UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo de un nanofluido de fractura con doble propósito: Aumento en la movilidad de crudos pesados y reducción del daño de formación

Maria Alejandra Giraldo Muñoz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2024

Desarrollo de un nanofluido de fractura con doble propósito: Aumento en la movilidad de crudos pesados y reducción del daño de formación

Maria Alejandra Giraldo Muñoz

Tesis de investigación es presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería – Ingeniería Química

Director (a):

Ingeniero Químico, Msc, PhD. Farid B. Cortés Correa

Codirector (a):

Ingeniero de Petróleos, Ph.D. Camilo Andrés Franco Ariza

Línea de Investigación:

Nanotecnología aplicada al mejoramiento de la movilidad de crudos pesados

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie Michael Polanyi

Universidad Nacional de Colombia

Facultad Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2024

A mi madre y mayor ejemplo de perseverancia, sacrificio y humildad. Esta tesis es un tributo a ti, gracias mamá por tu compañía y tu apoyo que son mi sostén día a día.

Agradecimientos

Doy gracias a Dios por permitirme cumplir esta meta, por llenarme de amor y darme una vida de muchas bendiciones.

Agradecimiento, admiración y respeto a mi director de tesis Farid B. Cortes y mi codirector Camilo A. Franco por el soporte, guía, confianza y paciencia.

Especial reconocimiento al proyecto sinergias de Ecopetrol y al grupo de investigación Fenómenos de superficie – Michael polanyi de la facultad de minas de la universidad nacional de Colombia.

A cada persona maravillosa que hace parte de mi vida y han contribuido con un granito de arena al desarrollo de este trabajo.

Resumen

En la actualidad, el uso de la nanotecnología aplicada a diferentes ramas de la industria global ha sido de gran efectividad, esto incluye a la industria del petróleo y gas que cada día enfrenta retos mayores para suplir la demanda energética mundial, volcando sus esfuerzos a la recuperación de crudo pesado y extrapesado, principalmente en países como Colombia en donde esta condición es característica de los fluidos producidos.

El presente estudio tiene como objetivo desarrollar y evaluar nanofluidos de fractura con doble propósito: aumento en la movilidad de crudos pesados y reducción del daño de formación. Se realizaron diferentes pruebas estáticas y dinámicas en condiciones de laboratorio, empleando un crudo de 11,6 grados API, caracterizando y modificando superficialmente dos nanopartículas de sílice fumárica de diferentes tamaños y nanopartículas de alúmina, y utilizando un fluido de fractura comercial. Se evaluaron las interacciones entre las nanopartículas y el crudo pesado y la superficie de núcleos sintéticos humectables al agua y al aceite; además de su comportamiento en presencia de aditivos críticos del fluido de fractura. La nanopartícula con mejor desempeño fue la sílice fumárica neutra de 7 nm a 1000 mg/L, la cual fue empleada para preparar un nanofluido de fractura a partir del fluido de fractura comercial y garantizar condiciones idénticas de comportamiento reológico, así como: cambio en la humectabilidad de medios porosos hacia el agua, mejoramiento de permeabilidades relativas, disminución de daño de formación y reducción de viscosidad del crudo pesado. Con base en estos resultados, el nanofluido de fractura fue seleccionado y utilizado en la primera aplicación de campo a nivel mundial de fracturamiento hidráulico y nanotecnología, obteniendo excelentes resultados de incremental de aceite, disminución de % BSW y reducción de viscosidad de crudos pesados, que han permitido llevar a cabo operaciones exitosas implementando la tecnología en campo.

Palabras clave: Nanofluido, fluido de fractura, comportamiento reológico, daño de formación, Movilidad.

Development and evaluation from laboratory to field trial of a dual-purpose fracturing nanofluid: Inhibition of associated formation damage and increasing heavy crude oil mobility

Abstract

The utilization of nanotechnology across various global industry sectors has proven remarkably efficacious. Notably, nanotechnology has emerged as a pivotal solution in the oil and gas industry, where the imperative to meet escalating global energy demands poses ever-greater challenges. This is particularly pronounced in regions such as Colombia, where heavy and extra-heavy crude oil production is characteristic and demands innovative approaches. This study endeavors to advance the development and assessment of fracturing nanofluids with a dual objective: enhancing the mobility of heavy crude oil while mitigating formation damage. Through a series of rigorous laboratory experiments encompassing static and dynamic assessments, employing an 11.6-degree API crude oil, two variants of fumaric silica nanoparticles, alumina nanoparticles, and a commercial fracturing fluid, this study scrutinized the interactions among nanoparticles, heavy crude oil, and synthetic cores exhibiting both water- and oil-wettable characteristics. Furthermore, the performance of these nanoparticle configurations in conjunction with critical fracturing fluid additives was meticulously evaluated. The optimal nanoparticle configuration emerged as the 7 nm neutral fumaric silica at a 1000 mg/L concentration. This nanoparticle was integrated into a fracturing nanofluid derived from the commercial fracturing fluid, ensuring uniform rheological behavior and inducing a shift in porous media wettability towards water. Consequently, notable improvements in relative permeabilities, formation damage reduction, and heavy oil viscosity attenuation were observed. Building upon these findings, nanofluid fracturing was deployed, which marked the inaugural field application of hydraulic fracturing integrated with nanotechnology. The outcomes were exceptional, manifesting in substantial increments in oil production, a significant reduction in BSW%, and viscosity mitigation in heavy crude oils. These successes catalyzed several subsequent operations worldwide, firmly establishing the efficacy of this technology in practical field applications.

Keywords: Nanofluid, fracture fluid, rheological behavior, formation damage, Mobility.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XIII**

Lista de tablas ..... **XVI**

Introducción **17**

Aspectos teóricos **22**
Fluido de fractura 22
i. Comportamiento reológico 23
Nanotecnología 25
i. Humectabilidad 26
ii. Viscosidad en crudos pesados 28
iii. Daño de formación 31

1. Investigación y evaluación experimental **35**
1.1 Materiales 35
1.2 Métodos 36
1.2.1 Caracterización de fluido del yacimiento 36
1.2.2 Modificación superficial y caracterización de nanopartículas 37
1.2.3 Diseño y evaluación del fluido de fractura 39
1.2.4 Evaluación de las Nanopartículas 41
1.2.5 Evaluación del Nanofluido de Fractura 42
1.3 Resultados y Análisis 46
1.3.1 Caracterización de fluido del yacimiento 46
1.3.2 Caracterización de nanopartículas 49
1.3.3 Evaluación del fluido de fractura 55
1.3.4 Evaluación de las Nanopartículas 59
1.3.5 Evaluación del Nanofluido de Fractura 69

2. Aplicación del Nanofluido de fractura en campos colombianos **81**
2.1 Materiales 81
2.2 Métodos 82
2.2.1 Operación de fracturamiento hidráulico 82
2.2.2 Evaluación de la tecnología en campo 84
2.3 Resultados y Análisis 84

2.3.1 Operación de fracturamiento hidráulico 84
2.3.2 Evaluación de la tecnología en campo 87

Conclusiones y Recomendaciones 91
Conclusiones 91
Recomendaciones 91

Publicaciones y congresos 92

Bibliografía 93

Lista de figuras

Pág.

Figura 1. Energías superficiales en un yacimiento. Adaptado de [70]. 27
Figura 1-1. Representación esquemática de la prueba de desplazamiento. (1) Soporte del núcleo, (2) Presión de poro, (3) Cilindro de desplazamiento, (4) Bomba de desplazamiento positivo (5) Multiplicador de presión (6) Manómetro, (7) Filtro y (8) Colector de muestras. 45
Figura 1-2. Distribución de tamaño de gota de agua en el crudo. 46
Figura 1-3. Análisis termogravimétrico del crudo 47
Figura 1-4. Comportamiento reológico del crudo pesado medido a presión y temperatura atmosférica.....47
Figura 1-5. Curvas SimDis para el crudo pesado a) fracción en peso de los compuestos presentes en el crudo en función del número de carbonos y b) fracción en peso de compuestos categorizados de acuerdo con su temperatura de ebullición. 49
Figura 1-6. Análisis de microscopía electrónica de transmisión TEM para las nanopartículas a) Al, b) Si07 y c) Si200. 50
Figura 1-7. Técnica de dispersión dinámica de luz aplicada a la distribución del tamaño de partículas de nanopartículas Si07, Si200 y Al.....50
Figura 1-8. Difracción de rayos X de las nanopartículas evaluadas **a)** Si07, **b)** Si200 **c)** Al 51
Figura 1-9. Espectro FTIR de las nanopartículas evaluadas **a)** Si07, Si07A, Si07B **b)** Si200, Si200A, Si200B **c)** Al, Al-A, Al-B 53
Figura 1-10. Potencial Zeta de las nanopartículas evaluadas dispersas en solución acuosa **a)** Si07, Si07A, Si07B **b)** Si200, Si200A, Si200B **c)** Al, Al-A, Al-B 54
Figura 1-11. Comportamiento reológico del gel lineal del fluido de fractura. Medido a temperatura y presión atmosférica.....57
Figura 1-12. Comportamiento reológico del fluido de fractura **a)** Armado **b)** Roto. Medido a 170 F y presión atmosférica.....58
Figura 1-13. Comportamiento reológico del fluido de fractura. Medido a 170 F, 5500 psi y tasas de corte de 0 a 100 s^{-1} en pasos de 25 s^{-1}. 59
Figura 1-14. Comportamiento reológico del crudo pesado en presencia y ausencia de nanopartículas. a) Si200, b) Al, c) Si07. Medido a 77 F y presión atmosférica.....60

