfuerzo de Corte. La Viscosidad Efectiva es llamada algunas veces Viscosidad Aparente (la viscosidad efectiva es la viscosidad de un fluido bajo condiciones específicas, las cuales incluyen la velocidad de corte, la presión y la temperatura).

En la Tabla 7.14 se muestran las tendencias de los resultados de Viscosidad Aparente de los diferentes fluidos de perforación en sus diferentes etapas de tratamiento.

Tabla 7.14 Resultados de Viscosidad Aparente de Fluidos de Perforación Base Agua.

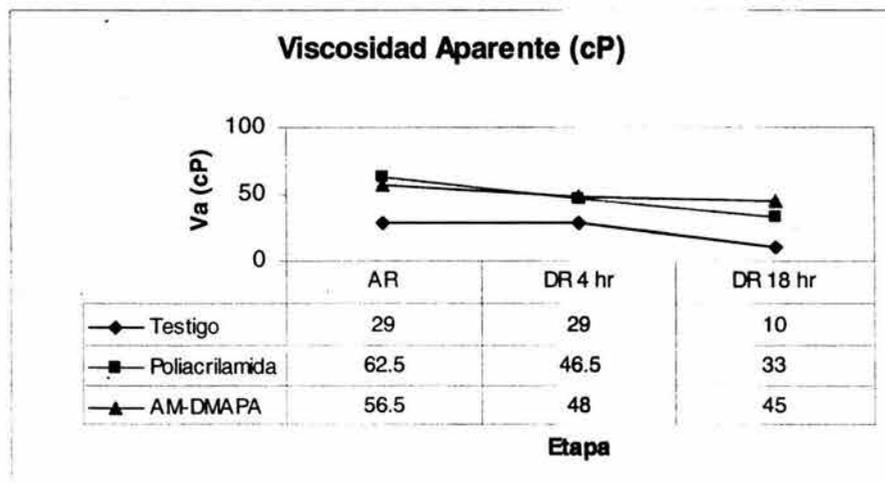
ETAPA	Mayor Va →
AR	Va Testigo < Va AM-DMAPA < Va Poliacrilamida
DR 4hr	Va Testigo < Va Poliacrilamida < Va AM-DMAPA
DR 18 hr	Va Testigo < Va Poliacrilamida < Va AM-DMAPA
	← Menor Va

En la Figura 7.8 se muestra de manera gráfica el comportamiento de la Viscosidad Aparente de los Fluidos de Perforación Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA.

A partir de los resultados de la Viscosidad Aparente (Tablas 7.11 a 7.14 y Figura 7.9) podemos concluir lo siguiente:

- El fluido testigo tuvo el valor menor de V_a durante todas las etapas de tratamiento del fluido. El valor de la V_a cuando el fluido es recién preparado se mantuvo durante las 4 hr de tratamiento del fluido a 120°C (Prueba de Dispersión) y disminuye drásticamente cuando se expone a dicha temperatura durante más tiempo (Añejamiento Dinámico).
- El fluido Poliacrilamida tuvo una V_a mayor, ($V_a = 62.5$ cP) que los Fluidos Testigo ($V_a = 29$ cP) y DMAPA ($V_a = 56.5$ cP), cuando fue recién preparado. Cuando el fluido Poliacrilamida se sometió a tratamiento térmico (Prueba de Dispersión y de Añejamiento Dinámico), su V_a disminuyó de forma lineal (ver Fig. 7.9).
- El fluido AM-DMAPA tuvo un ligero descenso en su valor de V_a cuando es sometido a la prueba de dispersión ($V_a = 56.5$ cP, recién preparado y $V_a = 48$, prueba de dispersión) y nuevamente su valor disminuye durante la prueba de añejamiento dinámico ($V_a = 45$ cP), sin embargo dicha disminución fue baja comparada con la caída en el valor de V_a que sufren los fluidos testigo y Poliacrilamida.
- El fluido AM-DMAPA es el que sufrió menor modificación en su V_a al ser sometido a tratamiento térmico, por lo que es más estable.
- Al tener el fluido AM-DMAPA una viscosidad aparente sin mucha variación aún cuando fue sometido a una temperatura de 120°C (Prueba de Dispersión y de Añejamiento Dinámico), indica que dicho fluido permitirá mantener el pozo limpio, es decir podría suspender a los recortes, durante la circulación por diferentes partes del sistema.

Figura 7.8 Resultados de Viscosidad Aparente, Fluidos de Perforación Base Agua.



Viscosidad Plástica (cP).

La viscosidad Plástica se describe generalmente como la parte de resistencia al flujo que es causada por fricción mecánica.

La viscosidad plástica es afectada principalmente por la concentración de sólidos; el tamaño y forma de los sólidos; la viscosidad de la fase fluida y la presencia de algunos polímeros de cadena larga (Hidroxietilcelulosa HEC, Carboximetilcelulosa CMC).

En la Tabla 7.15 se muestran las tendencias de los resultados de Viscosidad Plástica de los diferentes fluidos de perforación probados, en sus diferentes etapas de tratamiento. Los valores de la V_p , se encuentran en las Tablas 7.11 a 7.13.

Tabla 7.15 Resultados de Viscosidad Plástica de Fluidos de Perforación Base Agua.

ETAPA	Mayor V_p →
AR	V_a Testigo = V_a AM-DMAPA < V_a Poliacrilamida
DR 4hr	V_a Testigo < V_a AM-DMAPA < V_a Poliacrilamida
DR 18 hr	V_a Testigo < V_a AM-DMAPA < V_a Poliacrilamida
	← Menor V_p

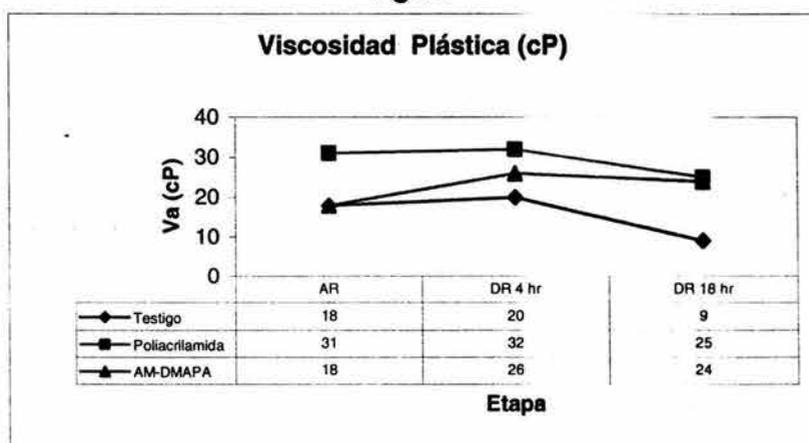
Los resultados de la Viscosidad Plástica que se obtuvieron en los Fluidos de Perforación Base Agua se muestran de manera gráfica en la Figura 7.9 durante las etapas de Recién Preparado (AR), Prueba de Dispersión (DR 4hr) y Prueba de Añejamiento Dinámico (DR 18hr).

A partir de los resultados obtenidos para la Viscosidad Plástica podemos concluir lo siguiente:

- El Fluido Testigo es el que presentó una menor viscosidad plástica, en todas las etapas de tratamiento térmico (Antes de rolar(AR) $V_p = 18$ cP; Después de rolar 4 hr (DR 4h) $V_p = 20$ cP, Después de Rolar 18 hr (DR 18 h) $V_p = 9$ cP).
- El Fluido Poliacrilamida en todos los casos es el que tuvo la mayor viscosidad plástica. (AR: $V_p = 31$ cP; DR 4 hr: $V_p = 32$ cP y DR 18 hr: $V_p = 25$ cP).
- La viscosidad plástica del Fluido AM-DMAPA aumentó cuando se realizó la prueba de dispersión y dicho valor disminuyó ligeramente en la prueba de añejamiento dinámico, éste comportamiento fue ocasionado por la presencia del polímero. En las pruebas de Dispersión y de Añejamiento Dinámico no se observó una gran variación en el valor de la viscosidad plástica ya que pasó de 26 a 24 cP, respectivamente.

- Para los fluidos Testigo y Poliacrilamida, la viscosidad plástica se mantuvo casi constante en la prueba de dispersión y disminuyó en la prueba de añejamiento dinámico. Lo anterior quiere decir que dichos fluidos resisten la temperatura de 120°C durante un tiempo de exposición corto (4 hr), a mayores tiempos de exposición, sus propiedades no se mantienen y puede ser necesario agregar algún aditivo que aumente dicha viscosidad.
- La viscosidad plástica también esta relacionada con la presión de bombeo necesaria para inyectar el fluido al pozo. A mayor viscosidad plástica es necesaria mayor presión de bombeo, por lo que en el Fluido Poliacrilamida, al tener la mayor Viscosidad Plástica, requerirá una mayor presión de bombeo, comparada con los Fluidos Testigo y AM-DMAPA.
- El valor de la viscosidad plástica debe de ser monitoreado durante toda la perforación ya que al haber acumulación de sólidos perforados, la adición de barita y la presencia de material químico contaminante aumentan su valor y por lo tanto puede ser necesaria una dilución con agua, control mecánico de los sólidos y floculación en la línea de salida, todo ello con el fin de disminuir la viscosidad plástica.

Figura 7.9 Resultados de Viscosidad Plástica (cP), Fluidos de Perforación Base Agua.



Punto de Cedencia.

El punto de cedencia es una medida de las fuerzas electroquímicas o de atracción de un fluido. Estas fuerzas son el resultado de cargas negativas o positivas ubicadas en o cerca de las superficies de las partículas. El punto de cedencia es una medida de estas fuerzas bajo las condiciones de flujo y depende de (1) las propiedades superficiales de los sólidos del fluido, (2) la concentración volumétrica de los sólidos y (3) el ambiente eléctrico de estos sólidos (concentración y tipos de iones en la fase fluida del fluido).

Los resultados obtenidos para punto de cedencia de los Fluidos de Perforación Base Agua se muestran de manera gráfica en la Figura 7.10.

El comportamiento del punto de cedencia en los fluidos preparados y tratados térmicamente se muestra en la Tabla 7.16.

Tabla 7.16 Resultados del Punto de Cedencia de Fluidos de Perforación Base Agua.

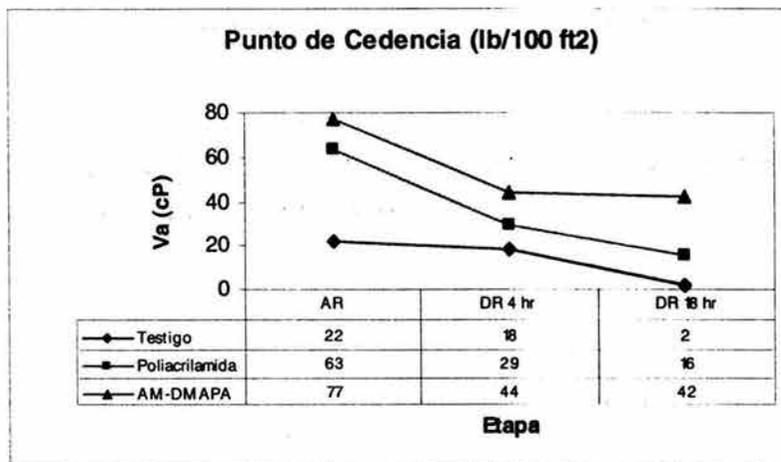
ETAPA	Mayor Pc →
AR	Pc Testigo < Pc Poliacrilamida < Pc AM-DMAPA
DR 4hr	Pc Testigo < Pc Poliacrilamida < Pc AM-DMAPA
DR 18 hr	Pc Testigo < Pc Poliacrilamida < Pc AM-DMAPA
	← Menor Pc

De los resultados del punto de cedencia se concluye lo siguiente:

- El Fluido Testigo es el que tuvo el valor menor de punto de cedencia, en las diferentes etapas de tratamiento Recién preparado ($P_c = 22 \text{ lb/100ft}^2$), Prueba de dispersión ($P_c = 18 \text{ lb/100ft}^2$) y Añejamiento dinámico ($P_c = 2 \text{ lb/100ft}^2$).
- Para el fluido testigo su valor de punto de cedencia disminuyó drásticamente después de la prueba de Añejamiento Dinámico, lo que significa que dicho fluido no funciona a alta temperatura.
- El Fluido AM-DMAPA es el que tuvo los valores mayores del punto de cedencia: Recién preparado ($P_c = 77 \text{ lb/100ft}^2$), Prueba de dispersión ($P_c = 44 \text{ lb/100ft}^2$) y Añejamiento dinámico ($P_c = 42 \text{ lb/100ft}^2$). Los altos valores en el punto de cedencia son ocasionados por la presencia del inhibidor AM-DMAPA.
- Para el Fluido AM-DMAPA el valor del punto de cedencia en las pruebas de dispersión y Añejamiento Dinámico no sufrió una gran variación a pesar de que el tiempo de exposición es mayor en la última prueba, por lo que el fluido es estable a alta temperatura.
- En la etapa de recién preparado el Fluido AM-DMAPA presenta un punto de cedencia muy alto ($P_c = 77 \text{ lb/100ft}^2$), lo que implica que pudo haber floculación dentro del fluido lo cual puede tener efectos indeseables sobre el control de la pérdida de los fluidos, las presiones de circulación y los esfuerzos de gel. Para disminuir dicho valor puede ser necesario el tratamiento del fluido con lignosulfonatos.
- El fluido Poliacrilamida sufrió una gran variación en el valor del punto de cedencia cuando fue sometido a las pruebas de Dispersión ($P_c = 29 \text{ lb/100ft}^2$) y Añejamiento Dinámico (P_c

= 16 lb/100ft²), si lo comparamos con su valor inicial cuando el fluido es recién preparado (Pc = 63 lb/100ft²). Un alto punto de cedencia es ocasionado por la presencia del inhibidor polimérico cuando el fluido es recién preparado, pero cuando el fluido es sometido a temperatura, dicho inhibidor se esta degradando, por lo que no es capaz de mantener sus propiedades.

Figura 7.10 Resultados del Punto de Cedencia (lb/ft²), Fluidos de Perforación Base Agua.



Gelatinosidad⁵⁷.

El esfuerzo de Gel es la medida de las fuerzas de atracción entre el fluido de perforación en condiciones estáticas. Los esfuerzos de gel reducen la velocidad de sedimentación de los recortes cuando se interrumpe la circulación del fluido. Las fuerzas de gel son dependientes del tiempo y se rompen después de que el flujo se ha iniciado. El esfuerzo de gel es medido después de transcurridos 10 segundos del fluido en reposo y nuevamente a los 10 minutos de que el fluido se encuentra en reposo.

Los esfuerzos de gel son cualitativamente clasificados de la siguiente manera a 10 segundos/10 minutos:

Gel frágil. Son esfuerzos de gel muy bajos e idénticos a 10 segundos y 10 minutos semejantes a 1/1 ó 2/2 de acuerdo a 10 seg/10 min.

Gel de buena calidad. Son aquellos con bajo o medio esfuerzo de gel a 10 segundos el cual aumenta a valores medios a intermedios en 10 minutos (2/4, 4/8, 5/10)

Gel progresivo. Muestran valores bajos e intermedios a 10 segundos y valores que suben a niveles muy altos en 10 minutos (2/25,6/35,15/60).

Gel Plano. Son esfuerzos de gel muy semejantes a 10 segundos y 10 minutos de medios a altos niveles (14/15, 22/24).

Empleando la clasificación anterior a los resultados obtenidos en la evaluación de los fluidos de perforación base agua, se tienen los resultados mostrados en la Tabla 7.17.

En las Figuras 7.11 a 7.13 se muestran de manera gráfica los resultados de los Esfuerzos de Gel, en cada una de las etapas de tratamiento del fluido.

En las Figuras 7.14 a 7.16, se muestra el cambio de cada fluido durante las etapas: Fluido Recién Preparado, Fluido de la Prueba de Dispersión y Fluido de la prueba de Añejamiento Dinámico.

Tabla 7.17 Resultados de Gelatinosidad 10 seg /10 min de Fluidos de Perforación Base Agua.

ETAPA	FLUIDO					
	TESTIGO		POLIACRILAMINA		AM-DMAPA	
	Gel 10 seg / 10 min	TIPO DE GEL	Gel 10 seg / 10 min	TIPO DE GEL	Gel 10 seg / 10 min	TIPO DE GEL
AR	3/4	Frágil	7/11	Buena calidad	9/12	Buena calidad
DR 4 hr	2/3	Frágil	4/5	Frágil	7/10	Buena calidad
DR 18 hr	1/1	Frágil	2/2	Frágil	4/6	Buena calidad

Figura 7.11 Esfuerzos de Gel para Fluidos Recién Preparados, T= 50°C.

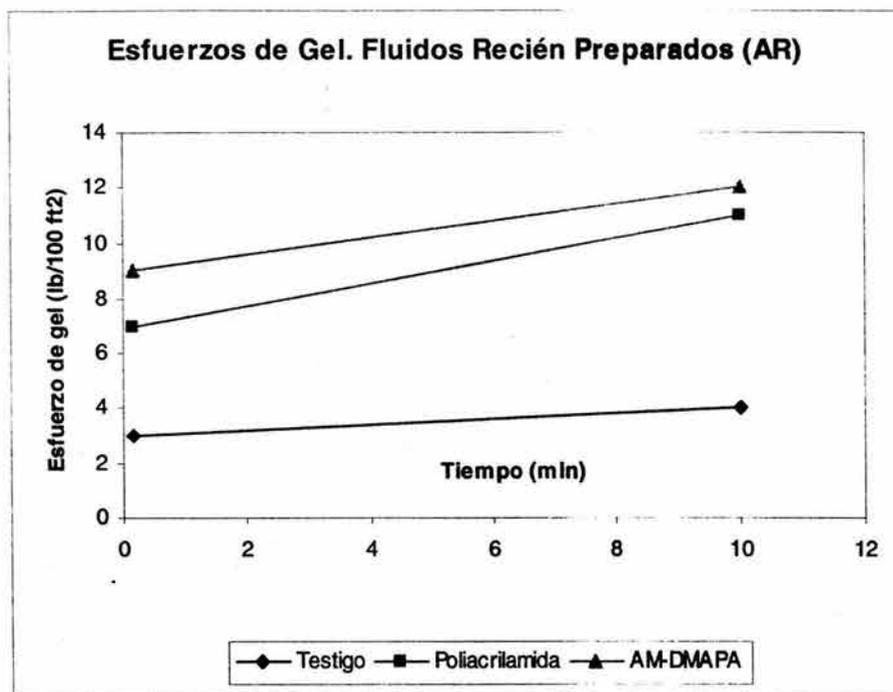


Figura 7.12 Esfuerzos de Gel para Fluidos de la Prueba de Dispersión, T= 50°C.