Figura 1-15. Ángulo de contacto al agua de núcleos sintéticos humectables al aceite en contacto con dispersiones acuosas de nanopartículas durante 24 horas a 170 F 63
Figura 1-16. Curvas comparativas de comportamiento reológico del gel lineal antes y después de la adición de Z-Flow con y sin nanopartículas a) Si07 b) Si200 c) Al d) Np ácidas y e) Np básicas. Medido a 77 F y presión atmosférica. 65
Figura 1-17. Curvas de calibración del polímero goma guar en medio acuoso y nanopartículas de Si07 a 1000 mg/L. Medido por el método I a 77 F y presión atmosférica 67
Figura 1-18. Isoterma de adsorción del polímero goma guar en medio acuoso y nanopartículas Si07 a 1000 mg/L. Medido por el método I a 77 F y presión atmosférica 67
Figura 1-19. Comportamiento reológico del fluido de fractura base y el nanofluido de fractura. Medido a 170 F, 5500 psi y tasas de corte de 0 a 100 s^{-1} en pasos de 25 s^{-1}.... 70
Figura 1-20. Comportamiento reológico del fluido de fractura base y el nanofluido de fractura con disminución de rompedores. Medido a 170 F, 5500 psi y tasas de corte de 0 a 100 s^{-1} en pasos de 25 s^{-1}. 71
Figura 1-21. Curvas de imbibición espontánea a núcleos sintéticos de arena otawa medidas a 25°C y presión atmosférica para 4 sistemas: humectable al agua, al aceite y humectables al aceite en contacto, durante el proceso de ruptura de 16 horas a 170 F y 50 psi, con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado. 72
Figura 1-22. Registro fotográfico de sistemas humectables al aceite en contacto con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado, durante el proceso de ruptura de 16 horas a 170 F y 50 psi. 73
Figura 1-23. Curvas de permeabilidad relativa antes y después de la inyección de fluido de fractura original y nanofluido de fractura optimizado en medio poroso de propante. .. 75
Figura 1-24. Curvas de daño de formación calculado a diferentes saturaciones de agua del medio de propante en contacto con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado. 76
Figura 1-25. Curvas de permeabilidad relativa antes y después del contacto con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado en núcleos de formación. 77
Figura 1-26. Curvas de daño de formación calculado a diferentes saturaciones de agua del medio de propante en contacto con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado. 78
Figura 1-27. Porcenteje de reducción de viscosidad de crudo para los volúmenes porosos producidos en las pruebas dinámicas realizadas en núcleos de formación en contacto con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado. 79
Figura 2-1. Gráfico del inyección a formación de preflujo orgánico DIX y orgánico con Nanopartículas para acondicionamiento de la formación antes de la operación de fracturamiento hidráulico 86
Figura 2-2. Gráfico de fracturamiento hidráulico con nanofluido de fractura optimizado en el volumen de PAD de 180 bbl. 87

Figura 2-3. Comportamiento de viscosidad, % BSW y concentración de nanopartículas medidas en el tiempo la producción de crudo en pozo fracturado con nanofluido de fractura optimizado.....88
Figura 2-4. Comportamiento del % BSW y el incremental de aceite en el tiempo para dos pozos comparables con fracturamiento hidráulico realizado con nanofluido de fractura y fluido de fractura convencional 89

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1. Parámetros del modelo reológico de Cross evaluados para los datos experimentales del comportamiento reológico del crudo pesado. 48
Tabla 1-2. Gravedad específica, API y análisis SARA del crudo 48
Tabla 1-3. Caracterización fisicoquímica del agua de preparación de los tratamientos .. 49
Tabla 1-4. Valores de acidez total de las nanopartículas Si07, Si200 y Al con modificaciones superficiales 51
Tabla 1-5. Valores de punto isoeléctrico de las nanopartículas Si07, Si200 y Al con modificaciones superficiales 55
Tabla 1-6. Formulación y recomendaciones del fluido de fractura comercial 55
Tabla 1-7. Parámetros de verificación del fluido de fractura 56
Tabla 1-8. Parámetros del modelo reológico de Cross evaluados para los datos experimentales del comportamiento reológico del gel lineal del fluido de fractura. 57
Tabla 1-9. Parámetros del modelo reológico de Cross evaluados para los datos experimentales del comportamiento reológico del fluido de fractura armado y roto. 58
Tabla 1-10. Parámetros del modelo reológico cruzado evaluados para datos experimentales de una interacción entre nanopartículas y crudo pesado. 61
Tabla 1-11. Parámetros del modelo reológico de Cross evaluados para los datos experimentales del comportamiento reológico del gel lineal antes y después de la adición de Z-Flow con y sin nanopartículas. 66
Tabla 1-12. Parámetros del modelo SLE de la isoterma de adsorción del polímero goma guar en medio acuoso y nanopartículas Si07 a 1000 mg/L. 69
Tabla 1-13. Valores comparativos entre la viscosidad del fluido de fractura base y el nanofluido de fractura para el primer esfuerzo. 69
Tabla 1-14. Condiciones de presión, temperatura, caudal y fluidos de inyección de pruebas de desplazamiento positivo. 74
Tabla 1-15. Características de medios porosos de propante utilizados en pruebas de desplazamiento positivo para FF original y NanoFF optimizado. 74
Tabla 1-16. Características de medios porosos de núcleos de formación utilizados en pruebas de desplazamiento positivo para FF original y NanoFF optimizado. 77

Introducción

Para el año 2030, se prevé que el 84% de la demanda energética global será satisfecha por la industria petrolera y del gas [1]. Sin embargo, las reservas de crudo están en declive, lo que subraya la urgencia de incrementar su explotación de manera efectiva Esta necesidad se ve acentuada por la continua explotación de recursos convencionales, como el crudo liviano, que representan solo el 30% del total de reservas y están en disminución, lo que obliga a dirigir mayor atención hacia el restante 70%, compuesto por crudos pesados y extrapesados [2, 3]. Uno de los principales desafíos asociados a la producción de estos crudos es su alta viscosidad, lo que dificulta su flujo en el yacimiento [4-6]. Además, la movilidad en estos yacimientos se ve comprometida por cambios en la humectabilidad del medio poroso, que tiende a preferir la fase oleosa en lugar de la acuosa, complicando aún más el flujo de hidrocarburos [7]. Por tanto, es crucial que las operaciones destinadas a enfrentar estos desafíos sean altamente efectivas en todas las etapas de la vida útil del yacimiento [8]. Conforme a ello, diferentes técnicas han sido desarrolladas en yacimientos de crudo pesado, aumentando su rentabilidad y productividad y disminuyendo el aceite residual; algunos de ellos incluyen métodos de termólisis [9], acuatermólisis [10], inyección de vapor [11], combustión in situ [12], reducción de viscosidad a través de varios solventes [13], estimulación de vapor cíclica (CSS) [14], drenaje gravitacional asistido con vapor (SAGD) [15], etc.

En este contexto específico, se abordan dos técnicas de estimulación que han demostrado excelentes resultados en campos de crudo pesado en términos de incremento de la producción de petróleo [16, 17]. La primera es el fracturamiento hidráulico, uno de los métodos de estimulación más utilizados en el mundo [16], y la segunda es la estimulación de reservorios mediante nanotecnología, una alternativa innovadora y prometedora en la industria petrolera y del gas [18].

El fracturamiento hidráulico, como técnica de estimulación, se emplea en pozos con baja o media permeabilidad que no generan tasas de producción rentables por sí solos [19, 20].

Esta operación busca aumentar la producción del pozo y las reservas recuperables de hidrocarburos al fracturar la formación objetivo mediante la inyección de un fluido de fractura a alta presión, seguido de un medio propante para mantener la fractura abierta y mejorar la conductividad del pozo [21]. Sin embargo, la etapa de flujo de retorno posterior al fracturamiento solo recupera entre el 15% y el 30% del fluido de fractura utilizado [22-24], lo que puede causar diversos daños en la formación y reducir los beneficios potenciales de la operación [25-28]. A lo largo de los años, varios autores han estudiado la importancia de las características del fluido de fractura, ya que éste debe ser compatible con el medio poroso y los fluidos propios del yacimiento [29-31], evitando la formación de emulsiones [32], bloqueo del flujo de fluidos por bancos de agua [21], reacciones desfavorables con el medio poroso e hinchamiento de arcillas [33]. En la búsqueda de FF que mejoren las operaciones, autores como Paktinat et al.[34] estudiaron el uso de microemulsiones en yacimientos de gas, encontrando que este tipo de sistemas mejoran el leakoff y contribuyen al incremento de la producción dada su influencia sobre el aumento de la permeabilidad relativa al gas en las áreas circundantes a la fractura. Dos Santos et al.[35, 36] emplearon los FF con modificadores de permeabilidad relativa (RPMs) observando control del flujo de agua en áreas con alta saturación, esta mezcla es conocida como fracturamiento hidráulico con control de agua CWF y se encontró que con este tipo de fluidos, se alcanzaban cortes de agua del 20% en campos donde normalmente el corte era del 50% al 90%. Precisamente, este tipo de fluidos ha ido implementado por Castaño et al.[37], quienes combinaron el fluido de fractura con inhibidores de escamas inorgánicas y RPMs en un campo colombiano conocido por su alta capacidad incrustante: San francisco, logrando un aumento en la producción en un rango de 1.7 a 9.2 veces. Con este mismo enfoque, para el campo San Francisco Leal et al.[38] implementaron una combinación de FF base agua y base aceite con la cual lograron incrementar las reservas en aproximadamente 80 000 barriles.

En términos generales, las operaciones de fracturamiento hidráulico en yacimientos de crudo pesado buscan mejorar el flujo de fluidos en el medio poroso, a pesar de ser, en muchos casos, yacimientos de alta permeabilidad. Bahamón et al.[16] demostraron la importancia de esta aplicación en yacimientos de crudo pesado y extrapesado, obteniendo un incremento de hasta 250 barriles de petróleo por día (BOPD) por pozo estimulado, en más de 40 pozos intervenidos en el territorio colombiano; en los cuales también se observó

una reducción de más del 60% en el corte de agua (BSW). Esta operación se enfocó en enfrentar diferentes daños de formación identificados como: daño inducido, escamas orgánicas e inorgánicas, daño de permeabilidad relativa, emulsiones, migración de finos e hinchamiento de arcillas.

Por otra parte, la nanotecnología ha sido implementada en la industria del petróleo y el gas, para mejorar diferentes procesos y resolver ciertos problemas de manera más eficiente en comparación con otra tecnologías [39]. Todo esto, se logra debido a las características únicas de los nanomateriales tales como su relación de alta área superficial/volumen, bajo tamaño y principalmente la posibilidad de ajustar sus características de acuerdo con los requerimientos técnicos y operacionales de cada campo y problema a tratar [40]. El uso de nanopartículas ha sido implementado para reducir la viscosidad de crudos pesados, tal es el caso de Taborda et al.[41] quien estudió el efecto de las nanopartículas/nanofluidos sobre la reología de crudos pesados. Estos últimos encontraron reducciones de viscosidad por encima del 90% comparando un sistema con y sin nanopartículas a condiciones de yacimiento a nivel de laboratorio [41]. En este trabajo, los autores también demostraron la capacidad que poseen las nanopartículas de incrementar el recobro a través de pruebas dinámicas en núcleos (coreflooding), obteniendo un 16% más de capacidad de producción de petróleo. Este tipo de aplicaciones de nanotecnología también ha sido probado en campo por Zabala et al.[17] quien expone el uso de nanofluidos para mejorar la tasa de movilidad a nivel matricial en campos de crudo pesado, encontrando incrementos de más de 280 BOPD con un radio de penetración de sólo 3 ft, además de obtener reducción del 11% en BSW, 73% de reducción en el daño tipo skin y reducciones de viscosidad del crudo de hasta el 47%, confirmando así la habilidad de los nanofluidos para mejorar las condiciones del flujo de fluidos en el yacimiento. Otro de los factores determinantes en la movilidad del crudo en el medio poroso es la humectabilidad de la roca [42], y varios autores que han desarrollado estudios sobre nanopartículas hablan de cambios y mejoras de esta propiedad, es así como Giraldo et al.[43] desarrollaron estudios sobre el uso de nanopartículas de alúmina que permiten alterar la humectabilidad preferencial del medio poroso por el aceite a una gran afinidad por la fase acuosa. Similarmente, Franco et al.[44] lograron cambiar la humectabilidad de fase oleosa a acuosa en núcleos de formación usando nanopartículas de sílice impregnadas con níquel. Betancur et al.[45], utilizaron el mismo tipo de nanopartículas con modificaciones superficiales obteniendo un incremento en el factor de recobro a partir de

una superficie porosa más humectable al agua. Zhang et al.[46] también demostraron significativas mejoras en la humectabilidad del medio poroso en yacimientos de crudo pesado a través de uso de nanofluidos, logrando recobros del 55% y 50% de crudo comparado con solo el 2% y el 17% del recobro obtenido sin nanofluidos.

El uso combinado de la nanotecnología y el fracturamiento hidráulico ha sido reportado en varios estudios, incluyendo Huang et al.[26, 29] quien estudio el comportamiento de fluidos viscoelástico surfactantes (VES) con el objetivo de mejorar las altas tasas de pérdida de fluido que presentan por lo general los fluidos VES. Para disminuir el contenido de polímero en los fluidos de fractura, Lafitte et al.[47] implementaron nano-cossslinkers de 15 nanómetros que permitieron disminuir la cantidad de croslinker con un factor de 20 veces y polímero un 10%. Con este mismo propósito, Lian et al.[48] encontraron una reducción en el uso del polímero por encima del 48%, y además lograron un fluido con alta resistencia a la temperatura (350 °C - 400 °C). La adición de nanopartículas al fluido de fractura se ha implementado principalmente para mejorar las condiciones del fluido a partir de la reducción del contenido de aditivos, es el caso también de Guzmán et al.[49]. Quienes encontraron que la adición de nanopartículas permitía una reducción del 33% del uso de metanol contenido en un FF comercial usado para estimular formaciones con altamente sensibles a la presencia de agua; ellos además notaron una reducción en el daño de formación asociado a este tipo de fluidos [49].

Es así como el presente trabajo investigativo tiene como objetivo evaluar el efecto de nanopartículas de diferentes naturalezas químicas en los fluidos de fractura, buscando aumentar la movilidad del crudo pesado en el medio poroso mediante dos mecanismos: la reducción de la viscosidad del crudo y el cambio de humectabilidad en la superficie de la roca, todo esto de la mano de una reducción del daño de formación. Este enfoque abre la posibilidad de utilizar el fluido de fractura no solo como medio de fracturamiento, sino también como un vehículo para transportar otros elementos. Se evaluarán y caracterizarán diferentes tipos de nanopartículas en un fluido de fractura comercial, denominado NF, mediante pruebas estáticas y dinámicas en laboratorio, seguido de su implementación en campos colombianos de crudo pesado.

El desarrollo de la investigación consta de dos capítulos, el primero acerca de la evaluación estática y dinámica del nanofluido de fractura y el segundo que contiene la aplicación de

la tecnología desarrollada en campos colombianos de crudo pesado, las respectivas conclusiones y recomendaciones para posibles trabajos futuros.

Aspectos teóricos

A lo largo del siguiente trabajo investigativo se mencionan diferentes temas de interés, los cuales son aclarados en este apartado con el fin de generar una mayor comprensión.

Fluido de fractura

Son fluidos diseñados para fracturar la formación y llevar el agente sostén o apuntalante, comúnmente llamado propante, hasta el fondo de la fractura generada con el fin de aumentar la permeabilidad de la formación al crear un canal con mayor conductividad [50]. Los fluidos de fracturamiento se clasifican generalmente en fluidos base agua, base aceite, base alcohol, de emulsión, base espuma y fluidos de fractura energizados.

En general, los fluidos de fracturamiento deben cumplir características básicas, entre las cuales se encuentran [33, 51]:

- Compatibilidad con los constituyentes de la formación y los fluidos del yacimiento.
- Capacidad de transporte del propante desde el pozo a la punta de la fractura.
- Ambientalmente amigables, la composición del fluido debe acogerse a la reglamentación ambiental.
- Ser lo suficientemente viscoso para crear una fractura de las dimensiones deseadas.
- Maximizar la distancia de desplazamiento del fluido para extender la longitud de la fractura.
- El fluido debe romper de modo que pueda fluir hacia atrás y permitir la limpieza de la fractura al terminar la operación.
- Se debe generar el mínimo daño a la permeabilidad de la formación.

- Tener un bajo coeficiente de pérdidas.
- Tener bajo costo

i. Comportamiento reológico

El termino reología fue acuñado por el profesor Bingham como el estudio de la deformación y flujo de la materia y a lo largo de los años ha sido estudiada y ampliada en diversos campos de la ciencia. Dicha rama caracteriza la materia de acuerdo a su elasticidad, plasticidad y viscosidad [52]. Sin embargo, antes de introducir el termino viscosidad del cual se hablará a lo largo del presente trabajo, es necesario definir el concepto de flujo, que en términos generales es la condición en la que los elementos del líquido se deforman y los puntos adyacentes en el líquido se mueven uno con respecto al otro. En este sentido, todo flujo tiene una resistencia a fluir que depende de sus propiedades y características y es dicha resistencia lo que se conoce como viscosidad, a modo de ejemplo, para una velocidad dada, la fuerza resultante aumenta cuando se aumenta la viscosidad, mientras que para una fuerza dada, la velocidad se reduce cuando se aumenta la viscosidad [53].