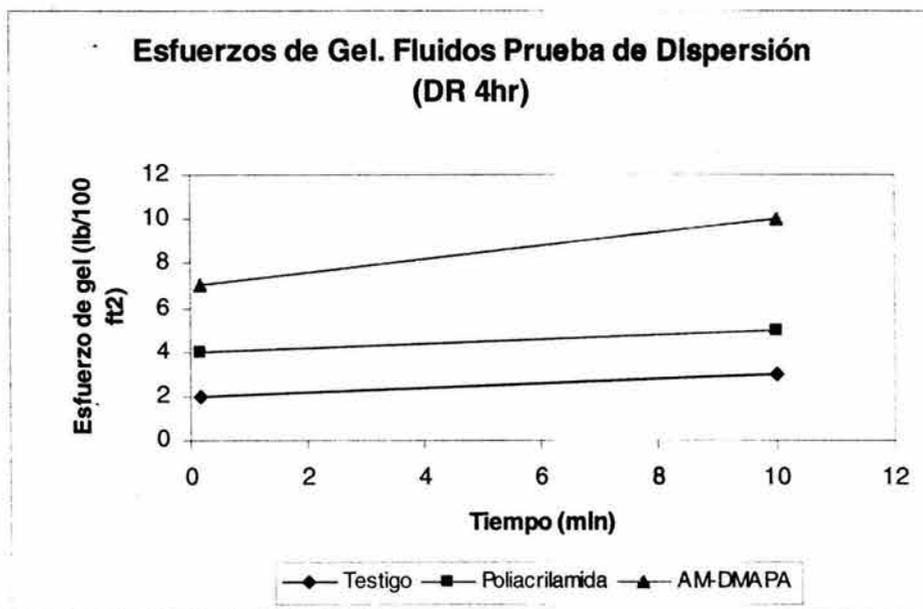


Figura 7.13 Esfuerzos de Gel, Fluidos Prueba de Añejamiento Dinámico, T= 50°C.

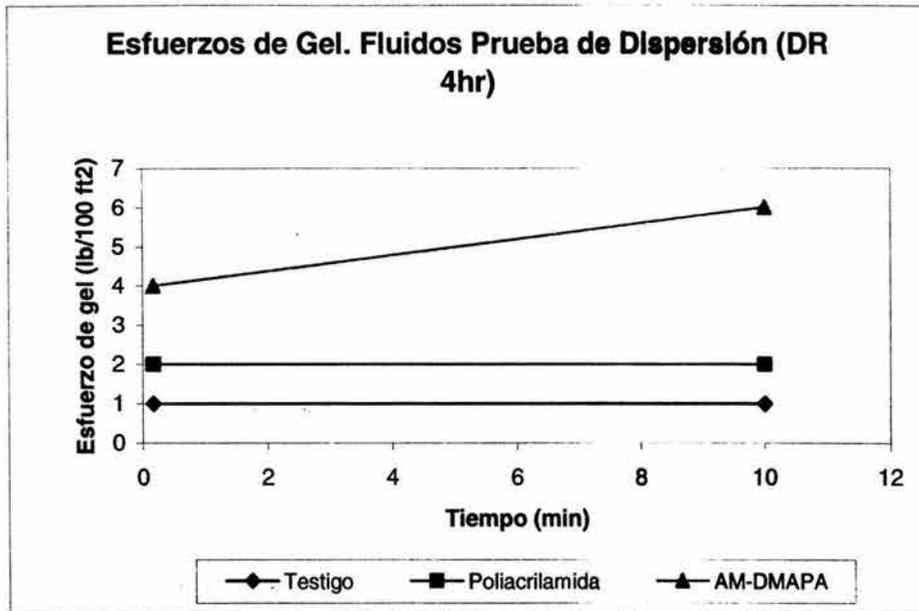


Figura 7.14 Esfuerzos de Gel, Fluido Testigo, T=50°C.

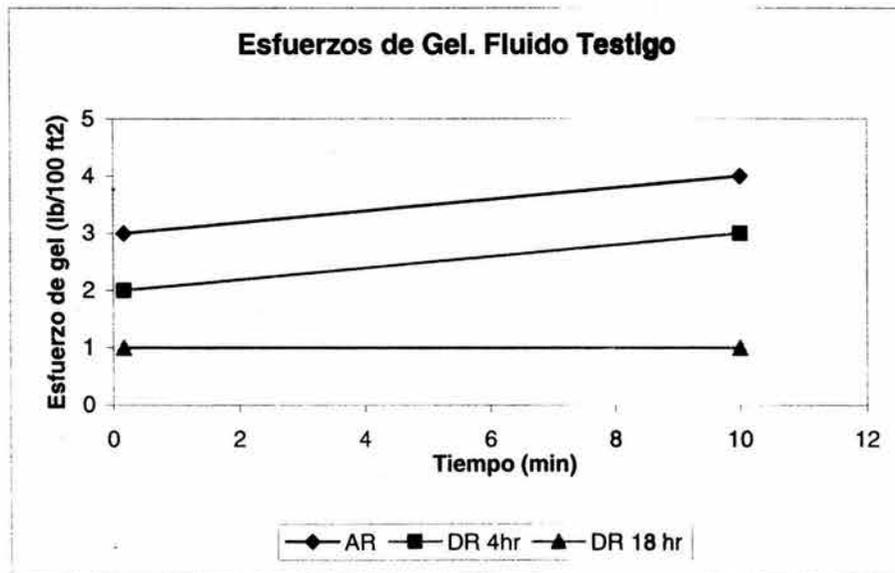


Figura 7.15 Esfuerzos de Gel, Fluido Poliacrilamida, T=50°C.

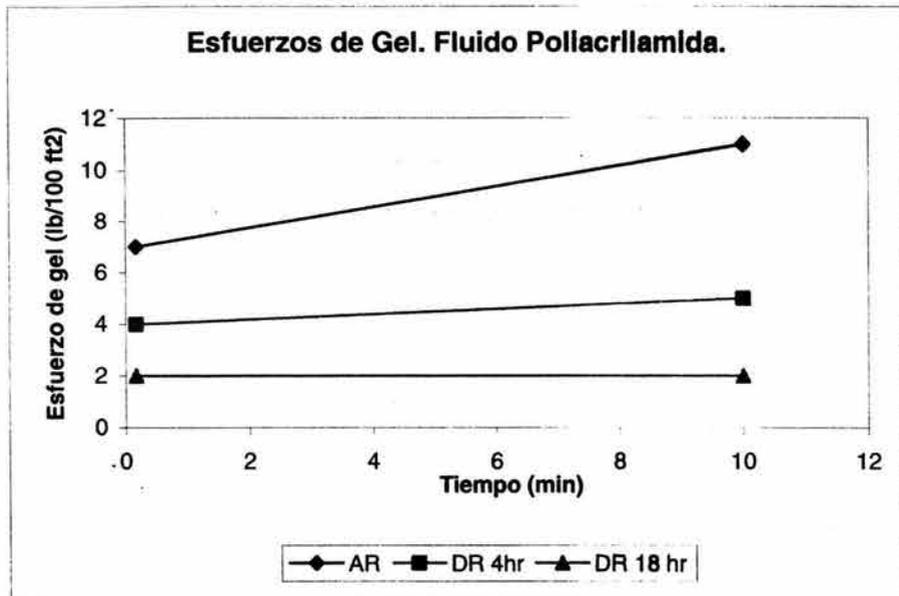
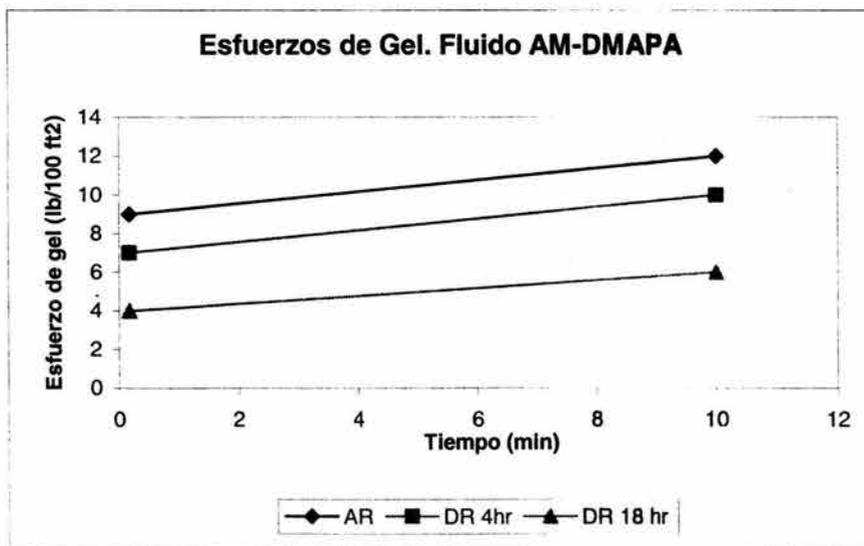


Figura 7.16 Esfuerzos de Gel, Fluido AM-DMAPA, T=50°C.



Modelos Reológicos

Las Figuras 7.17 a 7.19 se muestran de manera gráfica los resultados de la Rapidez de corte vs. Esfuerzo de Corte para los fluidos AR, DR 4hr y Dr 18 hr, respectivamente.

Empleando los modelos Reológicos descritos en la Sección 4.5, se realizaron nuevamente las gráficas de Rapidez de Corte vs Esfuerzo de Corte, para obtener cual de los modelos se ajustaba a los datos experimentales de cada fluido.

En las Tablas 7.11 a 7.13, se muestran los valores experimentales que se emplearon en cada uno de los modelos.

El criterio que nos permitió elegir algún modelo de flujo es el coeficiente de correlación (r), donde se eligió el modelo que tenía dicho coeficiente más cercano a la unidad.

Los resultados obtenidos para los parámetros de cada uno de los Modelos Reológicos se muestran en las Tablas 6.18 a 6.20. La manera en que se calculó cada uno de los parámetros de los modelos se describe en el Anexo B. Las curvas de consistencia (Rapidez de corte vs. Esfuerzo de corte) que se obtuvieron de la utilización de los modelos reológicos a los resultados experimentales, se muestran en su totalidad en el Anexo B.

Figura 7.17 Curva de Consistencia T=50°C, Fluidos Reclén Preparados (AR)

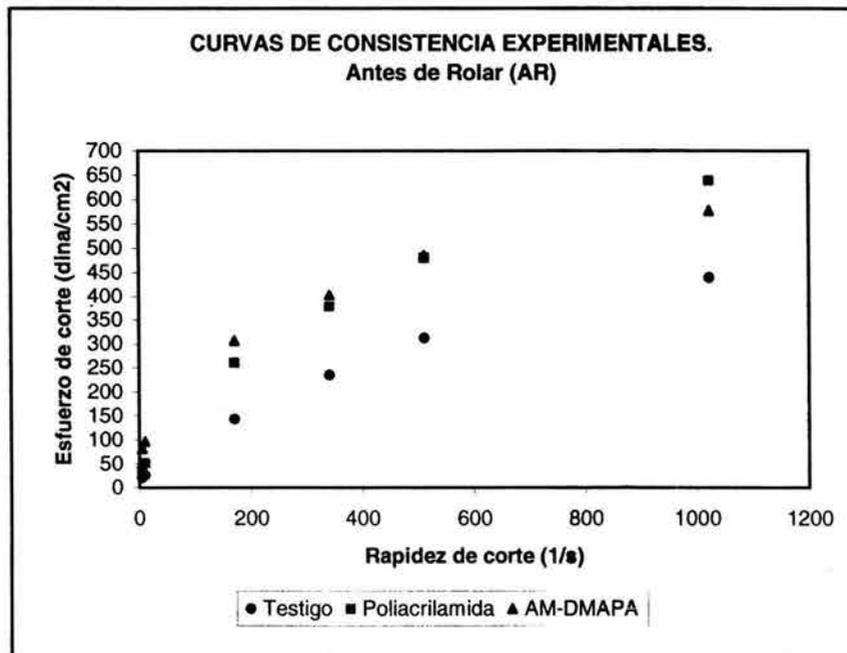


Figura 7.18 Curva de Consistencia T=50°C, Fluidos Prueba de Dispersión (DR 4hr).

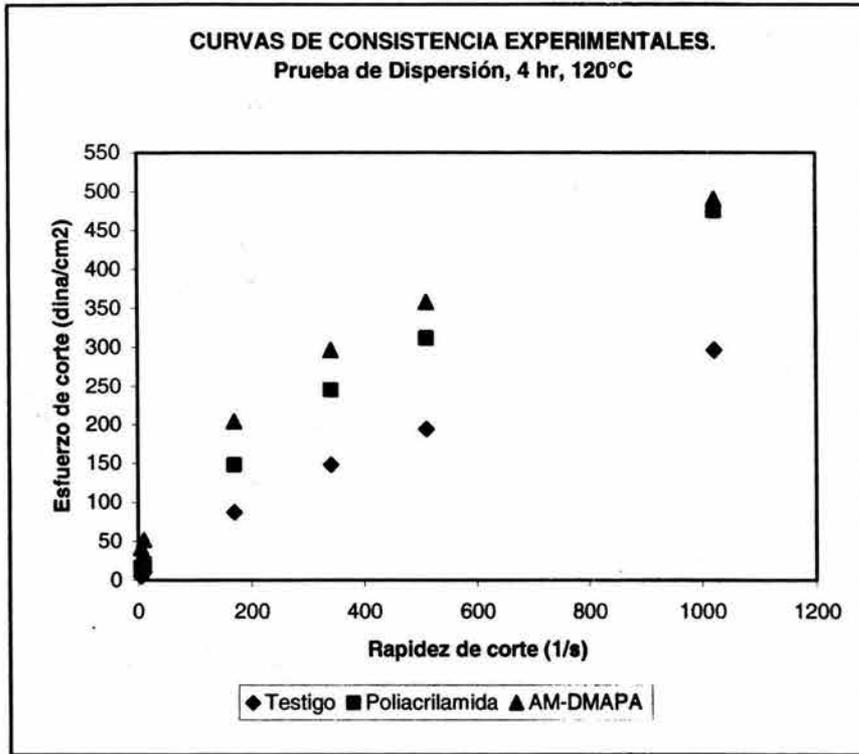
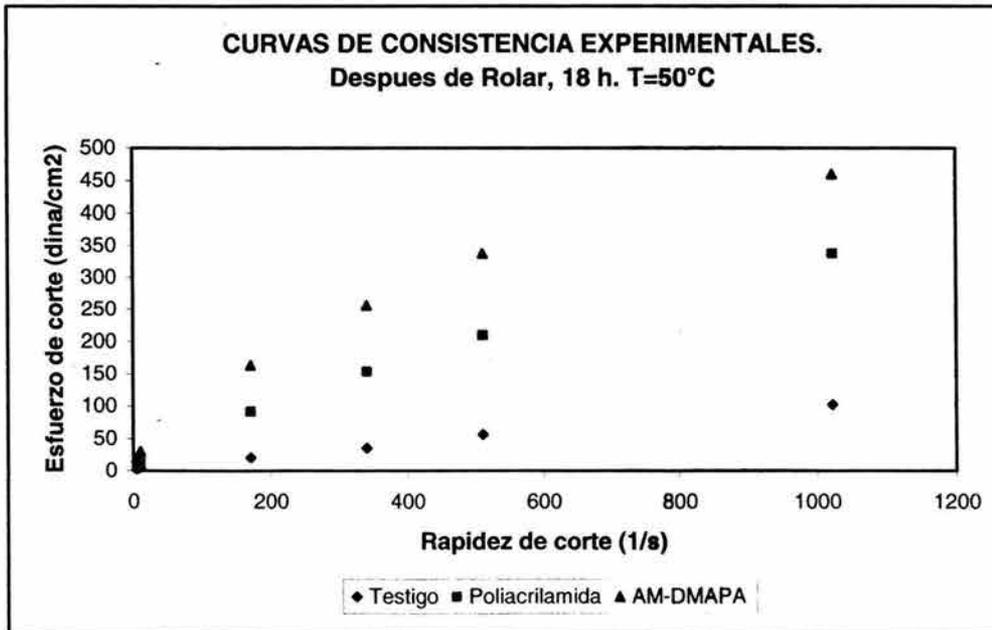


Figura 7.19 Curva de Consistencia T=50°C, Fluidos Prueba de Añejamiento Dinámico (DR 18 hr).



De acuerdo a los resultados de la aplicación de los modelos reológicos para cada uno de los fluidos en las diferentes etapas de tratamiento se concluye lo siguiente:

- El fluido testigo es un fluido que presentó diferente patrón de flujo en cada una de las etapas: Ley de potencias cuando es recién preparado, Robertson y Stiff en la etapa de dispersión y Bingham cuando fue sometido a la prueba de añejamiento dinámico, por lo que concluimos que presentó un patrón de flujo inestable y para que mantenga sus propiedades es indispensable agregar algún viscosificante para mantener también sus propiedades no sólo reológicas sino también tixotrópicas.
- El Fluido poliacrilamida presentó en todas las etapas de tratamiento un comportamiento de flujo que sigue el Modelo de Ley de potencias, debido a la presencia del inhibidor poliacrilamida.
- El fluido AM-DMAPA también tuvo el comportamiento de flujo del Modelo de Ley de Potencias en sus diferentes etapas de tratamiento, además con respecto a los otros dos fluidos es el que presentó mejores propiedades, tanto reológicas como tixotrópicas. Es decir, los valores de viscosidad aparente, viscosidad plástica, punto de cedencia y esfuerzos de gel son los adecuados para cumplir con las funciones requeridas para un fluido de perforación.

Dichas funciones incluyen la suspensión de los recortes y del material densificante (barita), extraer los recortes del pozo y permitir la separación de los sólidos.

Tabla 7.18 Parámetros obtenidos para los Modelos Reológicos. FLUIDO TESTIGO.

Parámetros Reológicos	Modelo Reológico. Fluido Recién Preparado (A)				Modelo Escogido
	Bingham	Casson	Ley de Potencias	Robertson & Stiff	
R	0.96889	0.98917	0.99899	0.99869	Ley de Potencias
τ_0 (lb _f /100 ft ²)	7.87	2.3760			
η (cP)	27.377				
μ (cP)		21.2407			
N			0.5705		
K			1.5272		
A				1.8472	
B				0.5366	
C				-0.9175	
Parámetros Reológicos	Modelo Reológico. Fluido Prueba de Dispersión (B)				Modelo Escogido
	Bingham	Casson	Ley de Potencias	Robertson & Stiff	
R	0.97959	0.98917	0.99899	0.99978	Robertson & Stiff
τ_0 (lb _f /100 ft ²)	4.9169	2.3760			
η (cP)	28.6586				
μ (cP)		21.2407			
N			0.7673		
K			0.4714		
A				0.6220	
B				0.7181	
C				-0.9997	
Parámetros Reológicos	Modelo Reológico. Fluido Añejamiento Dinámico (C)				Modelo Escogido
	Bingham	Casson	Ley de Potencias	Robertson & Stiff	
R	0.99910	0.99780	0.99200	0.99110	Bingham
τ_0 (lb _f /100 ft ²)	0.6947	0.2211			
η (cP)	9.7592				
μ (cP)		7.8197			
N			0.6472		
K			0.2601		
A				0.3300	
B				0.6046	
C				-1.0006	

Al final de las Tablas se describen los parámetros de cada modelo

Tabla 7.19 Parámetros obtenidos para los Modelos Reológicos. FLUIDO POLIACRILAMIDA.

Parámetros Reológicos	Modelo Reológico. Fluido Poliacrilamida. Recién Preparado (A)				Modelo Escogido
	Bingham	Casson	Ley de Potencias	Robertson & Stiff	
R	0.95114	0.98167	0.99946	0.99941	Ley de Potencias
τ_0 (lb _f /100 ft ²)	20.5320	6.3910			
η (cP)	59.0068				
μ (cP)		45.3120			
N			0.5570		
K			3.7862		
A				4.4264	
B				0.5292	
C				-0.7892	
Parámetros Reológicos	Modelo Reológico. Fluido Poliacrilamida. Prueba de Dispersión (D)				Modelo Escogido
	Bingham	Casson	Ley de Potencias	Robertson & Stiff	
R	0.97794	0.99152	0.99913	0.99800	Ley de Potencias
τ_0 (lb _f /100 ft ²)	9.2756	1.9272			
η (cP)	45.2454				
μ (cP)		38.6321			
N			0.6682		
K			1.3345		
A				1.6896	
B				0.6250	
C				-0.9814	
Parámetros Reológicos	Modelo Reológico. Fluido Poliacrilamida. Añejamiento Dinámico (D)				Modelo Escogido
	Bingham	Casson	Ley de Potencias	Robertson & Stiff	
R	0.98969	0.99706	0.99951	0.99838	Ley de Potencias
τ_0 (lb _f /100 ft ²)	5.0701	1.1601			
η (cP)	32.152				
μ (cP)		26.7668			
N			0.6585		
K			0.9334		
A				1.1896	
B				0.6152	
C				-0.9959	

Al final de las Tablas se describen los parámetros de cada modelo

Tabla 7.20 Parámetros obtenidos para los Modelos Reológicos. FLUIDO AM-DMAPA.

Parámetros Reológicos	Modelo Reológico. Fluido AM-DMAPA. Reclén Preparado (AR)				Modelo Escogido
	Bingham	Casson	Ley de Potencias	Herschel & Bull	
R	0.91553	0.97179	0.99867	0.99850	Ley de Potencias
τ_0 (lb _f /100 ft ²)	31.2224	15.7483			
η (cP)	48.3011				
μ (cP)		27.6841			
N			0.3853		
K			10.0879		
A				10.5410	
B				0.3775	
C				-0.3352	
Parámetros Reológicos	Modelo Reológico. Fluido AM-DMAPA. Prueba de Dispersión (D)				Modelo Escogido
	Bingham	Casson	Ley de Potencias	Herschel & Bull	
R	0.95582	0.98586	0.99937	0.99839	Ley de Potencias
τ_0 (lb _f /100 ft ²)	17.5637	7.0146			
η (cP)	43.8240				
μ (cP)		30.0658			
N			0.4795		
K			4.4863		
A				5.2069	
B				0.4528	
C				-0.8569	
Parámetros Reológicos	Modelo Reológico. Fluido AM-DMAPA. Añejamiento Dinámico (AD)				Modelo Escogido
	Bingham	Casson	Ley de Potencias	Herschel & Bull	
R	0.9629	0.99786	0.99964	0.99934	Ley de Potencias
τ_0 (lb _f /100 ft ²)	12.1995	0.2220			
η (cP)	43.3736				
μ (cP)		7.8070			
N			0.5972		
K			2.0739		
A				2.5528	
B				0.5603	
C				-0.9591	

* Al final de las Tablas se describen los parámetros de cada modelo

RESUMEN DE MODELOS REOLOGICOS.

Modelo de Bingham: $\tau - \tau_0 = \mu_p \gamma$

Parámetros:

τ = esfuerzo de corte

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

μ_p = viscosidad plástica

γ = rapidez de corte.

Modelo de Ostwald de Waele (Ley de Potencias): $\tau = K\gamma^n$

Parámetros:

K = índice de consistencia

n = índice de comportamiento del fluido.

Modelo de Robertson & Stiff

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

Parámetros:

A y B, pueden ser consideradas en una forma similar a los parámetros del modelo de la Ley de Potencias (K y n).

C = factor de corrección a la rapidez 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.

Modelo de Casson

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

Parámetros:

μ = viscosidad

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

C, puede ser considerada como el punto de cedencia.

Ecuación de la Recta

R = Coeficiente de correlación.

7.2.7 Análisis Químico.

El agua se encuentra presente en los fluidos de perforación ya sea como agua fresca, agua de mar o soluciones de sal saturada (la sal es normalmente cloruro de sodio o cualquier otro álcali). La naturaleza de las sales disueltas afecta a las arcillas y a otros aditivos coloidales y deben por lo tanto ser monitoreadas junto con propiedades como la dureza (dureza total: calcio y magnesio o dureza impartida sólo por calcio), alcalinidad y contenido de cloruros.

La determinación de los iones disueltos, presentes en los fluidos de perforación base agua, se realizó por medio de titulaciones volumétricas para analizar el contenido de cloruros, alcalinidad y contenido de calcio, lo anterior de acuerdo a lo indicado en la Sección de Análisis Químico recomendado por el API RP 13-B1.

7.2.7.1 Determinación de Cloruros.

En esta prueba se conoce la concentración de iones cloruros empleando una solución de nitrato de plata por medio de titulación volumétrica. El análisis de cloruros se realizó en los filtrados correspondientes a los fluidos AR, DR 4hr y DR 18 hr. Los resultados de los análisis de muestran en la Tabla 7.21.

A partir de los resultados obtenidos observamos que no hubo una gran diferencia entre los valores obtenidos para los fluidos en las diferentes etapas, sin embargo el conocer que valores de cloruros se tienen cuando se esta perforando es muy importante porque dicho análisis nos permitirá saber si el fluido esta siendo contaminado con alguna salmuera de la formación, ya que si esto pasara se observaría un incremento marcado en los valores obtenidos en la determinación de cloruros.

7.2.7.2 Alcalinidad del Filtrado.

Siguiendo el procedimiento descrito en el API RP 13B-1, se determinó la alcalinidad de los filtrados empleando ácido sulfúrico 0.02 N, e indicadores fenolftaleína y naranja de metilo.

La determinación de la alcalinidad nos permitió conocer las concentraciones de los iones hidroxilo (OH^-), carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-), presentes en el fluido de perforación. Los resultados que se obtuvieron para cada uno de estos iones se muestran en la Tabla 7.22.

Nuevamente observamos que no hubo cambios en los fluidos en las diferentes etapas a las cuales se sometieron, pero es muy importante conocer sus valores cuando se esta perforando para conocer de inmediato cuando hay una contaminación por carbonatos o bicarbonatos.

7.2.7.3 Determinación de Calcio.

La dureza del agua de un filtrado se debe principalmente a la presencia de iones calcio y magnesio. Cuando el EDTA (ácidoetilendiamintetraacético o su sal) es añadido al agua o al filtrado de un fluido que contiene iones calcio y magnesio, el EDTA se combina primero con el calcio, por lo que este puede ser determinado con EDTA cuando el pH de la muestra es lo suficientemente alto para que el magnesio sea precipitado como hidróxido y cuando se utiliza un indicador específico para calcio. El procedimiento para la determinación del contenido de calcio se encuentra descrito en el API RP 13-B1, dicha técnica no permite analizar el contenido de magnesio. Si se requiere determinar la concentración de magnesio es necesario aplicar otra técnica, que también se reporta en el API RP 13B-1.

Los resultados que se obtuvieron de la determinación de la Dureza Total como Calcio de los filtrados de los fluidos Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA, en las etapas Recién Preparados (AR), Prueba de Dispersión (DR 4hr) y Añejamiento Dinámico (DR 18hr) se resumen en la Tabla 7.23.

Para los fluidos observamos que no hubo variaciones en las cantidades de calcio con el tratamiento térmico, sin embargo es muy importante conocer la cantidad de calcio presente en el fluido en la etapa de perforación

Tabla 7.21 Resultados de la Determinación de Cloruros

ETAPA	VOL. DE FILTRADO, cm ³	cm ³ DE NITRATO DE PLATA 0.01% GASTADO	CLORUROS mg/1000 cm ³
FLUIDO TESTIGO			
AR	1	1.1	1100
DR 4 hr	1	1.1	1100
DR 18 hr	1	1.1	1100
POLIACRILAMIDA			
AR	1	1.0	1000
DR 4 hr	1	0.9	900
DR 18 hr	1	0.9	900
FLUIDO AM-DMAPA			
AR	1	0.8	800
DR 4 hr	1	0.8	800
DR 18 hr	1	0.8	800

Tabla 7.22 Resultados de la determinación de Alcalinidad del Filtrado.

ETAPA	ml Filtrado	MI H ₂ SO ₄ 0.02N Fenolftaleína	MI H ₂ SO ₄ 0.02N Naranja de Metilo	PH	CO ₃ ²⁻ ppm	OH ⁻ ppm
FLUIDO TESTIGO						
AR	1	0	0.6	720	0	0
DR 4 hr	1	0	0.7	840	0	0
DR 18 hr	1	0	0.6	720	0	0
FLUIDO POLIACRILAMIDA						
AR	1	0	0.6	720	0	0
DR 4 hr	1	0	0.7	840	0	0
DR 18 hr	1	0	0.6	720	0	0
FLUIDO AM-DMAPA						
AR	1	0	0.8	960	0	0
DR 4 hr	1	0	0.8	960	0	0
DR 18 hr	1	0	0.8	960	0	0

Tabla 7.23 Resultados Dureza Total como Calcio de los Fluidos de Perforación.

ETAPA	ml DE FILTRADO	MI DE EDTA 0.01 N GASTADOS	CALCIO mg/1000 cm ³
FLUIDO TESTIGO			
AR	1	1	400
DR 4 hr	1	1	400
DR 18 hr	1	1	400
FLUIDO POLIACRILAMIDA			
AR	1	1.3	520
DR 4 hr	1	1.3	520
DR 18 hr	1	1.3	520
FLUIDO AM-DMAPA			
AR	1	1.3	520
DR 4 hr	1	1.3	520
DR 18 hr	1	1.3	520

7.2.8 Tiempo de Succión Capilar (TSC).

El equipo de Tiempo de Succión Capilar, mide el tiempo que toma a una cantidad de agua de una dispersión pasar radialmente entre dos electrodos, a través del espesor de un papel filtro poroso. La prueba de TSC mide las propiedades de hidratación y dispersión de las arcillas por medio de la simulación del esfuerzo y fuerzas químicas presentes durante la perforación. En la prueba de TSC, el contenido de sólidos (arcilla) y el tiempo de mezclado se mantienen constantes. El valor de TSC da una indicación de la permeabilidad del enjarre. Partículas altamente dispersadas dan baja permeabilidad y altos valores de TSC. Partículas floculadas dan alta permeabilidad y bajos valores de TSC.

Los datos que se obtuvieron de la determinación del tiempo de succión capilar para los Fluidos Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA, en las diferentes etapas de tratamiento se resumen en la Tabla 7.24. En las Figuras 7.20 a 7.22, se muestran los valores de TSC de manera gráfica.

Tabla 7.24 Resultados de la prueba de Tiempo de Succión Capilar. Fluidos Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA.

FLUIDOS RECIENTE PREPARADOS	
FLUIDO	TSC (seg)
Testigo	266.5
Poliacrilamida	513.2
AM-DMAPA	375.9
FLUIDOS PRUEBA DE DISPERSION (DR 4h)	
FLUIDO	TSC (seg)
Testigo	193.9
Poliacrilamida	200.0
AM-DMAPA	273.7
FLUIDOS PRUEBA DE ROLADO (DR 11h)	
FLUIDO	TSC (seg)
Testigo	2574.5
Poliacrilamida	712.4
AM-DMAPA	1824.5

Figura 7.20. Evaluación de TSC, Fluidos Recién Preparados.

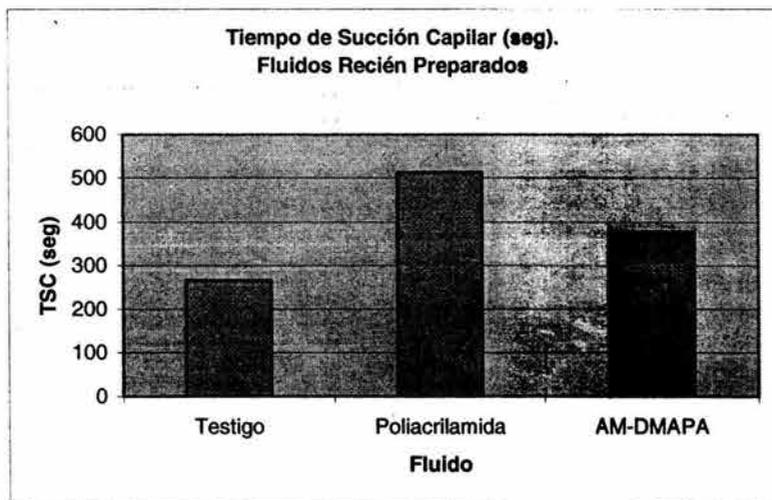


Figura 7.21. Evaluación de TSC, Fluidos Prueba de Dispersión (DR 4h).

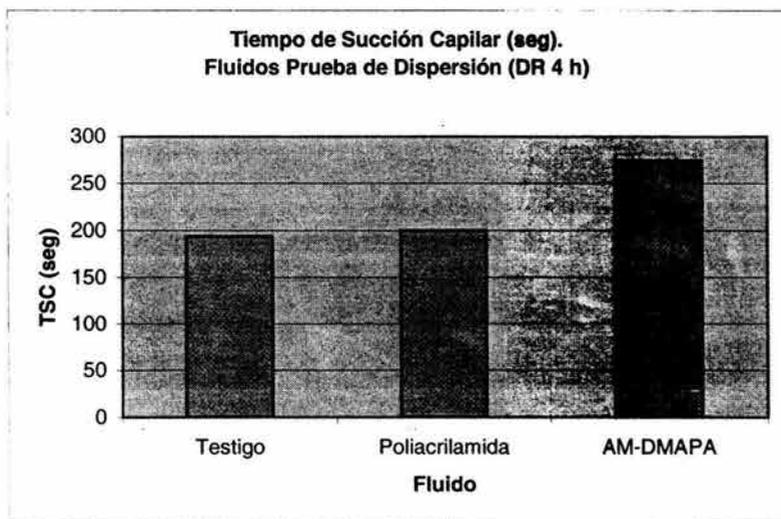
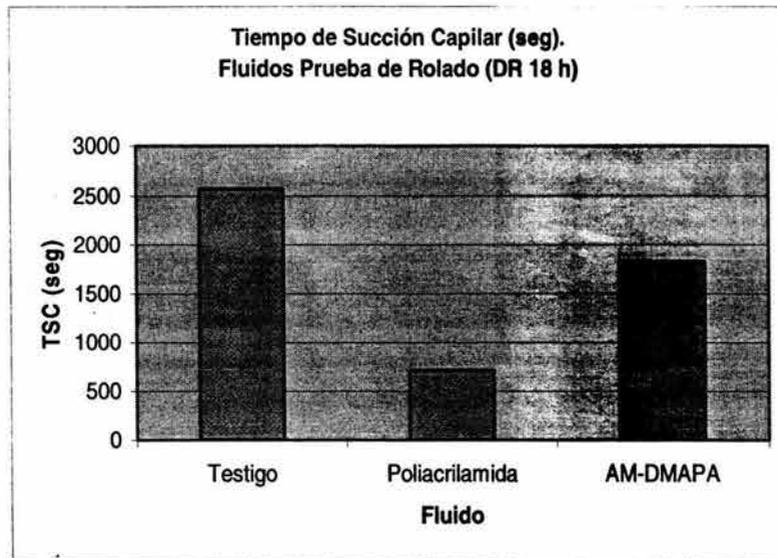


Figura 7.22. Evaluación de TSC, Fluidos Prueba de Rolado (DR 18h).