La viscosidad de los fluidos utilizados en el fracturamiento hidráulico es la propiedad más importante en estas operaciones, ya que juega un papel crucial al ser la encargada de generar el ancho de fractura dependiendo del tipo y permeabilidad del yacimiento, además de soportar el apuntalante desde superficie hasta su llegada a la cara de formación, generando una presión neta deseada para controlar el crecimiento en altura y proporcionar un control de pérdida de fluido [54].

Existen 3 teorías principales de viscosidad: La teoría molecular, la teoría por procesos de velocidad y la teoría de difusión. Brevemente, la teoría molecular expone la viscosidad como la distribución de las moléculas más cercanas que rodean a una molécula dada y el potencial intermolecular entre este par de moléculas, dando explicación a la resistencia o deformación sufrida en un fluido debida principalmente a la fuerza intermolecular de las capas que lo conforman [55]. La teoría por procesos de velocidad permite definir la viscosidad mediante la premisa de una barrera de potencial que tiene que superar la molécula para poder fluir, es decir, para pasar a un sitio desocupado, una molécula pasa a través de un cuello de botella de energía potencial que se reduce cuando se impone la fuerza de corte [56]. Finalmente, se presenta la teoría de difusión en la que se sugiere que, bajo la aplicación de una fuerza de corte externa, la auto difusión de las moléculas aumenta

en la dirección del campo de corte y, naturalmente, el desplazamiento de una molécula disminuye en la dirección opuesta al corte [57]. Bajo estas teorías se puede entender más fácilmente el comportamiento de los fluidos de fractura, en los cuales la viscosidad reacciona a esfuerzos y velocidades de corte que permiten simular las condiciones de transporte a las que se ven expuestos desde superficie hasta la cara del pozo.

Los fluidos pueden ser clasificados según sus comportamientos reológicos en varios tipos: newtoniano, pseudoplástico, cizallamiento, tixotrópico y viscoelástico [58]. El fluido de fractura utilizado en el presente estudio es un fluido polimérico reticulado a base de metaborato, el cual presenta un comportamiento reológico de flujo no newtoniano con características pseudoplásticas, es decir, a medida que se incrementa la tasa de corte la viscosidad se disminuye con un comportamiento en el que el esfuerzo no es una función lineal de la tasa. Uno de los modelos empíricos más simples que permiten describir este comportamiento de la viscosidad (μ) versus la velocidad de corte (γ) es la expresión de la ley de potencia [59] donde K y n son constantes determinadas por las gráficas del comportamiento reológico de cada fluido, cabe especificar que para los fluidos de tipo pseudoplástico el valor de n suele ser menor a 1

$$\mu = K\gamma^{n-1} \tag{1}$$

Por lo general la norma API-RP 39 es utilizada para realizar las mediciones del comportamiento reológico en fluidos de fractura [60], consta de 6 capítulos en los que se evidencian las propiedades que debe cumplir el fluido, los procedimientos estandarizados a nivel de laboratorio y campo y el cálculo de las propiedades viscosas. En resumen, todas las variables asociadas a la preparación del fluido deben estar sujetas y corrida tras corrida deben permanecer sin cambios, la temperatura de prueba se debe alcanzar en mínimo 20 minutos y permanecer constante, las rampas de esfuerzo deben realizarse de la forma más ágil posible y siguiendo el programa con pasos de 75seg^{-1}, 50 seg^{-1}, 25 seg^{-1},50seg^{-1}, 75 seg^{-1} y 100 seg^{-1} registrando el cambio de viscosidad en el tiempo de acuerdo con los requerimientos que exija la formación a fracturar.

Nanotecnología

En los últimos años la nanotecnología se ha convertido en una herramienta útil e innovadora en los campos de la física, la química, la medicina y la ingeniería. Siendo una gran promesa que ha generado diversos cambios a nivel tecnológico con avances en una amplia gama de aplicaciones [61]. El interés en esta ciencia se remonta hacia el año 1996 donde varios investigadores respaldados por el centro mundial de evaluación de tecnologías (WTEC) y la fundación nacional de ciencias, apuntaron al estudio de las propiedades físicas y químicas de partículas de menos de 100 nanómetros, permitiendo así categorizar la nanotecnología como el estudio de las estructuras que tienen dimensiones del orden de una billonésima parte de un metro. En estos estudios se descubrió que los comportamientos físicos y químicos de muchos de los materiales evaluados variaban de acuerdo al tamaño que pudieran llegar a tener [62]. Dicha dependencia de los materiales con el tamaño de partícula permite diseñar propiedades únicas y concisas de acuerdo con el objetivo de estudio a evaluar, dando así un enorme potencial que contribuye a avances significativos en una amplia y diversa gama de tecnologías.

La nanotecnología abarca dos enfoques principales para obtener los nanomateriales, conocidos como “topdown” y “bottom-up”, la síntesis tipo “topdown” parte de estructuras grandes que se reducen al tamaño de nanoescala mientras se mantienen sus propiedades originales sin control a nivel atómico. El enfoque “bottom-up” conocido como nanotecnología molecular o fabricación molecular parte de materiales diseñados a partir de átomos o moléculas y es cada vez más prometedor para los avances en materiales y fabricación [63]. Las partículas obtenidas son de naturaleza ultrafina, generalmente más grandes que un grupo de átomos, pero más pequeñas que las micropartículas ordinarias y, por lo tanto, poseen un área superficial específica muy alta que emplean para una enorme cantidad de interacciones según su diseño [64].

Esta ciencia ha sido ampliamente utilizada en industrias de materiales y fabricación de productos electrónicos, biomédicos, farmacéuticos, aeroespaciales, fotográficos y también en la industria energética, mostrando una amplia capacidad de introducir cambios revolucionarios y resultados satisfactorios [65, 66]. La industria energética basada principalmente en la producción de petróleo y gas necesita tecnologías innovadoras y cada

vez más verdes que sean a su vez económicamente sostenibles, es de esta forma que la nanotecnología emerge como alternativa y ha sido empleada en aplicaciones como nanosensores para medir las condiciones específicas del yacimiento, nanofluidos y nanocatalizadores que han demostrado mejorar la productividad y los procesos de refinería, nanomembranas para una separación más efectiva del crudo, agua y gas mejorando de forma sustancial la purificación del petróleo y la limpieza de las aguas residuales en la industria [67]. A continuación, se darán a conocer tres conceptos importantes desde la perspectiva de la industria del petróleo y el gas y cómo con el uso de la nanotecnología se han presentado avances significativos y mejoras en cada uno.

i. Humectabilidad

La humectabilidad de las superficies minerales por el agua y el aceite se describe mediante modelos de fuerzas superficiales que se vuelven importantes cuando dos superficies se acercan entre sí. Los componentes de la fuerza son de carácter electrostáticos, de van der Waals y estructurales [68]. En ingeniería de yacimientos se puede definir como la tendencia de un fluido a adherirse sobre la superficie de la roca, en presencia de otros fluidos inmiscibles que no se adhieren, éstos se pueden nombrar fase humectante y fase no humectante respectivamente. La tendencia humectable de la roca controla la distribución y la movilidad de los fluidos presentes en el yacimiento, y ha sido una propiedad reconocida como un factor importante en la distribución microscópica y la saturación residual de los mismos, con influencia en la presión capilar y las curvas de permeabilidad relativa [69, 70].

En la Figura 1 se presentan las tensiones interfaciales en el equilibrio, relacionadas por la ecuación de Young-Dupré, la cual se obtiene al considerar un equilibrio horizontal de tensiones en el punto de contacto de las tres fases. Por convención, el ángulo de contacto es siempre medido a través de la fase más densa [71].

$$\sigma_{ws} + \sigma_{wo} Cos\theta = \sigma_{os} \quad (2)$$

$$\sigma_{os} - \sigma_{ws} = \sigma_{wo} Cos\theta \quad (3)$$

Donde σ_{ws} es la tensión interfacial agua-sólido, σ_{os} la tensión interfacial aceite-sólido, σ_{wo} la tensión interfacial agua-aceite y θ el ángulo de contacto medido a través del agua.

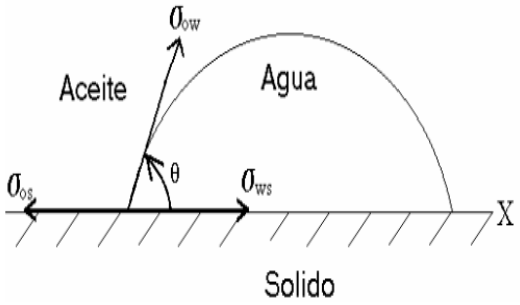


Figura 1. Energías superficiales en un yacimiento. Adaptado de [70].