De los resultados obtenidos de la prueba de tiempo de succión capilar se tiene lo siguiente:

- Para los fluidos recién preparados, el fluido poliacrilamida es el que tuvo un mayor TSC. Lo anterior implica que hubo una mayor dispersión de las arcillas y una menor permeabilidad, cuando se compara con los otros dos fluidos. Debido a los resultados anteriores, podemos ver que la poliacrilamida nos da un enjarre de baja permeabilidad y por lo tanto las partículas se están compactando más, además el espesor del enjarre es pequeño por lo tanto este fluido es el que dejara pasar menor cantidad de filtrado hacia la formación.
- Para los fluidos de la prueba de dispersión (DR 4 h) el fluido AM-DMAPA es el que tiene un mayor valor de TSC, lo que implica una mayor dispersión y un enjarre de baja permeabilidad y por lo tanto el fluido AM-DMAPA permite el menor paso del filtrado hacia la formación. Para los tres fluidos el valor de TSC comparado con el de fluidos recién preparado disminuye, por ejemplo para el fluido testigo, disminuye su valor de 266.5 s a 193.9 s, para el fluido poliacrilamida pasa de 513.2 s (AR) a 200 s (DR 4h) y para el fluido AM-DMAPA pasa de 375.9 s a 273.2 s, esto puede ser indicación de que hubo una floculación.
- Después del rolado el fluido testigo es el que da un valor de TSC mayor comparado con los otros dos fluidos y por lo tanto una mayor dispersión y menor permeabilidad (Testigo: 2574 s, Poliacrilamida: 712.4 s y AM-DMAPA 1824.5 s). Sin embargo, se muestra un incremento muy grande entre el TSC de los fluidos recién preparados y el de la prueba de rolado en

los fluidos testigo y AM-DMAPA pasando de 266.5 s a 2574.5 s para el fluido testigo y de 375.9 a 1824.5 s para el fluido AM-DMAPA.

7.3 MECANISMO DE INHIBICIÓN.

De acuerdo a los resultados de las pruebas de Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), Dispersión y de Expansión en Volumen se proponen los siguientes mecanismos por el cual los inhibidores de hidratación probados son capaces de estabilizar a la lutita.

- POLIACRILAMIDA.** A condiciones de pH alcalino, la poliacrilamida sufre hidrólisis, quedando la estructura de la Figura 7.23, sin embargo en el presente trabajo no se determinó el grado de hidrólisis. El grado de hidrólisis controla la distribución de las cargas en la molécula de polímero y aparentemente tiene influencia en la posibilidad de que el polímero se adsorba en los sitios positivos de la arcilla. El mecanismo de inhibición propuesto es el siguiente:
 - Debido a la naturaleza aniónica de la poliacrilamida, se tiene la adsorción de dicho polímero en los sitios cargados positivamente de las partículas de arcilla, a través de la formación de un enlace de hidrógeno.
 - La poliacrilamida tiende a formar una estructura de un serpentín (es decir, se enrolla), permitiendo que el enlace de hidrógeno se mantenga y que las cadenas de polímero permanezcan juntas, recubriendo o encapsulando a la arcilla.

El mecanismo de hidratación propuesto para la poliacrilamida se realizó en base a lo descrito en la literatura³. Dicho mecanismo se muestra esquemáticamente en la Figura 7.24.

Figura 7.23 Hidrólisis de la Poliacrilamida.

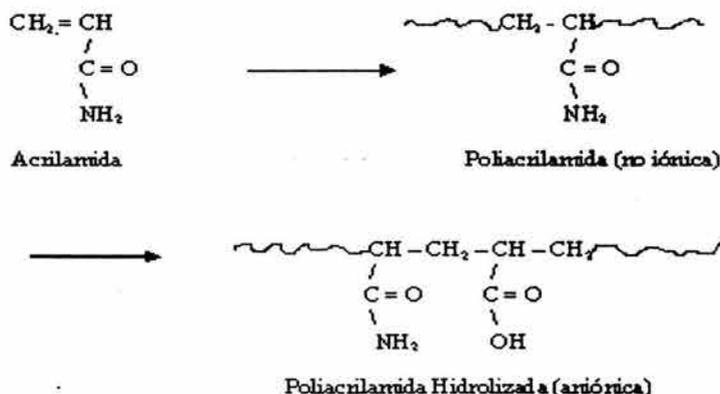
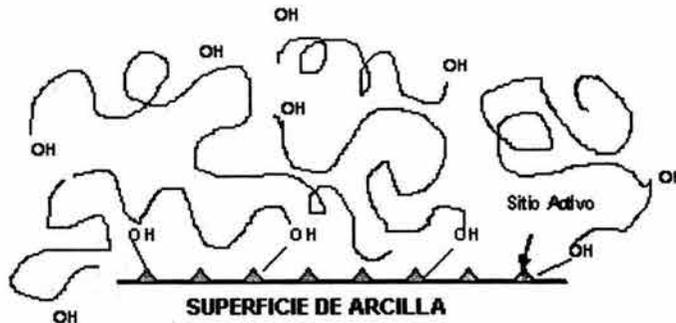


Figura 7.24 Mecanismo de Inhibición de la Pollacrilamida.

- El copolímero AM-DMAPA también estabilizó a la arcilla, por ello se propuso el siguiente mecanismo de inhibición:
 - a) La presencia del monómero DMAPA en la cadena del copolímero, muestra un comportamiento anfotérico en solución (presenta tanto cargas positivas como negativas), además la presencia de este grupo en solución hace que se aumente la viscosidad. Además, el grupo NH_2 también puede sufrir una hidrólisis en un pH alcalino, formando puentes de hidrógeno. La representación esquemática de lo anterior, se muestra en la Figura 7.25.
 - b) El comportamiento que tiene el copolímero con cargas tanto positivas como negativas en interacción con la arcilla es el siguiente: cuando el polímero es agregado al lodo, los grupos catiónicos pueden adsorberse en las partículas de arcilla que tienen carga negativa, mejorando las propiedades de encapsulación ya que las cargas de arcilla son neutralizadas por esos grupos catiónicos y por lo tanto se reduce la desintegración del recorte.
 - c) Debido a que también se tienen grupos aniónicos, estos pueden formar una capa hidratada alrededor de dichos grupos, evitando que el agua llegue hasta los sitios activos de la arcilla. Por lo tanto, el comportamiento del copolímero permite que haya una mayor inhibición de las arcillas, además de mantener propiedades reológicas excelentes. La representación esquemática del mecanismo se esquematiza en la Figura 7.26.

Figura 7.25 Copolímero de AM-DMAPA, en solución.

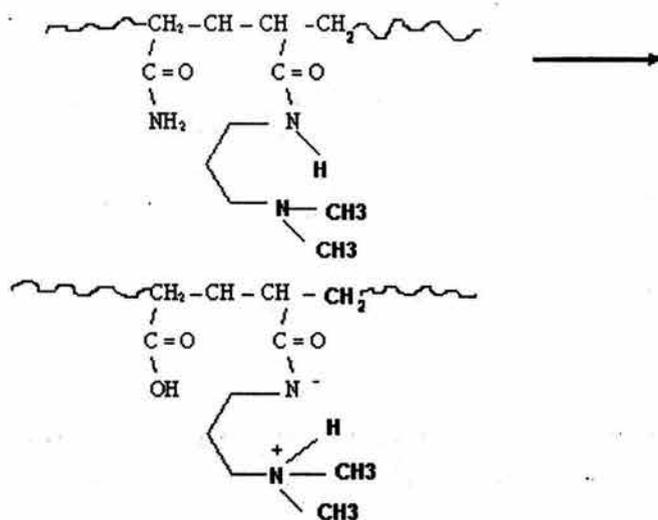
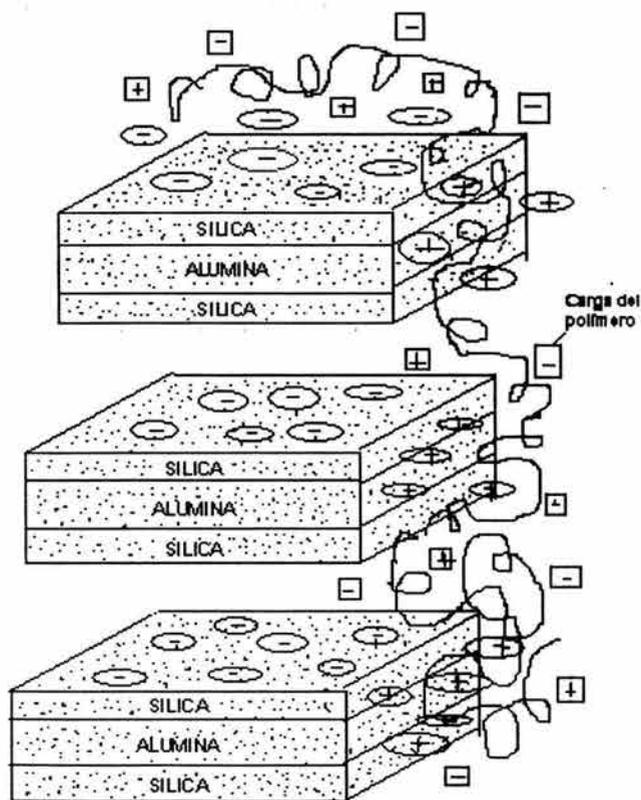


Figura 7.26 Inhibición de Arcillas, empleando el Copolímero AM-DMAPA.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

CONCLUSIONES.

El presente trabajo de investigación se dividió en dos partes fundamentales: (1) La síntesis y caracterización de polímeros inhibidores de hidratación de lutitas y (2) La evaluación de dichos polímeros en la formulación de un fluido de perforación base agua inhibido.

Con respecto a la parte de síntesis y caracterización de polímeros se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Mediante la polimerización de radicales libres se obtuvieron los polímeros siguientes: 3 muestras de poliacrilamida, 1 muestra de poli(N,N-dimetilaminopropilacrilamida) y 5 muestras de copolímeros de Acrilamida-N,N-dimetilaminopropilacrilamida. Dichos polímeros fueron purificados empleando una mezcla de metanol/agua.
- Por medio de la Técnica de Análisis elemental se obtuvieron las composiciones de los copolímeros de AM-DMAPA, independiente del contenido de agua. Las composiciones determinadas por esta técnica concuerdan con el modelo descrito por la ecuación de composición de copolímeros, empleando las relaciones de reactividad para ambos monómeros, reportadas en la literatura.
- Mediante el Análisis de Infrarrojo y la Resonancia Magnética Nuclear de C^{13} , fue posible la determinación de la estructura de los homopolímeros y copolímeros, lo cual indica si realmente existió polimerización. Sin embargo en los resultados de la Resonancia Magnética Nuclear de los copolímeros se observa una mezcla de monómero Acrilamida y copolímero de AM-DMAPA, por lo que es necesario realizar una mejor purificación de los polímeros obtenidos, posiblemente mediante el uso de una membrana.
- El Análisis Térmico, cuyas técnicas empleadas fueron DTA, TGA, y DTA, realizado a los polímeros sintetizados, nos permitió conocer propiedades como la temperatura de descomposición de las muestras y temperatura de transición vítrea, lo cual indica si es posible la aplicación de los polímeros a altas temperaturas, sin que estos sufran degradación.

- Debido a que comercialmente no se disponen de copolímeros de AM-DMAPA, se obtuvo una poliacrilamida, a la cual se le realizaron las técnicas de análisis siguientes: IR, DTA, TGA y DSC así como la NMR-C¹³, con el fin de compararla con los copolímeros como inhibidores de hidratación.

Como ya se mencionó, se emplearon tres diferentes fluidos para evaluar el funcionamiento de los polímeros poliacrilamida y copolímero de AM-DMAPA como inhibidores de hidratación, con respecto a un fluido testigo el cual no contiene ningún inhibidor de hidratación. La experimentación realizada permite concluir lo siguiente:

- Las pruebas de filtrado API, en cada una de las etapas de tratamiento térmico, muestran que el filtrado obtenido en los tres fluidos es aceptable (es decir no es mayor a los 10 ml), lo que implica que ni la poliacrilamida ni el copolímero de AM-DMAPA interfieren con la función del reductor de filtrado, es decir son compatibles con este. Sin embargo al comparar los enjarres obtenidos, el fluido que contiene al copolímero de AM-DMAPA, este muestra un espesor mayor, lo que implica que puede haber un recubrimiento muy importante no sólo de las paredes del pozo, sino también en los recortes, causando el adelgazamiento del lodo durante la operación de perforación. Dicho comportamiento es ocasionado por la floculación del copolímero de AM-DMAPA.
- A partir de los resultados de las pruebas reológicas y tixotrópicas se concluye lo siguiente: para el Fluido Testigo, sus propiedades reológicas (Viscosidad aparente y viscosidad plástica) y tixotrópicas (punto de cedencia y esfuerzos de gel) disminuyen drásticamente cuando es sometido a tratamiento térmico en las pruebas de dispersión y rolado, además no existe un único modelo reológico que permita conocer sus propiedades reológicas ya que recién preparado sigue el modelo de Ley de potencias, en la prueba de dispersión, sigue el modelo de Robertson & Stiff y en la prueba de rolado el de Ley de potencias. El Fluido poliacrilamida, presenta mejores propiedades reológicas y tixotrópicas que el fluido testigo, lo que significa que el polímero poliacrilamida está actuando también como un viscosificante, en las pruebas de tratamiento térmico como dispersión y rolado, mantiene el mismo patrón de flujo (Ley de Potencias), el cual también se presenta cuando esta recién preparado. El Fluido AM-DMAPA es el que comparado con los otros dos fluidos presenta las mejores propiedades reológicas y sus esfuerzos de gel y punto de cedencia permitirán suspender los recortes y el acarreo de éstos, el patrón de flujo que sigue aún después de tratamiento térmico es el de Ley de Potencias, lo anterior es ocasionado por el copolímero AM-DMAPA que está actuando como un viscosificante que resiste mejor la temperatura.

- El análisis químico realizado a los tres fluidos nos permitió conocer la alcalinidad, el contenido de cloruros y el contenido de calcio de cada uno de ellos. Dicho análisis también se les realizó a los fluidos que fueron sometidos a las pruebas de dispersión y a las de rolado. Este análisis es muy importante, ya que nos permite detectar señales de contaminación, por ejemplo de cemento o de sosa cáustica. Dichas contaminaciones ocasionan una extensiva hidrólisis de la poliacrilamida, ocasionando un fuerte olor a amonio, debido a la formación de hidróxido de amonio.
- La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los núcleos en contacto con el fluido Testigo, no tuvo ninguna variación permaneciendo siempre su valor en 42 meq/100 g arcilla. Lo anterior es debido a que dicho fluido no cuenta con ningún inhibidor de hidratación. Para los núcleos en contacto con el fluido Poliacrilamida, el valor de la CIC disminuyó a un valor de 40 meq/100 gr de arcilla, lo que implica que la poliacrilamida está inhibiendo a la arcilla. El fluido AM-DMAPA disminuyó el valor de la CIC hasta un valor de 38 meq/100 g de arcilla, por lo que el copolímero de AM-DMAPA está actuando como un inhibidor de hidratación de arcilla.
- Los resultados de la prueba de dispersión muestran que el fluido AM-DMAPA es el que da una menor dispersión de la arcilla, recuperando el 84.54% de la cantidad inicial de arcilla. Con el fluido poliacrilamida, se recuperó el 80.83% y con el fluido testigo el 78.34%. Los resultados de esta prueba nuevamente indican que los polímeros poliacrilamida y copolímero AM-DMAPA están actuando como inhibidores de hidratación.
- La prueba de expansión lineal da los siguientes valores de expansión en los fluidos recién preparados: Fluido Testigo 48.650%, Fluido poliacrilamida 32.444%, Fluido AM-DMAPA, 31.764%. Para los núcleos en contacto con los fluidos que fueron sometidos a la prueba de rolado: Fluido Testigo: 50.653%, Fluido poliacrilamida: 38.686% y Fluido AM-DMAPA 35.713%. Los resultados anteriores demuestran que hay una inhibición de las arcillas ocasionada por la adición de polímero, en este caso la adición de una poliacrilamida y de un copolímero de AM-DMAPA. Los valores obtenidos para dichos polímeros son muy similares, aunque es ligeramente mayor la inhibición en los dos casos cuando se emplea el copolímero de AM-DMAPA.
- A partir de los resultados de las pruebas de capacidad de intercambio catiónico, dispersión y expansión lineal, se propuso un mecanismo de inhibición para los polímeros que consisten en lo siguiente:

POLIACRILAMIDA se propuso un mecanismo de adsorción y encapsulación, donde se involucra la formación de un puente de hidrógeno entre el polímero y la arcilla.

AM-DMAPA. El mecanismo consta de lo siguiente: cuando el polímero es agregado al lodo, los grupos catiónicos pueden adsorberse en las partículas de arcilla que tienen carga negativa, mejorando las propiedades de encapsulación ya que las cargas de arcilla son neutralizadas por esos grupos catiónicos y por lo tanto se reduce la desintegración del recorte, ya que el polímero en solución muestra un comportamiento anfotérico. Debido a que también se tienen grupos aniónicos, estos pueden formar una capa hidratada alrededor de dichos grupos, evitando que el agua llegue hasta los sitios activos de la arcilla. Por lo tanto, el comportamiento del copolímero permite que haya una mayor inhibición de las arcillas, además de mantener propiedades reológicas excelentes. Además como cuenta con el grupo NH_2 este grupo también puede hidrolizarse en pH alcalino, lo que hace que se formen puentes de hidrógeno. Así el encapsulamiento de la arcilla es mejorado en comparación con la poliacrilamida hidrolizada.

RECOMENDACIONES.

- El presente trabajo debe de tomarse como una metodología para la evaluación de polímeros como inhibidores de hidratación de arcillas, dentro de un fluido de perforación base agua.
- Como propuesta también es necesario realizar una serie de polímeros a concentraciones mayores del monómero DMAPA, para conocer cual concentración es la óptima, para que funcione mejor el copolímero dentro de un fluido de perforación base agua.
- Sin embargo, al polímero propuesto, deben de realizarse pruebas adicionales como la determinación de sus pesos moleculares y la influencia que tienen estos pesos en su funcionamiento como **inhibidores de hidratación**.
- Además como las propiedades en solución de los polímeros es muy importante, es necesario realizar mediciones reológicas de los polímeros sintetizados.

BIBLIOGRAFIA.

1. 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.
2. 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 SPE/IADC Drilling Conference, Society of Petroleum Engineers (SPE/IADC 29046), Amsterdam Holland, 28 February-2 March 1995, pp. 623-631.
3. 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.
4. Beihoffer, T.W.; Dorrrough, 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.
5. 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.
6. Hale, A.H.; Mody, F.K., "Partially Hydrolyzed Polyacrilamide (PHPA) Mud System for Gulf of 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. 310-316.
7. 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.
8. McCormick Charles L., Gow-Sheng Chen and Brewer H. Hutchinson; "Water Soluble Copolymers V. Compositional Determination of Random Copolymers of Acrylamide with Sulfonated Comonomers by Infrared Spectroscopy and C¹³-Nuclear Magnetic Resonance". Journal of Applied Polymer Science Vol. 27, 3103-3120, 1982
9. Truong N.D., Galin J.C., Pham Q.T. and Francois J., "Microstructure of Acrylamide-Acrylic Acid Copolymers: 1. As Obtained by Alkaline Hydrolysis", Polymer 1986, Vol. 27, 459-466.
10. Truong N.D., Galin J.C., Pham Q.T. and Francois J., "Microstructure of Acrylamide-Acrylic Acid Copolymers: 2. As Obtained by Direct Copolymerization", Polymer 1986, Vol. 27, 467-475.
11. Mc. Cormick C.L., T. Nonaka and B. Johnson.; "Water Soluble Copolymers 27. Synthesis and Aqueous Solution Behavior of Associative Acrylamide/N-Alkylacrylamide Copolymers", Polymer, 29 (4), 731-739, 1988.
12. McCormick C.L. and K.P. Blackmon., "Water Soluble Copolymers. 17. Copolymers of Acrylamide with Sodium 3-Methacrylamido-3-methylbutanoate: Synthesis and Characterization, Macromolecules, 19, 1521-1515, 1986.

13. Clark, R.K.; "Applications of Some Water-Soluble Polymer 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.
14. 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.
15. Billmeyer Fred W., Textbook of Polymer Science, John Wiley & Sons, Inc., 1971.
16. Lovell, Peter A., "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", John Wiley & Sons, 1997 pp.1-35.
17. Odian, G., "Principles of Polymerization", Wiley and Sons, New York, 1981
18. Baroid NL/NL Industries, Inc., "Manual of Drilling Fluids Technology Borehole Instability", 1979.
19. Domínguez J.M. y Schifter, I., "Las Arcillas: El Barro Noble", Fondo de Cultura Económica, 1a. Edición, México 1992, 96 pp.
20. Grim R.E., "Principles and Applications of Inorganic Geochemistry", Macmillan Publishing Company, USA 1991, 626 pp.
21. Newman A.C.D., "Chemistry of Clays Minerals", John Wiley, New York 1956, 480 pp.
22. Olphen H. Van, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry for Technologist, Geologist and Soil Scientists", Shell Development Company, Interscience Publishers, New York 1959.
23. Schechter R.S., "Oil Well Stimulation", Prentice Hall USA 1992.
24. Worrall, W.E., "Clay and Ceramic Raw Materials", Elsevier Applied Science Publishers, 2ª. Edición, Great Britain 1986, pp 239.
25. Bird R.B., Stewart W.E. and Lighfoot E.N., "Fenómenos de Transporte", Ed. Reverté, España 1982.
26. Chilingarian G.V., Vorabutr P., "Drilling and Drilling Fluids", Developments in Petroleum Science 11, Ed. Elsevier, Netherlands 1981.
27. Darley H.C.H. George R. Gray, "Composition and Properties of Drillings and Completion Fluids", Fifth edition, Gulf Publishing Company, 1988.
28. Rogers W.F., "Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids", 3ª Edition, Gulf Publishing Company, Houston Texas, 1963.
29. Nomura M, Satpathy U.S., Kouno Y., & Fujita K., "Investigation on the Locus of Particle Formation in Emulsion Polymerization Containing Partially Water Soluble Monomers", Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, 385-390, 1988.
30. Pouchert J. Charles, Behnke Jacquelyn, "The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT-NMR spectra", Milwaukee, Aldrich Chemical, Volumen I, pp. 1277-1280.

31. Rangaraj Anuradha, Vangani Veena, Rakshit Animesh, "Synthesis and Characterization of some Water Soluble Polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, 45-66, 1997.
32. Roychen Joseph, Surekha Devi and Animesh Kumar Rakshit, "Viscosity Behavior of Acrylonitrile-Acrylate Copolymer Solutions in Dimethyl Formamide", *Polymer International* 26, 89-92, 1991.
33. Soon Sam Kim & David G. Westmoreland, "Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate: Spin Trapping and EPR Study", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 32, 3031-3037, 1994.
34. Taylor Kevin C., Hisham A, Nasr-El-Din. "Acrylamide Copolymers: A review of Methods for the Determination on Concentration and Degree of Hydrolysis", *Journal of Petroleum Science and Engineering* 12, 9-23, 1994.
35. American Petroleum Institute (API), RP 13B-1,"Recommended Practice Standard Procedure for Field testing Water-Based Drilling Fluids", Second Edition, September 1997.
36. Instituto Mexicano del Petróleo,"Manual de Operación de la Balanza de Lodos para Determinación de Densidad de los Fluidos de Perforación", Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.
37. Instituto Mexicano del Petróleo,"Manual de Procedimiento para la Prueba de Dispersión y Añejamiento Dinámico a 18 horas", Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.
38. Instituto Mexicano del Petróleo,"Manual de Perforación del Equipo de Filtración a baja Presión (API)", Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.
39. Instituto Mexicano del Petróleo,"Manual de Operación del Medidor de Hinchamiento", Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.
40. Instituto Mexicano del Petróleo,"Manual de Procedimiento y Operación del Equipo para Determinar el tiempo de Succión Capilar", Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.
41. Wilcox, R.D., "The Capillary Suction Time (CST), Method for Analyzing Shale Dispersion", NL Baroid 1986, USA 5pp.
42. Instituto Mexicano del Petróleo,"Manual de Operación del Reómetro Fann 35-A y Procedimiento para la Determinación de las Propiedades Reológicas de los Fluidos de Perforación", Línea de investigación de perforación de pozos, 1998.
43. Instituto Mexicano del Petróleo,"Reología de Fluidos no Newtonianos a través de Conductos Circulares", Febrero 1989, pp 7-49.
44. Kirk -Othmer,"Encyclopedia of Chemical Technology", Fourth Edition, John Wiley & Sons, USA 1991, Vol. 1 pp. 266-287.
45. Colthup N.B., L.H. Daly and S.E. Wiberley,"Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Third Edition, Academic Press Inc. 1990.
46. Guerrero Saúl J., Boldarino Paola and Zurimendi John; "Characterization of Polyacrilamides used in Enhanced Oil Recovery", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, 955-967, 1985.

47. Koenig Jack L., "Spectroscopy of Polymers", American Chemical Society, Washington DC, 1992, 325 pp.
48. Mu-Hoe Yang, "The Two Stages Thermal Degradation of Polyacrylamide", Polymer Testing 17, 191-198, 1998.
49. Silva S.R., Maria Elisa, Eider R. Dutra, Valdir Mano & Machado José C. "Preparation and Thermal Study of Polymers Derived from Acrylamide", Polymer Degradation Stability, 67:3, 491-495, 2000.
50. Hutchinson, B.H. & Mc Cormick C.L.; "Water Soluble Copolymers: 15. Studies of Random Copolymers of Acrylamide with N-Substituted Acrylamides by ^{13}C -NMR", Polymer 27,(4), 623-626, 1986.
51. Poucher J. Charles, Benhke Jacquelyn, "The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT-NMR spectra", Milwaukee, Aldrich Chemical, Volume I, pp. 1277-1280.
52. Mody, F.K.; Hale, A.H., "A Borehole Stability Model to Couple The Mechanics and Chemistry of Drilling 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.
53. 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, TX, October 22-25, 1995, pp. 497-509.
54. Yabin, N.; Daming, Z.; Pingya, L.; Jian, L.; Tongtai, X., "Research and Application of Amphoteric Polymers for Drilling Fluid", Paper present at the International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers (SPE 029012), San Antonio, TX., USA, February 14-17, 1995, pp. 729-741.
55. 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.
56. 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 26327), Houston TX., October 3-6, 1993, pp. 127-135.
57. Benitez Hernández Miguel Angel, Garaicochea Petróleña Francisco, Reyes Alvarez Ciro, "Apuntes de Fluidos de Perforación", UNAM, Facultad de Ingeniería, VII-33 – VII-64.

ANEXO A. ANÁLISIS ELEMENTAL



ANEXO A.

A.1 ANALISIS ELEMENTAL.

Los resultados del Análisis Elemental que se efectuó en las muestras de copolímeros se muestran en la siguiente tabla.

Tabla A.1 Resultados Análisis Elemental.

MUESTRA	%C	%N	%O	%H	%S
M-1	50.62	18.82	23.13	7.39	0.039
M-2	50.25	19.11	23.25	7.34	0.046
M-3	49.5	18.93	24.2	7.33	0.036
M-4	48.5	18.64	25.37	7.4	0.08
M-5	49.42	18.97	24.28	7.32	0.01

Los resultados anteriores se emplearon con ayuda de la estequiometría, para obtener la composición de los copolímeros de la siguiente manera:

1. Se realizó la suposición de que la muestra estaba compuesta de las siguientes moléculas:

- ◆ Acrilamida (AM).
- ◆ N,N-Dimetilaminopropilacrilamida (DMAPA)
- ◆ Agua.
- ◆ Grupos sulfatos presentes en cada extremo de las moléculas de polímero.

2. Los subíndices empleados para cada molécula son:

- ◆ AM para acrilamida
- ◆ DMAPA para N,N,-dimetilaminopropilacrilamida
- ◆ H₂O para agua y
- ◆ SO₄ para los grupos sulfatos.

3. Los pesos moleculares correspondientes son:

- ◆ M_{AM} = 71.08 g/mol
- ◆ M_{DMAPA} = 156.23 g/mol
- ◆ M_{H₂O} = 18.02 g/mol
- ◆ M_{SO₄} = 96.04 g/mol

4. Dos definiciones que serán de gran importancia en la determinación de la composición de los copolímeros son las siguientes:

- ♦ Fracción peso: $w = \% \text{ peso del componente } x$

$$w_x = \frac{\text{masa del componente } x}{\text{masa total}}$$

- ♦ N_x número de moles de moléculas del componente x presente en la muestra.

$$N_x = \frac{m_x}{M_x} = \frac{\text{masa del componente } x}{\text{peso molecular del componente } x}$$

Por ejemplo para AM tenemos que w_{AM} y N_{AM} están dadas por:

$$w_{AM} = \frac{\text{masa AM}}{\text{masa total}}$$

$$N_{AM} = \frac{m_{AM}}{M_{AM}}$$

De manera similar se puede encontrar w y N para DMAPA, agua y sulfato

5. Para cada átomo presente en dichas moléculas: C, N, H, O y S, también contamos con la definición de w (porcentaje en peso) en donde i representará a cada átomo. De modo que:

$$w_i = \frac{m_i}{m_{total}}$$

Como ejemplo tenemos que para el C:

$$w_c = \frac{m_c}{m_{total}}$$

Una expresión similar es necesaria para el N, H, O y S.

6. Debido a que en los resultados del análisis elemental nos dan como resultados los porcentajes en peso de C, N, O y S estos pueden relacionarse con los porcentajes en peso de los monómeros de interés (AM y DMAPA), para esto se desarrollan las expresiones correspondientes al porcentaje en peso para átomos para C, N, O y S

Para carbono (C):

$$w_c = \frac{m_c}{m_{total}} = \frac{m_c(\text{presente en AM}) + m_c(\text{presente en DMAPA})}{m_{total}}$$

De la definición de N tenemos que $m_C = M_C N_C$, sustituyendo esto en la ec. anterior tenemos que:

$$w_C = \frac{M_C (N_C \text{ en AM}) + M_C (N_C \text{ en DMAPA})}{m_{total}}$$

$$w_C = \frac{12(3N_{AM} + 8N_{DMAPA})}{m_{total}}$$

Además sabemos que $N_{AM} = m_{AM}/M_{AM}$

$$w_C = 12 \left(3 \frac{m_{AM}/M_{AM}}{m_{total}} + 8 \frac{m_{DMAPA}/M_{DMAPA}}{m_{total}} \right)$$

y de la definición de porcentaje en peso: $m_{AM} = w_{AM} m_{total}$

$$w_C = 12 \left(3 \frac{w_{AM} m_{total}}{m_{total} M_{AM}} + 8 \frac{w_{DMAPA} m_{total}}{m_{total} M_{DMAPA}} \right)$$

$$w_C = 12 \left(3 \frac{w_{AM}}{M_{AM}} + 8 \frac{w_{DMAPA}}{M_{DMAPA}} \right) \quad (1)$$

de manera similar se determinan las fracciones en peso para N, H, O y S:

$$w_N = 14 \left(\frac{w_{AM}}{M_{AM}} + 2 \frac{w_{DMAPA}}{M_{DMAPA}} \right) \quad (2)$$

$$w_O = 16 \left(\frac{w_{AM}}{M_{AM}} + \frac{w_{DMAPA}}{M_{DMAPA}} + \frac{w_{H_2O}}{M_{H_2O}} + 4 \frac{w_{SO_4}}{M_{SO_4}} \right) \quad (3)$$

$$w_H = \left(6 \frac{w_{AM}}{M_{AM}} + 17 \frac{w_{DMAPA}}{M_{DMAPA}} + 2 \frac{w_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right) \quad (4)$$

$$w_S = \left(32 \frac{w_{SO_4}}{M_{SO_4}} \right) \quad (5)$$

A partir de las 5 ecuaciones anteriores podemos conocer los porcentajes en peso de AM y DMAPA en la muestra de polímero. Sustituyendo los valores de pesos moleculares simplificamos dichas ecuaciones teniendo que:

$$w_C = 0.5064w_{AM} + 0.6144w_{DMAPA} \quad (6)$$

$$w_N = 0.1969w_{AM} + 0.1792w_{DMAPA} \quad (7)$$

$$w_O = 0.225w_{AM} + 0.1024w_{DMAPA} + 0.888w_{H_2O} + 0.6663w_{SO_4} \quad (8)$$

$$w_H = 0.0844w_{AM} + 0.1088w_{DMAPA} + 0.1109w_{H_2O} \quad (9)$$

$$w_S = 0.3332w_{SO_4} \quad (10)$$

Así de las ecuaciones (6) y (7) podemos conocer w_{AM} y w_{DMAPA} :

$$w_{DMAPA} = 6.5133w_C - 16.75w_N \quad (11)$$

$$w_{AM} = 20.371w_N - 5.928w_C \quad (12)$$

De la ecuación (8) podemos conocer w_{H_2O} :

$$w_{H_2O} = \frac{1}{0.888} (w_O - 0.4443w_C + 0.1705w_{DMAPA} - 0.6663w_{SO_4}) \quad (13)$$

en donde a partir de (10):

$$w_{SO_4} = \frac{w_S}{0.332} \quad (14)$$

Las fracciones peso encontradas con estas ecuaciones están en base húmeda ya que se debe considerar el agua porque las muestras son muy higroscópicas, además el secado no puede ser realizado a mayor temperatura ya que la muestra se descompone.

Para calcular las fracciones en peso de AM y DMAPA en base seca se emplean las ecuaciones (15) y (16):

$$w_{DMAPA}^* = \frac{w_{DMAPA}}{w_{AM} + w_{DMAPA}} \quad (15)$$

$$w_{AM}^* = \frac{w_{AM}}{w_{AM} + w_{DMAPA}} \quad (16)$$

Los resultados obtenidos para las fracciones en peso de cada molécula se presentan en las Tablas A-2 y A-3.

Tabla A-2. w_x obtenidas a partir de Análisis Elemental. Base húmeda.

MUESTRA	w_{AM}	w_{DMPA}	w_{H_2O}	w_{H_2S}
M-1	0.8229	0.1446	0.03468	0.0117
M-2	0.9037	0.72	0.2388	0.0138
M-3	0.9116	0.533	0.347	0.0108
M-4	0.9124	0.3675	0.4949	0.024
M-5	0.9245	0.4139	0.3403	0.03

Tabla A-3. Fracciones peso de AM y DMPA en base seca.

MUESTRA	w_{AM}	w_{DMPA}
M-1	0.8505	0.1495
M-2	0.9262	0.07378
M-3	0.9447	0.0553
M-4	0.9612	0.0388
M-5	0.9571	0.0429

Tabla A-4. Fracciones mol de AM y DMPA en el copolímero.

MUESTRA	w_{AM}	w_{DMPA}
M-1	0.9593	0.0407
M-2	0.9691	0.0309
M-3	0.9792	0.0208
M-4	0.9843	0.0157
M-5	0.9895	0.0105

A.2 ECUACION DE COMPOSICION.

Empleando la ecuación de composición y las relaciones de reactividad reportadas en la literatura, se calcularon las composiciones de los copolímeros sintetizados.

Donde $r_{AM} = 0.47$ y $r_{DMPA} = 0.95$.