En literatura se pueden identificar varios tipos de humectabilidad, dentro de los cuales se encuentran: humectabilidad por agua o por aceite, donde el fluido humectante ocupa completamente los poros pequeños y entra en contacto con la mayor parte de la superficie mineral expuesta. El fluido no humectante ocupa el centro de los poros grandes. También se encuentra la humectabilidad neutra o intermedia, que es aquella en la que todas las porciones de la superficie de la roca presentan igual preferencia a ser humectadas por agua o por aceite. Por otra parte, la humectabilidad fraccional es el caso en el cual ciertas porciones de la superficie mineral son humectadas por agua y otras son humectadas por aceite. Puede ocurrir cuando una roca está compuesta de varios minerales con diferentes propiedades químicas superficiales. Finalmente, se encuentra la humectabilidad mixta que es un caso particular de la humectabilidad fraccional en la cual los poros más pequeños son humectados por agua y los poros más grandes son humectados por aceite [69], [72].

El uso de la nanotecnología ha sido foco en investigaciones que buscan alterar las condiciones de humectabilidad en los medios porosos de yacimientos que por diferentes causas llegan a tener mayor afinidad al aceite, impidiendo una producción óptima del crudo, es el caso de Giraldo et al.[43] quienes estudiaron la alteración de la humectabilidad mediante el uso de nanofluidos a base de alúmina para núcleos de areniscas con humectabilidad inducida al aceite, encontrando que con sólo una concentración de 100 mg/L de nanopartículas, se obtenía el mayor cambio de humectabilidad a la fase acuosa. Las nanopartículas de sílice han sido también empleadas en este campo por diversos autores que ratifican y demuestran la existencia de alteraciones de las superficies humectables al aceite por superficies humectables al agua. Maghzi et al.[73] realizaron

estudios acerca de la alteración de la humectabilidad causada por nanoparticulas de sílice en la inyección de agua para un sistema de crudo pesado en un arreglo de cinco puntos, encontrando una mejora en la eficiencia de barrido del 8.7% y además un aumento en el factor de recobro del 26% con una tendencia claramente más humectable al agua luego de mediciones de gota sésil. Un estudio muy interesante sobre la alteración de humectabilidad de rocas de carbonato de yacimientos con humectabilidad al aceite o mixta, lo presentan Moghaddam et al.[74] tras realizar un desarrollo comparativo de los cambios de humectabilidad presentados en la superficie de dichas rocas en presencia de nanofluidos a base de dióxido de circonio, carbonato de calcio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, óxido de magnesio, oxido de aluminio, oxido de cerio y nanotubos de carbono confirmando el papel activo de las nanopartículas de carbonato de calcio y de dióxido de silicio en la mejora de recuperación de petróleo evidenciando que la presión de desunión de la capa de nanopartículas cerca del punto de contacto puede ser lo suficientemente alta como para eliminar el petróleo de la superficie. En general, diversos autores exponen la capacidad de alteración de humectabilidad de fase oleosa a acuosa en medios porosos, tras el contacto y adsorción de nanopartículas de óxido de silicio en las superficies [75-78]

ii. Viscosidad en crudos pesados

La mayor parte de los recursos a nivel mundial corresponden a crudos pesados y extra pesados, lo que implica que, tras el paulatino agotamiento de los recursos convencionales, la economía se vea cada vez más interesada en la explotación de este capital [79]. Las características principales de los crudos pesados y extrapesados son la viscosidad y los altos porcentajes de asfaltenos conocidos como la fracción más pesada del crudo, la gravedad especifica o más evidentemente el rango de escala API evidencian estas propiedades con valores que oscilan desde 10 a 22,3 para los crudos pesados y desde 0,0 a 9,9 en los crudos extrapesados, en concordancia, los valores de viscosidad que pueden alcanzar 1´000.000 Cp lo que implica que su fluidez sea prácticamente nula [80]. El ambiente de depositación de los crudos pesados y extrapesados, teniendo en cuenta que existen varios sedimentos que carecen de roca sello, afirma la teoría de la biodegradación de crudos livianos e intermedios a cargo de microorganismos que lo transforman en crudo pesado, asociada a esta biodegradación se produce la oxidación del petróleo, reduciendo

el GOR e incrementando la densidad, la acidez, la viscosidad, el contenido de azufre y de otros metales [81]. Las características anteriormente mencionadas, generan que las condiciones de producción y refinación sean muy complejas, lo que a su vez aumenta el costo de cada operación y pone en riesgo la facilidad de obtención cuando los precios del crudo tienden a la baja [82].

Los retos asociados a la extracción de estos recursos promueven inversión en nuevas tecnologías e infraestructura por parte de las compañías, todas ellas enfocadas a reducir la viscosidad ya sea por métodos de recuperación térmica o no térmica. En los métodos asistidos térmicamente, el crudo, las cercanías de cara de pozo e incluso las tuberías por las que debe pasar el fluido hasta llegar a las plantas de refinación deben ser calentadas [83, 84]. Existen diversas tecnologías que se han desarrollado alrededor de ésta técnica encontrando como principal ventaja los altos porcentajes de crudo extraído, sin embargo, los costos asociados son considerablemente altos, algunas de las más famosas son la estimulación cíclica por inyección de vapor (CSS) con factores de recobro de hasta el 30%, el desplazamiento con vapor de agua que permite un factor del 40%, el método de drenaje gravitacional asistido por vapor (SAGD) el cual puede utilizar inyección de vapor, vapor cíclico o inyección de solventes obteniendo recobros entre el 50% y el 70% dependiendo de las condiciones estratigráficas de la formación, la técnica de combustión in situ que permite craquear el crudo a través de la quema de parte del petróleo generando la separación de las moléculas más pequeñas del crudo y dejando las cadenas más pesadas atrás [85]. Por otra parte, están los métodos de producción en frío los cuales radican su importancia en los bajos costos que a su vez sacrifican el factor de recobro con valores entre el 6% y el 12% [86, 87]. Entre los más empleados, se encuentra la inyección de diluyentes como Nafta, que permiten facilitar la fluidez y por tanto la producción a partir de sistemas de levantamiento mecánico o bombas electrosumergibles (ESP) y sistemas de bombeo de cavidad progresiva (PCP), técnicas de producción de crudo con arena (CHOPS) a partir de la creación de agujeros de gusano dentro del yacimiento producto de la desestabilización de la formación tras la despresurización del gas asociado al crudo, métodos de recuperación mejorada (EOR) en frío como la inyección de agua, polímeros, surfactantes o combinaciones de ellos [88, 89], sin embargo, la eficiencia de barrido de todos estos sistemas disminuye considerablemente al enfrentarse a viscosidades cada vez mayores, presentando problemas de interdigitación por la diferencia de viscosidades y factor de movilidad dejando en el yacimiento cantidades considerables de crudo [90].

Finalmente, la técnica de extracción de petróleo asistida con vapor (VAPEX) hace parte de los mecanismos de producción en frío que aprovecha la temperatura del mismo yacimiento con el fin de generar reacciones químicas tras la inyección de solventes miscibles que reducen la viscosidad [91].

Numerosas investigaciones basadas en el estudio de nanopartículas y nanofluidos para la reducción de viscosidad en crudos pesados y extrapesados demuestran efectividad y abren paso a una gran alternativa de optimización de producción [92-95]. Es el caso de autores como Shokrlu et al.[96], quienes estudiaron los mecanismos de reducción de viscosidad en crudos pesados al agregar micro y nanopartículas metálicas a diferentes concentraciones y temperaturas, encontrando que en todos los casos las partículas disminuyen los valores de viscosidad e incrementan la eficiencia de los escenarios evaluados. Del mismo modo, autores como Li et al.[97] utilizaron nanocatalizadores de níquel para comprobar su efecto en los cambios de viscosidad de crudo extrapesado mediante la aplicación termólisis acuática, encontrando reducciones en el peso molecular, la cantidad de azufre y principalmente el contenido de resinas y asfaltenos, permitiendo por ende una reducción en la viscosidad del crudo del 98%. Nanopartículas de sílice funcionalizadas con nanocristales de níquel fueron a su vez empleadas por Montes et al.[98] en procesos de descomposición catalítica de las fracciones pesadas del crudo utilizando cavitación por ultrasonido, en dicho estudio, se obtiene reducción de la cantidad de asfaltenos y a su vez de la viscosidad. En el estudio presentado por Taborda et al.[99] se evidencian nuevamente las nanopartículas de sílice como las encargadas de la reducción de viscosidad de crudos pesados en hasta un 52%, además, éste mismo autor en uno de los estudios más interesantes acerca de la reducción de viscosidad en crudos pesados, demuestra que las nanopartículas de sílice pueden mejorar los procesos ya existentes de inyección de solventes como la nafta utilizado actualmente en la industria, afirmando reducciones del 50% en el consumo de nafta [94]. Bajo el escenario expuesto, se puede afirmar que el uso de la nanotecnología en la reducción de viscosidad en crudos pesados y extrapesados es una alternativa prometedora que puede generar y mejorar las operaciones de la industria del petróleo y gas.

iii. Daño de formación

El daño de formación en su significado más simple, es una restricción de la capacidad natural del flujo en pozos productores o inyectores, ya sea por una disminución de la permeabilidad y/o porosidad de la roca o por alguna obstrucción en las facilidades de producción, las cuales se ven reflejadas en pérdidas parciales o totales del flujo [100].

Los mecanismos de daño a la formación se pueden definir partiendo de la expresión de la ecuación de Darcy para flujo radial:

$$q = -\frac{kA}{\mu}\frac{\partial P}{\partial r} = \frac{0.0070kh\,(P_o - P_{wf})}{\mu B_o\left(ln\frac{r_e}{r_w} + S\right)} \tag{4}$$

Donde

q : Caudal (bbl/día)

k: Permeabilidad intrínseca del medio poroso (mD)

A: Área de flujo (pie^2)

μ: Viscosidad (cP)

B_o: Factor volumétrico del petróleo (adimensional)

∂P: $(P_O - P_{wf})$: Diferencia entre presión del yacimiento y presión de fondo fluyente (psi)

∂r: $ln\left({}^{r_e}/_{r_w}\right)$: Relación entre radio de drenaje del pozo y radio del pozo (pies)

S: Factor de daño (adimensional)

Con la expresión anterior se puede evidenciar que la disminución de productividad o inyectividad de un pozo radica en la variación de las propiedades mencionadas, ya sea por un sistema mecánico o de levantamiento ineficiente que causaría una alta presión de fondo fluyente, por baja permeabilidad del yacimiento o por restricciones alrededor del pozo debido a daños o pseudodaños [101].

Las causas de los diferentes daños de formación varían y dependen de las condiciones a las cuales haya estado sometido el pozo. Los daños más comunes se atribuyen a la producción de fluidos que generan cambios termodinámicos alterando la estabilidad química y física del medio poroso, ya sea por precipitación inorgánica, orgánica, fenómenos interfaciales, bloqueo por emulsiones, bloqueo por agua, cambio de

humectabilidad, migración de finos, arcillas hinchables, o bien sea por daño inducido en operaciones típicas como perforación, cementación, completamiento, empaquetamiento de arena, producción, estimulación o inyección para el mejoramiento del recobro de petróleo, ya que en dichas operación hay intrusión de fluidos ajenos a la formación que generan obstrucción por partículas arrastradas como sólidos o polímeros, cambio de humectabilidad debido a fluidos de perforación base aceite, reacciones acidas, subproductos ácidos, precipitación de hierro, formación de sludge catalizado por la presencia de hierro, bacterias, bloqueo por agua o incompatibilidades con el fluido de perforación, parafina en tubulares y líneas de flujo, parafinas en formación, depositación de asfaltenos [102, 103].

La prevención, evaluación, control y remoción de los daños de formación en un yacimiento han sido tema crucial de investigación a lo largo de los años, en este sentido se utilizan diversas técnicas de remediación dependiendo de la condición o tipo de daño. Se suele utilizar empaques de arena, ajustar los límites de tasa de producción, consolidación plástica, lavados y remojos con solventes aromáticos, solventes mutuales, tratamientos ácidos retardados y fuertes, fracturamiento hidráulico si el daño es profundo, limpiezas con espuma o jetting, recañoneo, tratamiento de pequeñas fracturas o perforación tipo sidetrack, inyección de controladores de arcillas, uso de alcoholes y surfactantes, inyección de gas, control de caídas de presión y represurización del yacimiento, raspado y cortes de tubería, uso de inhibidores, tratamientos con hipoclorito de sodio, remoción mecánica, lavados con salmuera, entre otros [104].

Con el fin de remediar diversos daños de formación, también se ha implementado el uso de la nanotecnología como fuente potencial para introducir cambios revolucionarios en la industria del petróleo y gas, dado que se pueden ajustar las características de las partículas para cumplir con requisitos ambientales, operativos y técnicos[105], tal es el caso de autores como Betancur et al.[45, 106] quienes realizan un estudio sobre la importancia del tamaño y la acidez de la superficie de nanopartículas de sílice en la inhibición del daño de formación causado por precipitación y depositación de asfaltenos, encontrando una relación directa entre la capacidad adsortiva de las nanopartículas y el porcentaje de inhibición de agregación de asfaltenos, además que dicha capacidad adsortiva aumentaba

a medida que aumentaba la acidez superficial de las partículas. El daño de formación causado por la precipitación y depositación de asfaltenos ya sea en las cercanías de cara de pozo o en la tubería, también fue un tema estudiado por López et al.[107] quienes utilizaron nanocompuestos amigables con el medio ambiente a partir de sílice y Cardanol encontrando que dicha sinergia conduce a una superficie heterogénea con varios grupos funcionales que promueven la adsorción de asfaltenos y reducen el tamaño de agregado de estos últimos en hasta un 58.5%. La migración de finos ha sido tema de investigación en el área de nanotecnología, con autores como Belcher et al.[108] quienes utilizaron una alta concentración de nanopartículas en el medio propante de las operaciones de fractura llevadas a cabo en el golfo de México. Autores como Mansour et al.[109] evaluaron la eficiencia de dos tipos de nanopartículas para la prevención de migración de finos durante la producción, encontrando que las nanopartículas de óxido de magnesio a una concentración de 0.5 g/L permitían mejorar la permeabilidad del medio en un 64.83% incluso a la mayor tasa de flujo evaluada. La nanotecnología también ha sido empleada para mejorar la formación y precipitación de escamas inorgánicas en los yacimientos de petróleo y gas, con el uso de nanoemulsiones, nanopartículas de óxidos metálicos y nanopartículas metálicas cubiertas de polímeros o surfactantes, con casos reconocidos como los nanomatriales de metal-fosfonatos que han demostrado propiedades químicas y físicas únicas en la inhibición de formación de escamas inorgánicas, uso de nanopartículas magnéticas, de aluminio, de cobre y finalmente nanopartículas de sílice [110]. En general, en la literatura se encuentran estudios que muestran la eficiencia de las nanopartículas y nanofluidos para disminuir, prevenir y remover muchos de los daños de formación mencionados.

1. Investigación y evaluación experimental

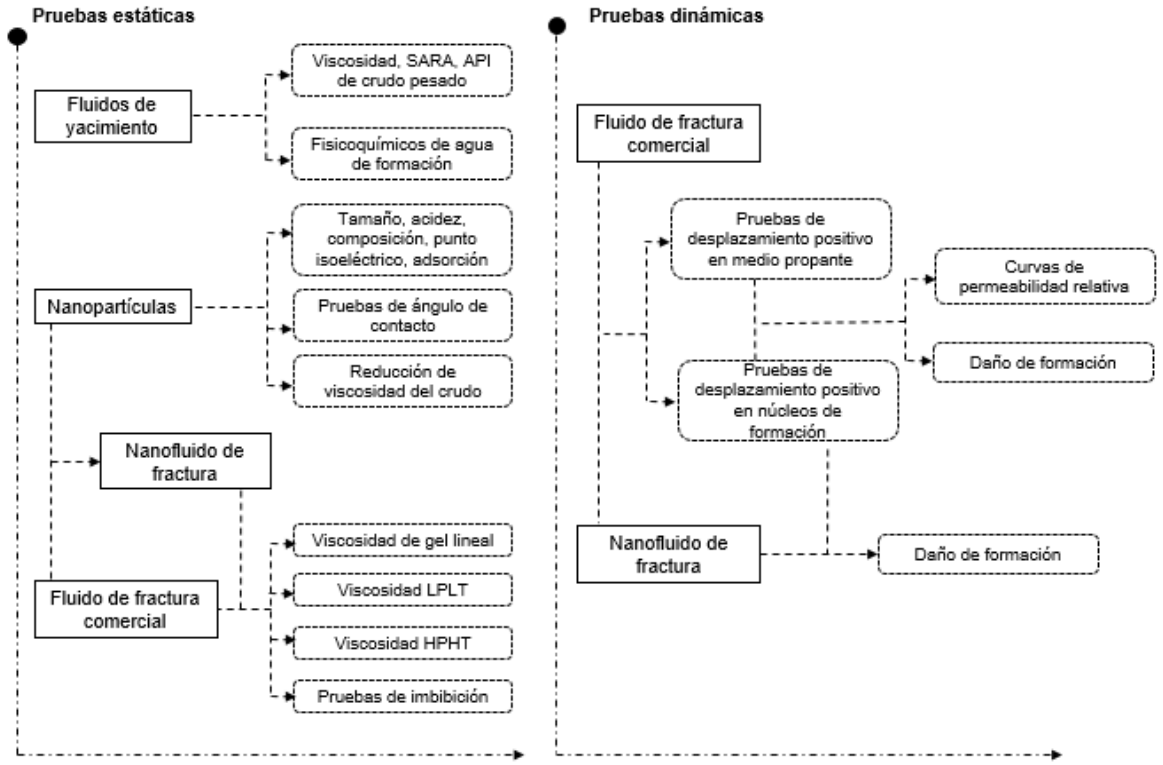
En el presente capítulo, se describen los procedimientos y metodologías llevados a cabo para el desarrollo de la evaluación estática del uso de nanopartículas en un fluido de fractura comercial de base acuosa. Se detalla el paso a paso de cada una de las caracterizaciones realizadas a los fluidos de yacimiento, los fluidos de trabajo y las nanopartículas empleadas, así como la evaluación a condiciones estáticas del nanofluido de fractura, denominado así cuando el fluido de fractura tiene las nanopartículas inmersas en él.