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2}$$

$$F_B = \frac{r_A f_B^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2}$$

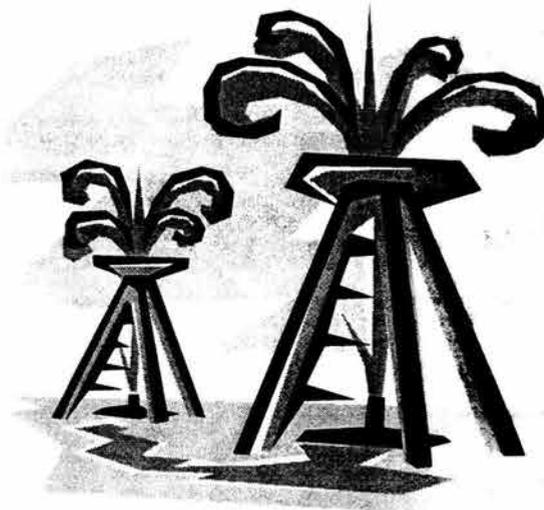
Los resultados de la composición se resumen en la Tabla A-5.

Tabla A-5. Composición del copolímero AM-DMAPA empleando la Ecuación de composición y relaciones de reactividad reportadas en la literatura.

MUESTRA	f (AM)	f (DMAPA)	F (AM)	F (DMAPA)
M-1	0.98	0.02	0.9593	0.0407
M-2	0.985	0.015	0.9691	0.0309
M-3	0.99	0.01	0.9792	0.0208
M-4	0.9925	0.0075	0.9843	0.0157
M-5	0.995	0.005	0.9895	0.0105

Enciclopedia of Chemical-Technology, Kira-Othmer, Fourth Edition, Vol. 1 pp. 267-287

**ANEXO B. ECUACIONES EMPLEADAS
EN LA EVALUACION DE LOS FLUIDOS
DE PERFORACION BASE AGUA.**



B-1. ECUACIONES EMPLEADAS EN LA EVALUACION DE LOS FLUIDOS DE PERFORACION BASE AGUA.

1. Cálculo de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

$$CIC = \frac{V_{am} * C_{am} * C_{te}}{g_{nucleo}}$$

V_{am} = Volumen de solución de azul de metileno gastado.

C_{am} = Concentración de la solución de azul de metileno (0.01 meq/lt).

C_{te} = Constante volumétrica = 100.

2. Cálculo del por ciento de recuperación de núcleo. Prueba de Dispersión.

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

P_i = peso inicial del núcleo.

P_f = peso del núcleo recuperado.

3. Cálculo de Propiedades Reológicas y Tixotrópicas.

$$V_a = \frac{L_{600}}{2} \quad [cP]$$

$$V_p = L_{600} - L_{300} \quad [cP]$$

$$P_c = L_{300} - V_p \quad (lb/100ft^2)$$

En donde:

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

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

V_a = viscosidad aparente en cP.

V_p = viscosidad plástica en cP.

P_c = punto de cedencia en lb/100 ft³.

4. Cálculo de la Rapidez de Corte y del Esfuerzo de Corte.

Este cálculo se realiza para pasar la rapidez de corte en rpm a s^{-1} y el esfuerzo de corte en grado de lectura de dial a esfuerzo de corte en dina/cm². Esto se aplica a las lecturas obtenidas en el Viscosímetro Fann 35A.

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

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

5. Modelos Reológicos.

En esta parte 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 modelo.

Se muestra la secuencia de cálculo para el fluido testigo antes de rolar (AR). La determinación de los parámetros para cada modelo se realizó en los tres fluidos: antes de rolar, después de rolar y al fluido recuperado de la prueba de dispersión.

Fluido testigo AR.

◆ **Bingham** $\tau = \eta\gamma + \tau_0$
 $y = bx + a$

Este modelo tiene la forma de la ecuación de la línea recta por lo tanto realizando una gráfica de $\tau_{\text{experimental}}$ vs γ podemos obtenerla ordenada al origen (τ_0) y la pendiente (η), a través de una regresión lineal.

Con los valores de τ_0 y η podemos calcular un nuevo esfuerzo de corte ($\tau_{\text{calculada}}$). Este $\tau_{\text{calculada}}$ tiene unidades de grado de lectura de dial por lo que es necesario pasarlos a dina/cm² y la rapidez de corte en rpm debe pasarse a s^{-1} para poder obtener la curva de consistencia correspondiente a éste modelo.

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

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

En la siguiente tabla se muestran todos los valores de la rapidez y el esfuerzo de corte.

γ (rpm)	$\tau_{\text{experimental}}$ (° lectura dial)	$\tau_{\text{calculado}}$ (° lectura dial)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	$\tau_{\text{calculado}}$ (dina/cm ²)
3	5	6.6678	5.110	34.0725
6	6	6.8315	10.220	34.9091
100	13	11.9611	170.340	61.1212
200	19	17.4181	340.680	89.0065
300	24	22.8751	511.020	116.8918
600	38	39.2461	1022.040	200.5476

Los valores obtenidos a partir de la regresión lineal son:

$$a = \tau_0 = 6.5041 \text{ lb}/100\text{ft}^2.$$

$$b = \eta = 0.05457 \text{ grado de lectura de dial} / \text{rpm} = 16.37 \text{ cP}$$

$$r = 0.99359$$

La η en cP se obtiene por medio de:

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

♦ **Ley de Potencias:** $\sigma = K\dot{\gamma}^n$

Aplicando logaritmos en ambos lados de la ecuación tenemos:

$$\log \tau = \log K + n \log \dot{\gamma}$$

$$y = a + b x$$

De esta manera obtenemos la forma de la ecuación de la línea recta, por lo tanto se puede graficar $\log \tau_{\text{experimental}}$ vs $\log \dot{\gamma}$, al aplicar una regresión lineal en donde la ordenada al origen es $\log K$ y la pendiente n . Con los valores de K y n se puede calcular un nuevo esfuerzo de corte ($\tau_{\text{calculada}}$). Nuevamente es necesario tener la rapidez de corte en s⁻¹ y el esfuerzo de corte en dina/cm² para obtener la curva de consistencia.

Los valores de la rapidez de corte y el esfuerzo cortante se muestran a continuación:

$\log \dot{\gamma}$ (rpm)	$\log \tau_{\text{experimental}}$ (° lectura de dial)	$\tau_{\text{calculada}}$ (° lectura de dial)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	$\tau_{\text{calculada}}$ (dina/cm ²)
0.4771	6.999	4.6154	5.110	23.5849
0.7782	0.7782	5.9146	10.220	30.2234
2.0000	1.1139	16.1845	170.340	82.7029
2.301	1.2788	20.7400	340.680	105.9813
2.4771	1.3802	23.9781	511.020	122.5279
2.7782	1.5789	30.7272	1022.040	157.0158

Los valores obtenidos de la regresión lineal son:

$$\begin{aligned} \log K &= 0.4935 & K &= 03.1153 \\ n &= 0.3578 \\ r &= 0.98286 \end{aligned}$$

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

Aplicando el logaritmo a la ecuación anterior obtenemos:

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

Nuevamente obtenemos la ecuación de una línea recta, por lo tanto podemos graficar $\log \tau_{\text{experimental}}$ vs $\log(\gamma + C)$, al aplicar la regresión lineal se conoce 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 rapidez y esfuerzo de corte calculado a unidades de s^{-1} y dina/cm² respectivamente.

Para poder realizar lo anterior primero debemos obtener C empleando la siguiente ecuación:

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

A su vez C depende de γ_p (rapidez de corte promedio), que se calcula a partir de un τ_p (esfuerzo de corte promedio):

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

τ_{\min} = esfuerzo de corte mínimo

τ_{\max} = esfuerzo de corte máximo.

Conociendo este valor, se puede conocer la rapidez de corte promedio correspondiente, esto se consigue mediante la interpolación de los valores de la rapidez de corte y el esfuerzo de corte obtenidos experimentalmente. De manera que:

$$\gamma_p = 133.404$$

Así podemos calcular C:

$$C = \frac{(3 * 600) - (133.404)^2}{(2 * 133.404) - (3 * 600)} = 10.4333$$

Los valores obtenidos para la rapidez de corte y el esfuerzo de corte son:

log (γ -C) (rpm)	log $\tau_{\text{experimental}}$ (° lectura de dial)	$\tau_{\text{calculada}}$ (° lectura de dial)	γ (s ⁻¹)	$\tau_{\text{calculada}}$ (dina/cm ²)
1.1282	0.699	5.0278	5.110	25.6923
1.2157	0.7782	5.5632	10.220	28.4279
2.0431	1.1139	14.4825	170.340	74.0058
2.3231	1.2788	20.0199	340.680	102.3014
2.4920	1.3802	24.3379	511.020	124.3665
2.7826	1.5798	34.0582	1022.040	174.0374

De la regresión lineal:

$$\log A = 0.1348 \quad A = 1.3640$$

$$B = 0.5022$$

$$r = 0.99498$$

◆ **Casson:** $\tau^{1/2} = (\mu\gamma)^{1/2} + \tau_0^{1/2}$

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

$$y = bx + a$$

Este modelo también tiene la forma de la ecuación de una línea recta, por lo tanto podemos graficar $\tau_{\text{experimental}}^{1/2}$ vs $\gamma^{1/2}$, al aplicar una regresión lineal se puede obtener la ordenada al origen ($\tau_0^{1/2}$) y la pendiente $\mu^{1/2}$. Con estos valores podemos calcular un nuevo esfuerzo de corte ($\tau_{\text{calculado}}$). Finalmente los valores de rapidez y esfuerzo de corte calculado deben estar en s⁻¹ y dina/cm² respectivamente para obtener la curva de consistencia que corresponde a este modelo.

Los valores de la rapidez y el esfuerzo de corte son:

$\gamma^{1/2}$ (rpm)	$\tau_{\text{experimental}}^{1/2}$ (° lectura de dial)	$\tau_{\text{calculada}}$ (° lectura de dial)	γ (s ⁻¹)	$\tau_{\text{calculada}}$ (dina/cm ²)
1.7321	2.2361	5.1092	5.110	26.1080
2.4495	2.4495	5.6766	10.220	29.0076
10	3.6056	13.4601	170.340	68.7811
14.1421	4.3589	19.1355	340.680	97.7823
17.3205	4.8990	24.1656	511.020	123.4860
24.4949	6.1644	37.6751	1022.040	192.5198

De la regresión lineal:

$$a = \tau_0^{1/2} = 1.9653 \quad \tau_0 = 3.8624 \text{ lb}/100\text{ft}^2$$

$$b = \mu^{1/2} = 0.17035 \quad \mu = 0.029 \text{ °lectura dial}/\text{rpm} = 8.6996 \text{ cP}$$

La μ en cP se obtiene mediante la siguiente ecuación:

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

En las siguientes figuras se muestran las curvas de consistencia obtenidas empleando los modelos reológicos para los Fluidos Testigo, Poliacrilamida y AM-DMAPA.

**Figura B-1. Curvas de Consistencia obtenidas a partir de Modelos Reológicos.
Fluido Testigo Recién Preparado.**

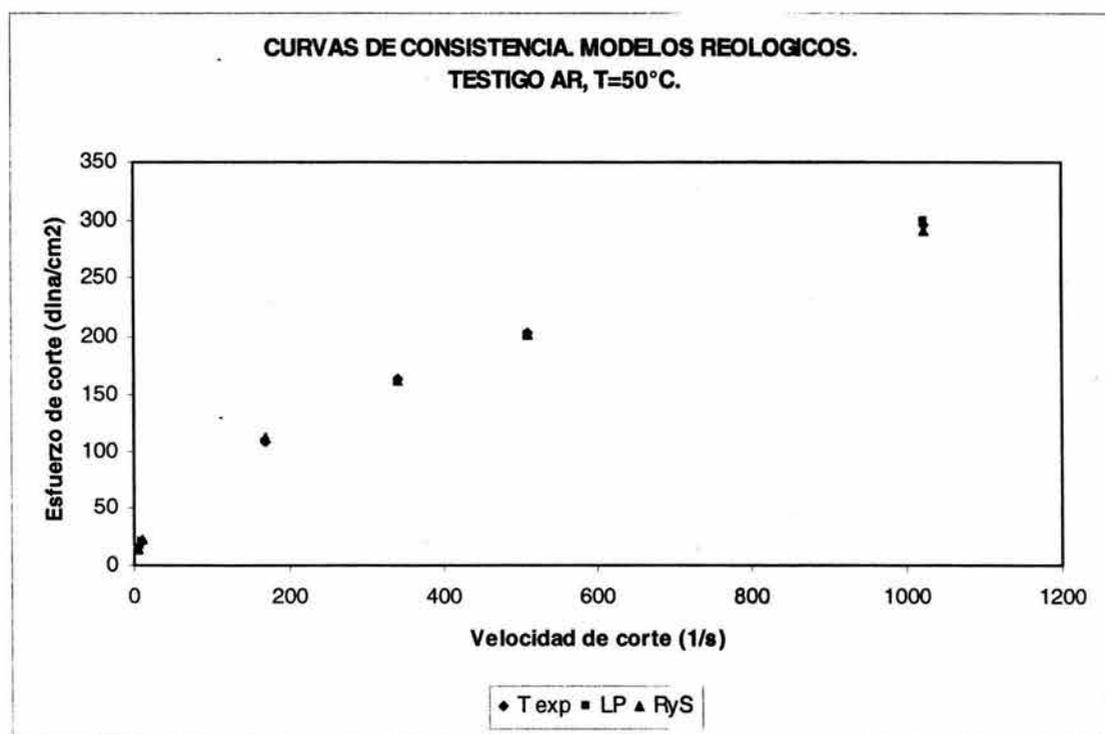
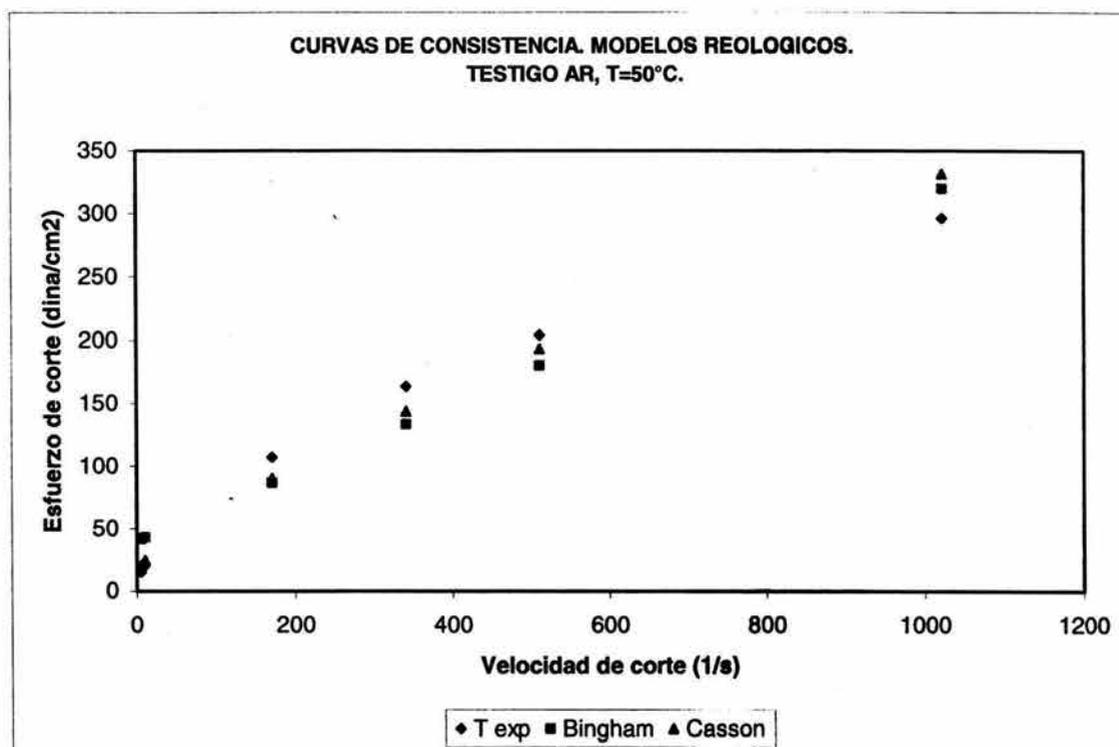


Figura B-2. Curvas de Consistencia obtenidas a partir de Modelos Reológicos. Fluido Testigo, Prueba de Dispersión.