1.1 Materiales

En las diferentes evaluaciones en las que se empleó crudo de formación, se utilizó crudo pesado de un campo petrolero ubicado en Colombia en el área de los llanos orientales cerca de Villavicencio. Se usó dos (2) tipos de nanopartículas comerciales de sílice fumárica distribuidas por Sigma-Aldrich de igual naturaleza química y diferente tamaño, denominadas silica de 7nm (Si07) y sílica de 200 nm (Si200), además, se varió la naturaleza química empleando nanopartículas comerciales de Alúmina (Al) distribuidas por una empresa nacional. Para la modificación de la acidez y basicidad de la superficie de las nanopartículas, se utilizó HCl (37%, Sigma-Aldrich, United States), NH_4OH (30%, J.T. Baker, United States) y agua desionizada. En la evaluación de acidez total se empleó una mezcla 10/90 de NH_3/ He (Linde. Medellín-Colombia). Finalmente se empleó un fluido de fractura comercial de base acuosa otorgado por una compañía prestadora de servicios. Para el proceso de presurización en la ruptura del fluido de fractura se utilizó N_2 (Linde. Medellín-Colombia).

1.2 Métodos

Esta sección presenta los experimentos y pruebas realizadas para desarrollar un nanofluido de fractura que mejore la movilidad del crudo dentro de los medios porosos. En este sentido, el Esquema 1.1 muestra el flujo de trabajo experimental comenzando con pruebas estáticas y concluyendo con pruebas dinámicas.



Esquema 1.1 Flujo de trabajo experimental para desarrollar y probar un nanofluido de fractura con pruebas estáticas y dinámica en laboratorio.

1.2.1 Caracterización de fluido del yacimiento

La caracterización fisicoquímica del crudo se realizó a través de la medición de propiedades como el tamaño de gota por medio de microscopía óptica y análisis de campana gaussiana, utilizando el microscopio Motic BA310 (Motic, Stockholm, Sweden) con una escala de 100 µm [111]. La gravedad API se midió empleando el viscosímetro de cilindro rotativo Anton Paar Stabinger SVM 3000 (Madrid, España) empleando una muestra de aproximadamente 5 mL de crudo totalmente deshidratado a una temperatura de 50°C

[112]. Se realizó el análisis termogravimétrico del crudo empleando el Q50 thermogravimetric analyzer (TA Instruments, Inc., New Castel, DE, USA) en el cual se somete una muestra de 5 mg en un rango de temperatura que para los efectos de este trabajo fue entre 40°C y 200°C con el fin de determinar la temperatura máxima de trabajo sin perder compuestos livianos del mismo. Se evaluó el comportamiento reológico del crudo a presión y temperatura atmosférica, empleando un reómetro Kinexus-Pro (Malvern, United Kingdom) con una geometría plato-plato equipado con una placa Peltier para el control de temperatura y una secuencia de tasas de corte entre 0 y 100s^{-1} con GAP de 0.3 mm [41]. Se realizó análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) mediante la técnica de microdesafaltado con *n*-heptano acoplado con la técnica de cromatografía de capa fina siguiendo el método IP 469 utilizando el equipo TLC-FID/FPD Iatroscan MK6 [113]. Finalmente se empleó el método cromatográfico estandarizado que modela la curva de destilación de una mezcla de hidrocarburos y la convierte a tiempo de retención del punto de ebullición. La cuantificación de cadenas de carbono hasta C_{120} se lleva a cabo en un analizador de destilación simulada marca Agilent Technologies de la compañía AC Analytical Controls by PAC siguiendo la norma ASTM D2887 con algunas modificaciones [114].

Se realizó la caracterización fisicoquímica básica al agua utilizada en la preparación del tratamiento hidráulico denominada Agua Caño Grande, la cual consiste en medición de pH, turbidez (NTU), conductividad (mS/cm), salinidad (%), hierro (mg/L), cloruros (mg/L), carbonatos (mg/L), bicarbonatos (mg/L), calcio (mg/L), sulfato (mg/L) y bario (mg/L).

1.2.2 Modificación superficial y caracterización de nanopartículas

Las nanopartículas de sílice, y en general todos los nanomateriales, se han popularizado en las últimas décadas. En esta investigación se planteó el uso de tres nanomateriales denominados Sílica 07 (Si07), Sílica 200 (Si200) y Alúmina (Al), los cuales en su estado original se encontraban sin modificaciones en la superficie. Según lo planteado por diversos estudios, la alteración ácida y básica de la superficie de las nanopartículas puede mejorar su actividad [45, 115, 116]. El procedimiento para las modificaciones de superficie ácidas y básicas es similar, cambiando únicamente el reactivo utilizado en cada caso

(ácido clorhídrico e hidróxido de amonio respectivamente). Para la modificación de 1 g de material nanoparticulado, se preparan 200 mL de solución 0.3% v/v de ácido o base, según el caso, y se mezcla con las nanopartículas. Luego el recipiente se tapa y se somete a ultrasonido durante dos horas a temperatura ambiente, para después agitar a 100 rpm por 12 horas. En este punto, la superficie de las nanopartículas ha sido modificada. Para finalizar, la mezcla se centrifuga a 4500 rpm durante 15 minutos y se secan las nanopartículas depositadas a 248 °F por 4 horas [45]. La nomenclatura empleada para diferenciar las nuevas nanopartículas fue Si07A; Si200A; Al-A para las superficies ácidas, y Si07B; Si200B; Al-B para las superficies básicas.

La caracterización de las nanopartículas de estudio consistió inicialmente en la evaluación del tamaño de partícula a través de dos técnicas. La primera con el uso de microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando el microscopio Tecnai F20 Super Twin TMP (FEI, EE. UU.) con una resolución de 0,1 nm, operado a 200 kV como voltaje de aceleración. La preparación de muestra se realizó en etanol, dando un tiempo de ultrasonido para favorecer la dispersión y posteriormente se depositar en la rejilla de carbón de encaje TEM. La segunda con dispersión dinámica de luz (DLS) empleando el Zetasizer nanoplus-3 Micromeritics (Norcross, ATL) para determinar el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas. La preparación de muestra se realizó dispersando diferentes concentraciones entre 100 mg/L y 10 mg/L de nanopartículas en agua desionizada, dando un tiempo de ultrasonido mínimo de dos horas para favorecer la dispersión, el tamaño de partícula se consideró válido cuando a diferentes concentraciones el tamaño no presentó variabilidad [117].

La acidez total de las partículas se evaluó a través de desorción de temperatura programada con NH_3 (TPD-NH_3) empleando el equipo Chembet 3000 (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, EE. UU.). La preparación de la muestra se realizó sometiendo 100 mg de cada tipo de nanopartícula a diferentes influjos de gas a partir del análisis de la desorción de NH_3, el cual genera una curva de intensidad contra temperatura, que relaciona el volumen de NH_3 desorbido y la señal proporcionada por el detector de conductividad térmica (TCD), que detecta los cambios en el flujo de gas a través del instrumento, en la rampa de calentamiento [118].

Se realizó análisis de caracterización composicional de las partículas de estudio a través de la técnica de difracción de rayos X (DRX) empleando el difractómetro (Rigaku, Miniflex) con configuración Bragg-Brentano (θ-2θ), el cual permite obtener información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único [119]. Como complemento de la técnica de DRX, se realizó el análisis de los grupos funcionales característicos del tipo de nanopartículas a utilizar, empleando el espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) IRAffinity (Shimadzu, Japón). La preparación de la muestra se realizó con el calentamiento previo de cada nanomaterial a una temperatura de 230 F durante 4 horas, luego se mezcló el 10% (p/p) de cada material con KBr empleado como blanco de medición, todo ello a condiciones ambiente, en modo transmitancia con una resolución de 2 cm^{-1} con un rango de longitud de onda de 4000s^{-1} a 400s^{-1} [120].

Finalmente, la caracterización de las nanopartículas de estudio culminó con el análisis del potencial zeta y punto de carga cero, empleando el equipo Zetasizer nanoplus-3 Micromeritics (Norcross, GA) mediante dispersión electroforética a través de la ecuación de Smoluchowski que determina la medida de la fuerza eléctrica existente entre átomos, moléculas, partículas y células en un líquido. Se aplica un campo eléctrico a una dispersión de nanopartículas en agua, dichas partículas poseen una nube de carga superficial positiva o negativa que migran hacia el lado opuesto de la carga aplicada. Mientras las partículas se mueven, la dispersión de luz que generan en el medio causa el efecto Doppler, es decir, el movimiento de las partículas dispersas bajo la influencia del campo eléctrico [121].