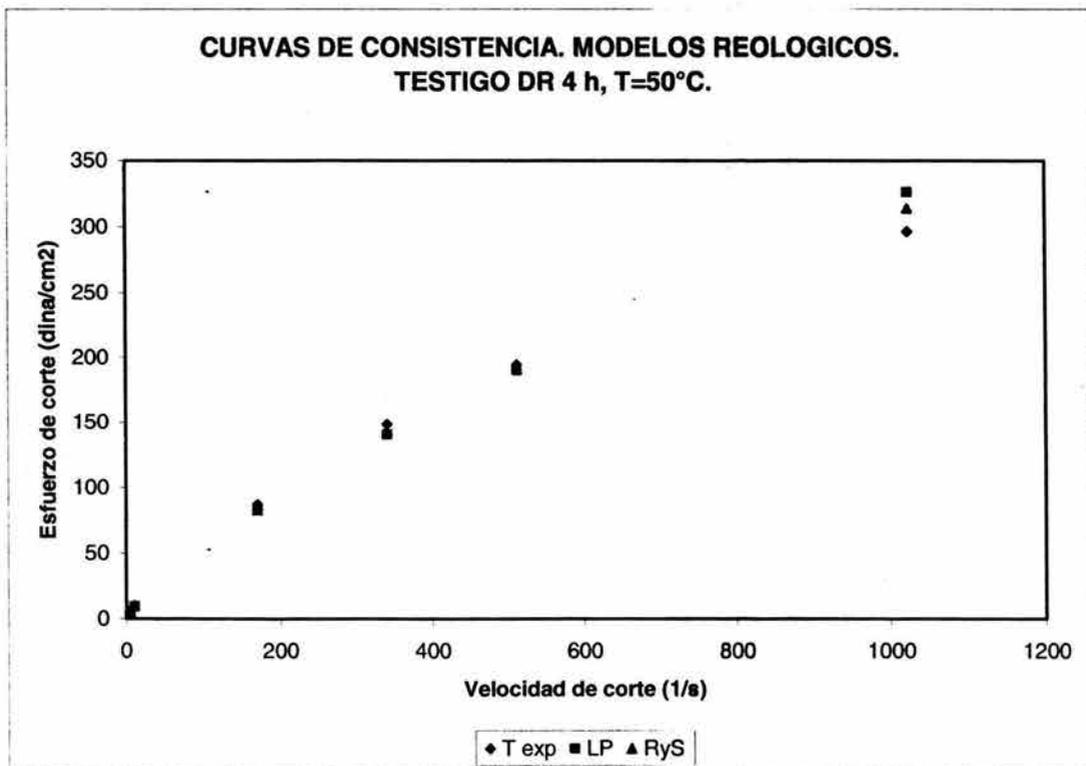
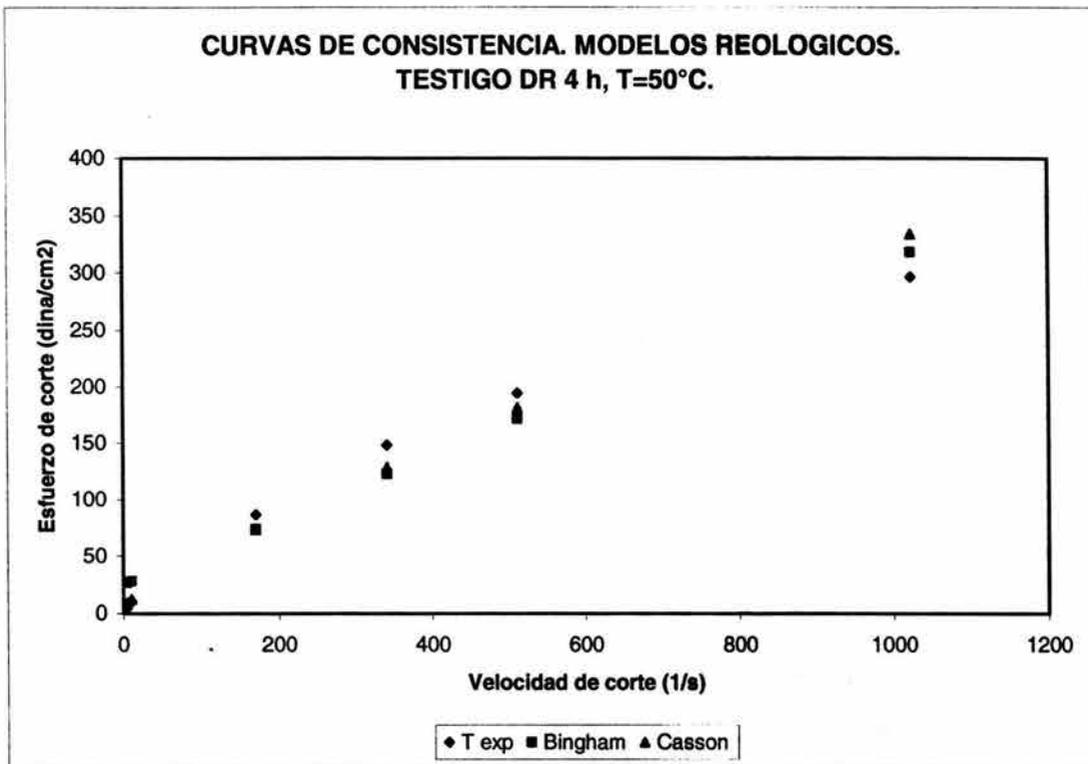
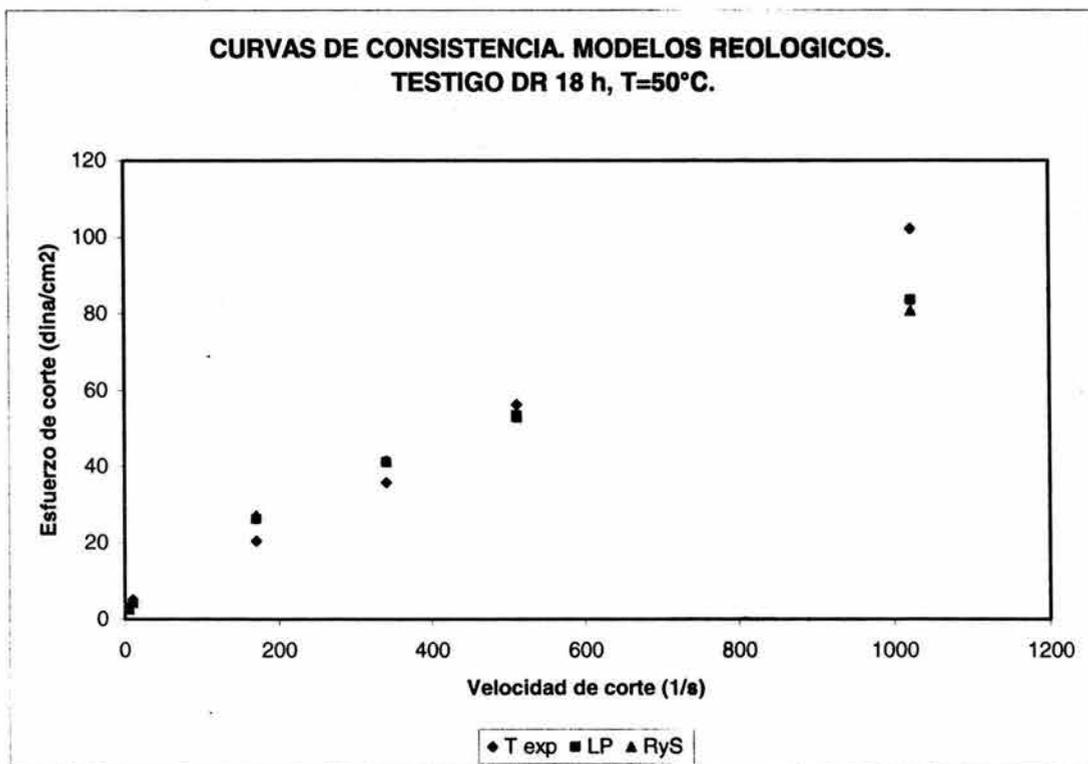
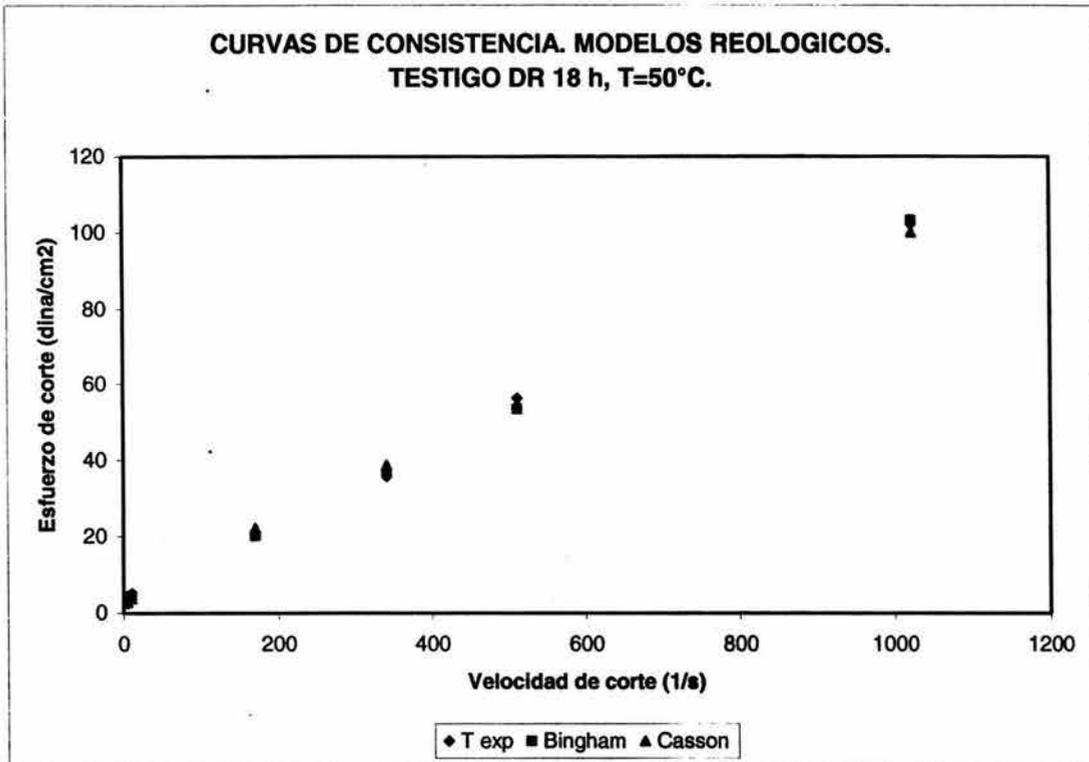
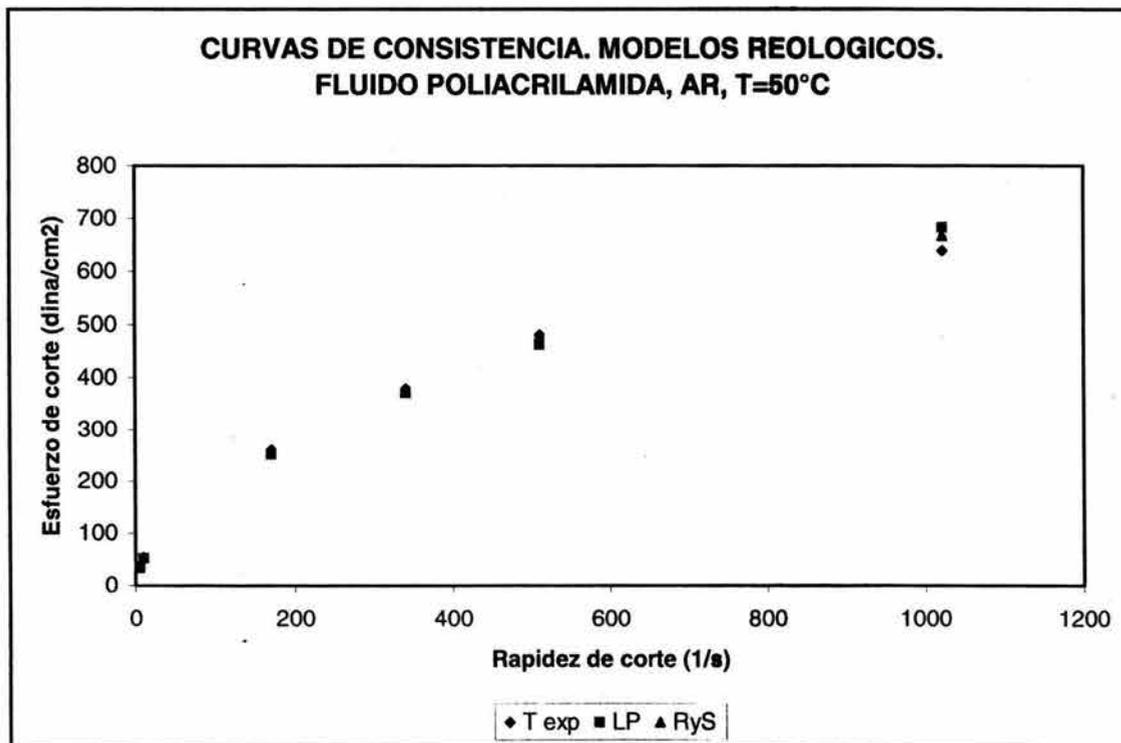
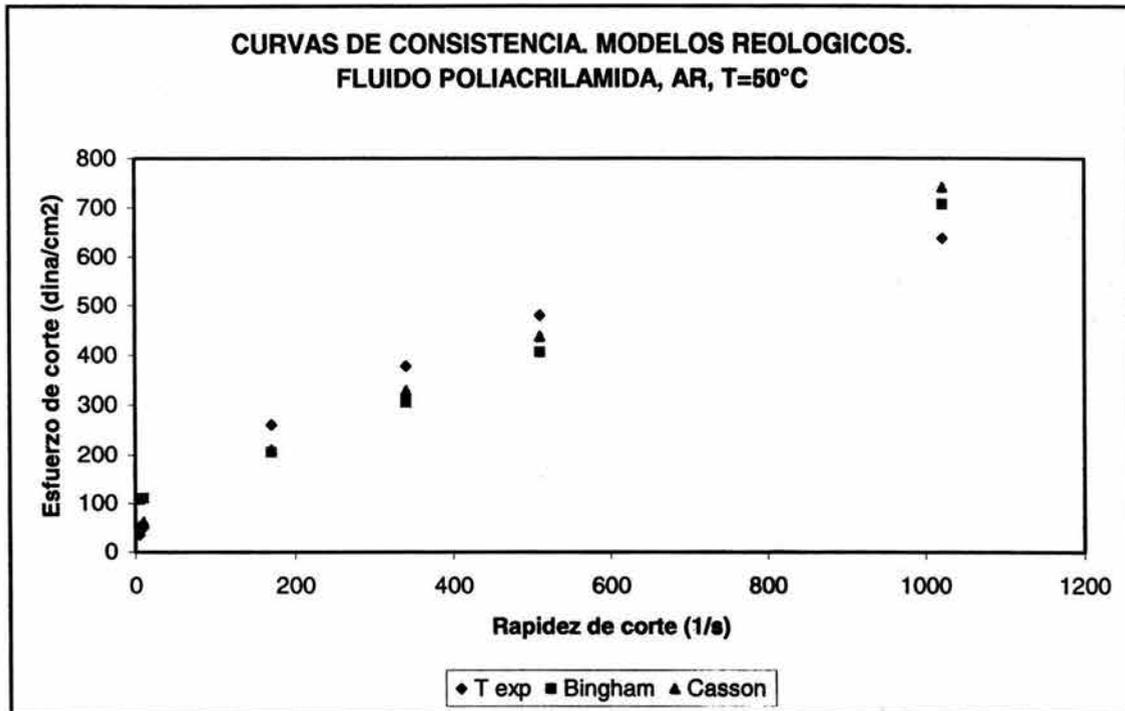


Figura B-3. Curvas de Consistencia obtenidas a partir de Modelos Reológicos. Fluido Testigo, después de Rolar 18 hr.



**Figura B-4. Curvas de Consistencia obtenidas a partir de Modelos Reológicos.
Fluido Poliacrilamida. Recién Preparado**



**Figura B-5. Curvas de Consistencia obtenidas a partir de Modelos Reológicos.
Fluido Poliacrilamida, Prueba de Dispersión.**

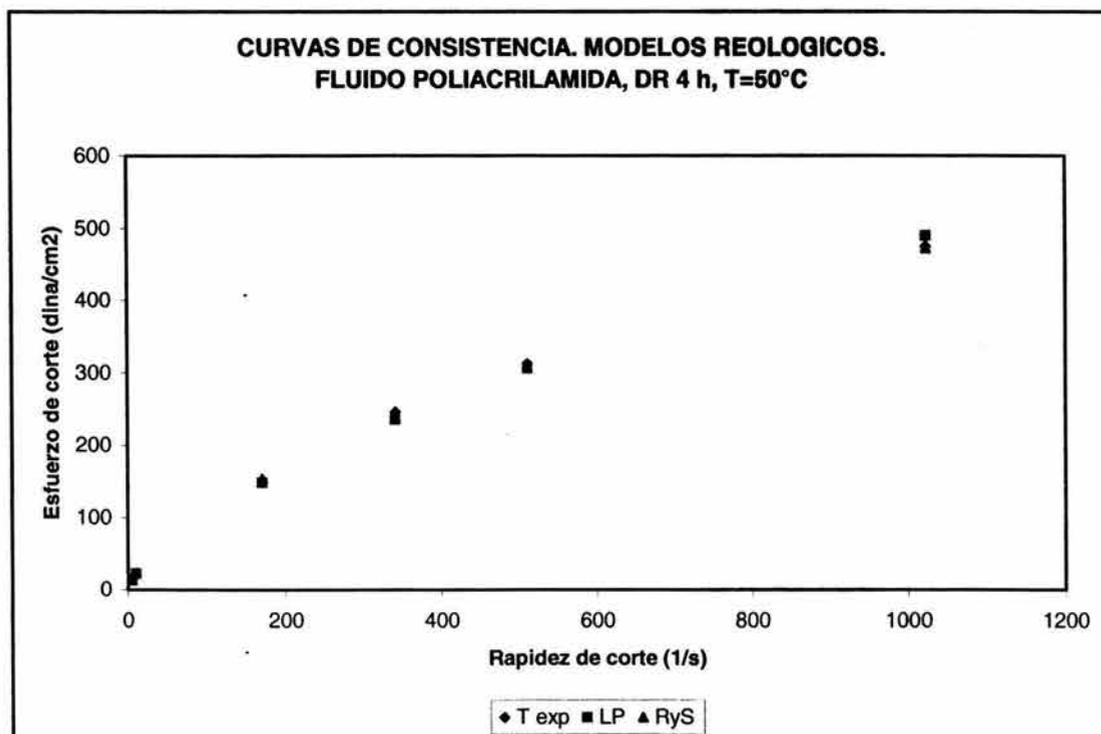
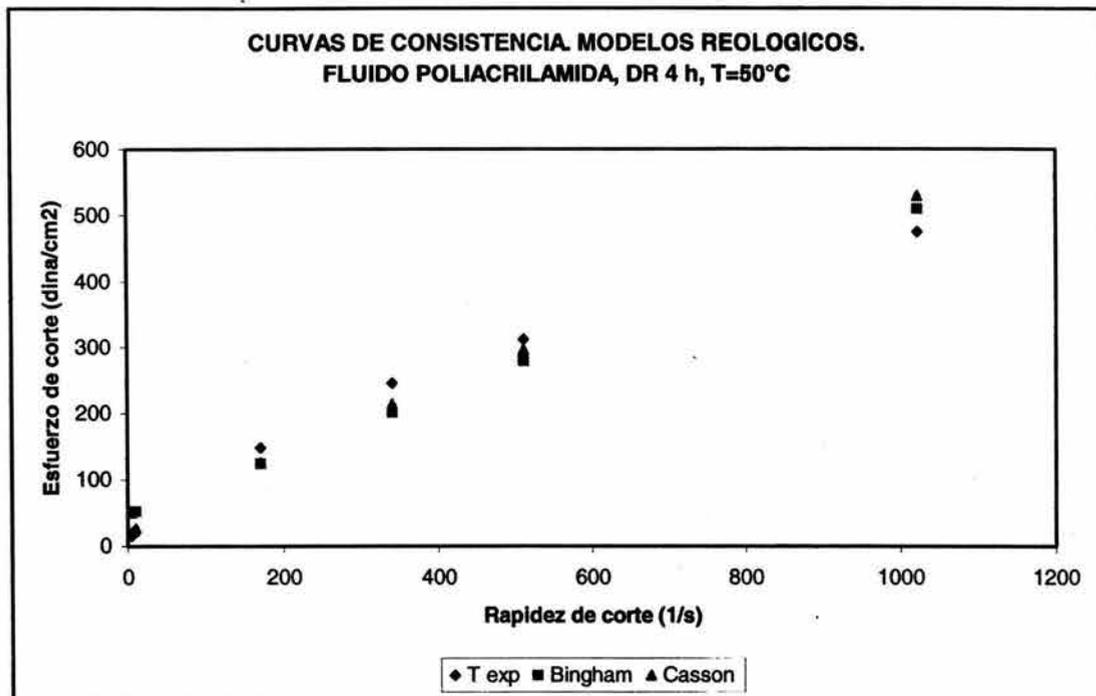


Figura B-6. Curvas de Consistencia obtenidas a partir de Modelos Reológicos.
Fluido Poliacrilamida, después de Rolar 18 hr.

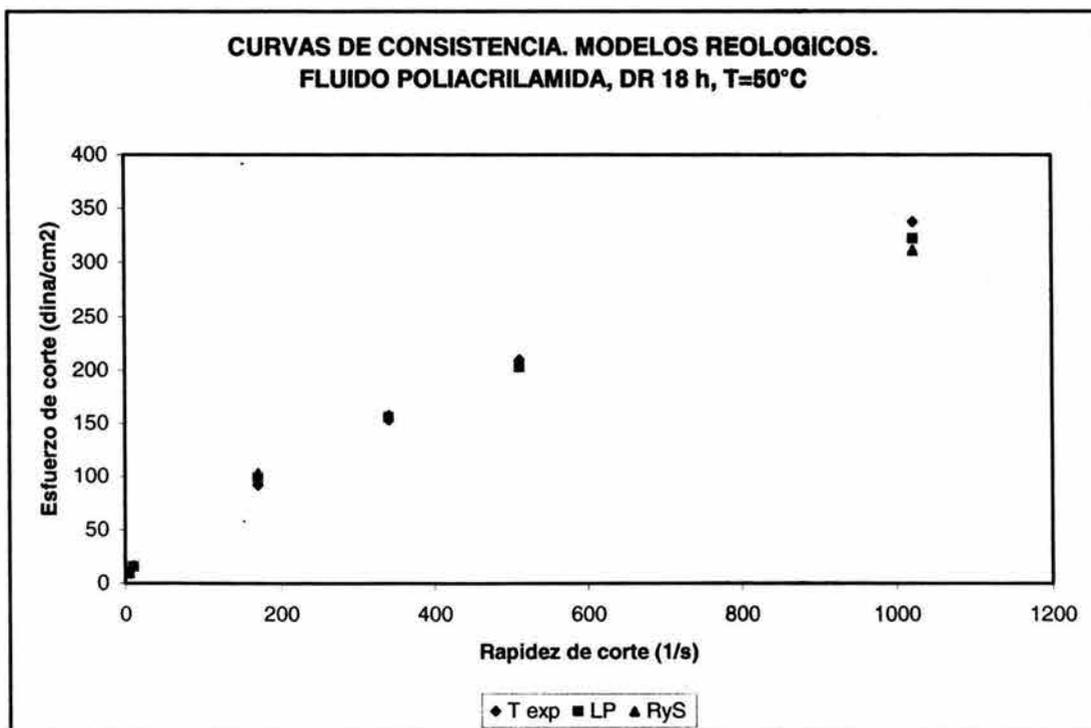
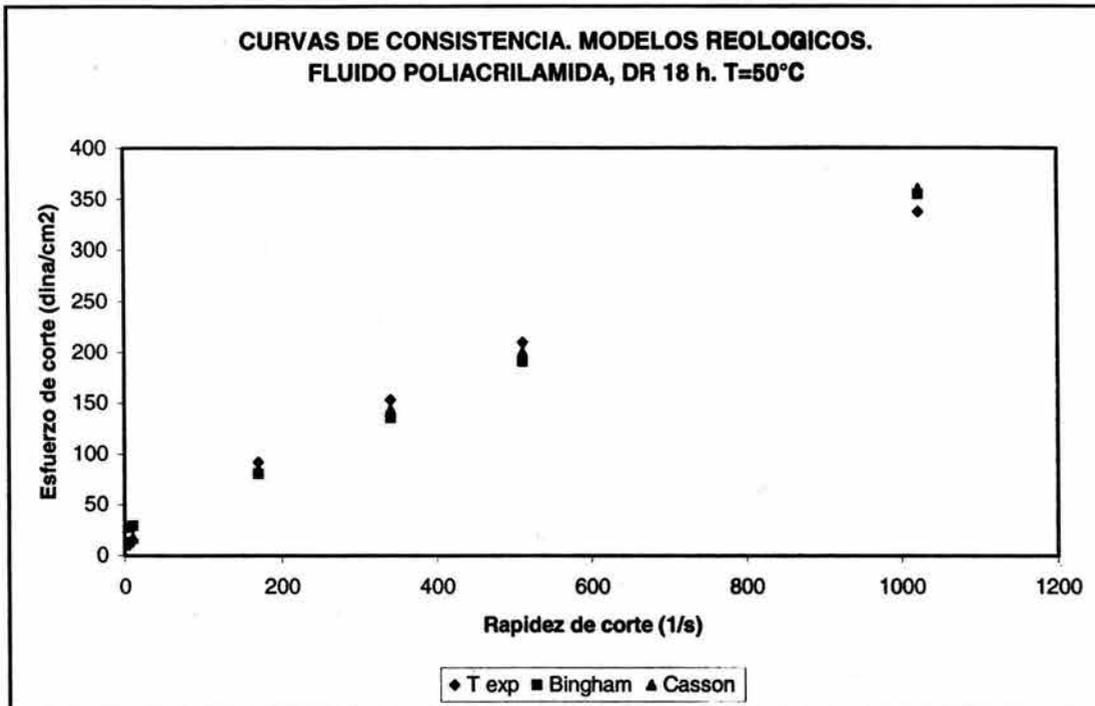
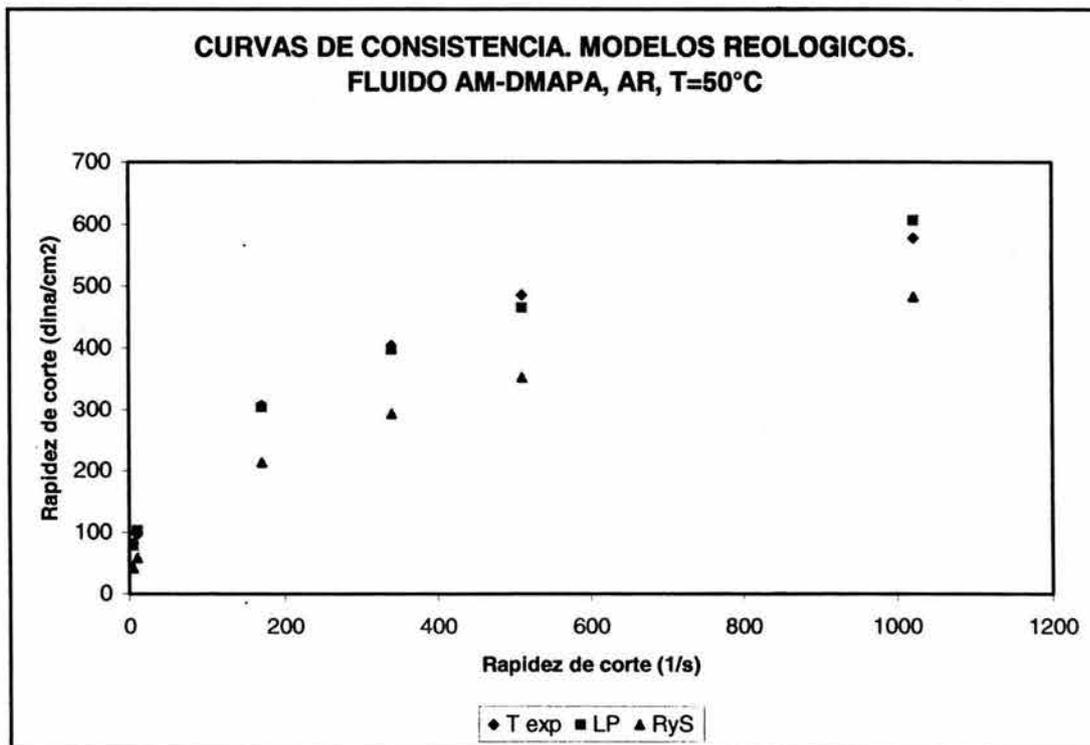
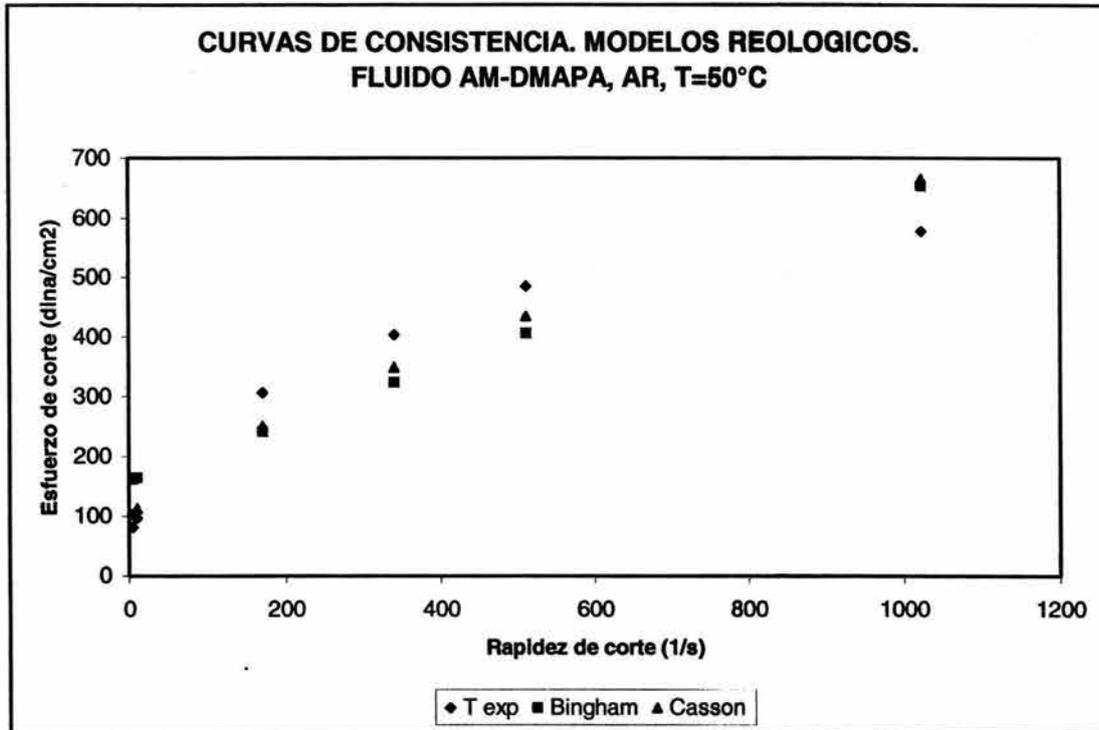


Figura B-7. Curvas de Consistencia obtenidas a partir de Modelos Reológicos. Fluido AM-DMAPA. Recién Preparado



**Figura B-8. Curvas de Consistencia obtenidas a partir de Modelos Reológicos.
Fluido AM-DMAPA, Prueba de Dispersión.**

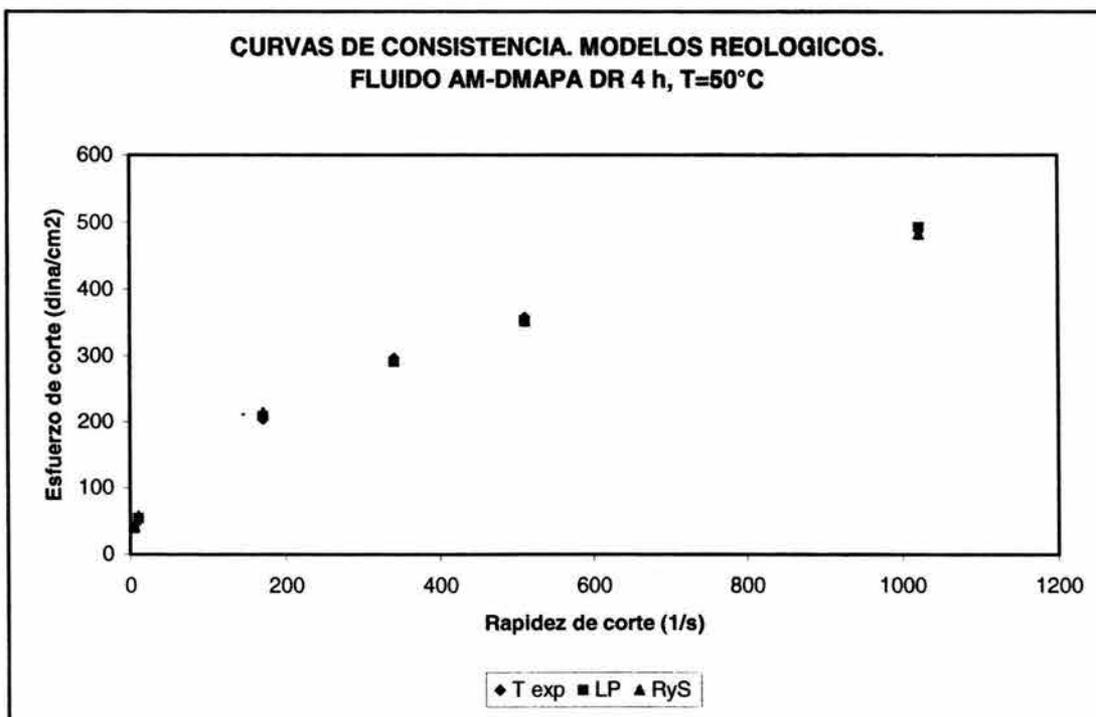
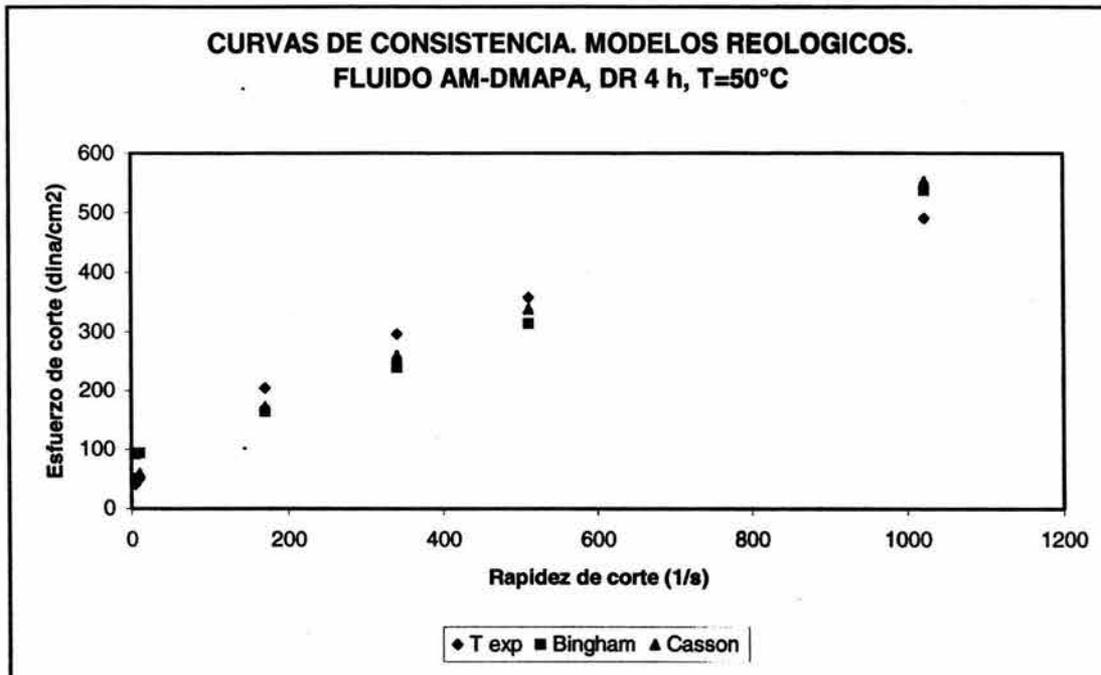


Figura B-9. Curvas de Consistencia obtenidas a partir de Modelos Reológicos. Fluido AM-DMAPA, después de Rolar 18 hr.