1.2.3 Diseño y evaluación del fluido de fractura

En las operaciones de fracturamiento hidráulico es indispensable tener un diseño adecuado de los fluidos de fractura. Se utilizó un fluido de fractura comercial de base acuosa, con carga polimérica #35 ideal para formaciones de alta permeabilidad y con el comportamiento reológico específico capaz de generar la geometría de fractura, transportar el material apuntalante y finalmente romper las cadenas poliméricas reticuladas para salir de la formación luego del tiempo estipulado. El fluido se preparó en nueve (9) etapas, cada una agregando un aditivo diferente que cumple con una función esencial, entre ellos se encuentran: (1) bactericida, (2) estabilizador de arcillas, (3) polímero de tipo goma guar, (4) surfactante, (5) modificador del potencial Z (Zeta flow), (6) controlador de

pH de alta, (7) rompedor oxidante, (8) rompedor polar tipo éster y finalmente el (9) entrecruzante de cadenas poliméricas de tipo metaborato. En la tercera etapa, correspondiente a la adición de goma guar se necesitó esperar 15 minutos aproximadamente buscando la hidratación total del polímero, este proceso se desarrolló a 1800 rpm de agitación y al final de esta etapa, se considera que el fluido de fractura en preparación se encuentra en la fase de gel lineal (GL).

Se monitoreó diferentes parámetros durante el proceso de armado del fluido de fractura con el fin de obtener puntos de comparación durante el desarrollo de la investigación. El pH se midió en las etapas (3), (5) y (6) empleando el pHmetro digital (Horiba Navih). Para el GL se evaluó el comportamiento reológico a temperatura y presión atmosférica, empleando un reómetro Kinexus-Pro (Malvern, United Kingdom) con una geometría de cilindros concéntricos doble gap DG41 equipado con una placa Peltier para el control de temperatura y una secuencia de tasas de corte entre 0 y $100s^{-1}$. Se midió el valor de viscosidad aparente del GL con el uso del viscosímetro Fann 35 a 300 rpm y una temperatura de 104 F. En la etapa (9) luego de la adición del entrecuzador de tipo metaborato, se contabilizó el tiempo de vórtice, correspondiente al punto donde el fluido inicia a cerrar su vórtice de agitación; corona, correspondiente al punto de cierre total y leve curvatura convexa y el tiempo de armado, correspondiente al tiempo en el que el fluido de fractura no moja la superficie y tiene una consistencia uniforme.

Se evaluó el comportamiento reológico del fluido de fractura con dos tipos de mediciones. La primera empleando el reómetro Kinexus-Pro (Malvern, United Kingdom) para la etapa armada justo después de su preparación y para la etapa rota luego de someter el fluido a presión de 50 psi y temperatura de 170 F durante 16 horas, se empleó la geometría de cilindro macizo equipado con una placa Peltier para el control de temperatura y una secuencia de tasas de corte entre 0 y $100s^{-1}$. La segunda, empleando el viscosímetro rotacional Chandler Engineering Modelo 5550 (Oklahoma, USA) de alta presión y alta temperatura (HPHT) bajo diferentes condiciones de esfuerzo, siguiendo el protocolo planteado en la norma API RP39 que permite conocer las propiedades reológicas del fluido armado y roto bajo la acción de esfuerzos entre 0 y $100s^{-1}$ en pasos de $25s^{-1}$ hasta alcanzar la ruptura [122]. La temperatura evaluada corresponde a la temperatura yacimiento (170 F), bajo condiciones de presión de 5500 psi.

1.2.4 Evaluación de las Nanopartículas

La evaluación de las nanopartículas se desarrolló en tres etapas. La primera, con el fin de determinar qué tipo nanopartículas generan mayor reducción de viscosidad del crudo pesado. La segunda, con el fin de determinar qué tipo de nanopartículas generan el mayor cambio de humectabilidad de aceite a agua. La tercera, con el fin de determinar la interacción de las nanopartículas con los componentes principales del fluido de fractura.

La evaluación de diferentes nanopartículas como agentes reductores de la viscosidad de crudos pesados se desarrolló mediante pruebas de comportamiento reológico utilizando un reómetro Kinexus-Pro (Malvern, Reino Unido) tal y como se describe en la sección 1.2.1. Se realizó pruebas a baja y alta concentración de nanopartículas 100 mg/L y 1000 mg/L respectivamente; para ello, se pesó el crudo, se agregó las nanopartículas y se agitó manualmente durante 15 minutos a 95 F, el proceso se realizó de igual forma para el crudo sin nanopartículas buscando tener las mismas condiciones en todas las medidas, luego se reposó cada muestra hasta alcanzar temperatura ambiente. Se evaluó así mismo el efecto de la acidez superficial a la concentración más representativa en el cambio.

La evaluación inicial de nanopartículas como agentes modificadores de humectabilidad para medios porosos se desarrolló mediante pruebas cualitativas del ángulo de contacto del agua, este proceso implicó la fabricación de núcleos sintéticos que emulan la formación humectable al aceite. Los núcleos se desarrollaron a base de arena de Ottawa (principalmente cuarzo) y matriz de cemento en relación 75/25 respectivamente, esta mezcla se sometió a procesos de secado, corte homogéneo y finalmente a una etapa de restauración de la mojabilidad al aceite por depositación forzada de componentes pesados de crudo con n-heptano en relación 60/40 crudo/solvente. Cada núcleo se introdujo en diferentes dispersiones acuosas de nanopartículas a concentraciones de 100 mg/L y 1000 mg/L, y se sometieron a temperatura de yacimiento de 170 F durante 24 horas, luego de este proceso, se realizó la medición cualitativa del ángulo de contacto líquido/aire/roca, colocando una gota de agua sobre la superficie del núcleo antes y después del contacto con las nanopartículas. Las mediciones se procesaron con el software comercial LayOut2015 [123].

Se evaluó la interacción de las nanopartículas con dos componentes del fluido de fractura, que según su función pueden afectar la acción de las partículas. Se evaluó la estabilidad de las nanopartículas en presencia del modificador de potencial Z con el fin de garantizar

que las partículas no se aglomeren y generen taponamiento en el medio poroso, a través de mediciones del comportamiento reológico antes y después de la adición de modificador de potencial Z al sistema de GL con y sin nanopartículas. Utilizando un reómetro Kinexus-Pro (Malvern, Reino Unido) tal y como se describe en la sección 1.2.3. para el GL. La concentración de las nanopartículas en la evaluación de su estabilidad se define a partir de la mejor concentración obtenida en las pruebas de reducción de la viscosidad del crudo pesado y la evaluación del cambio de humectabilidad.

Se realizó una isoterma de adsorción entre el polímero base goma guar del fluido de fractura y las nanopartículas de mejor actividad y concentración, de acuerdo con las pruebas nombradas anteriormente. La isoterma de adsorción se desarrolló por el método I basados en estudios previos [124], donde la concentración de nanopartículas permanece constante y la concentración de polímero varía 1000, 3000, 5000, 7000 y 9300 mg/L. siendo este último la concentración de polímero correspondiente a la formulación del fluido de fractura evaluado de 35 gpt. Se empleó el espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific™ 336012000 (Madrid, España) para medir los valores de absorbancia en dos procesos que garantizan la confiabilidad de los datos. En el primero, se midió la curva de calibración a partir de los valores de absorbancia de las soluciones de polímero a las concentraciones mencionadas, con el fin de no sobreestimar los valores de adsorción de las nanopartículas teniendo en cuenta que el polímero por sí mismo se deposita por su peso, se centrifugó las soluciones poliméricas, empleando la centrifuga Hermle Z 306 Universal Labnet, NJ (Alemania), a 4500 rpm durante 30 minutos. En el segundo, se midió los valores de absorbancia correspondientes a las concentraciones de polímero en el medio sobrenadante a una longitud de onda de 290 nm con ± 0,001 a.u. de incertidumbre en las medidas de absorbancia lo que implica una desviación de 0.05 mg/L en el cálculo de la concentración residual, esta medida se realiza luego de someter las soluciones poliméricas a interactuar con las nanopartículas a una misma concentración durante seis horas y centrifugar las soluciones a 4500 rpm empleando la centrifuga Hermle Z 306 Universal Labnet, NJ (Alemania) durante 30 minutos [124].

1.2.5 Evaluación del Nanofluido de Fractura

La evaluación del nanofluido de fractura se desarrolló en cuatro etapas. La primera con el fin de evaluar el comportamiento reológico y verificar que la presencia de nanopartículas

no afectara las propiedades de viscosidad, acarreo y ruptura del fluido. La segunda con el fin de determinar cuantitativamente el cambio de la humectabilidad de aceite a agua en el medio poroso, causado por el contacto del nanofluido de fractura. La tercera con el fin de observar las curvas de permeabilidad relativa, daño de formación y factor de recobro del nanofluido de fractura a condiciones dinámicas con presión y temperatura de yacimiento. La cuarta con el fin de determinar la reducción de viscosidad del crudo pesado luego de fluir por medios porosos en contacto con el nanofluido de fractura.

La viscosidad del fluido de fractura es la propiedad más importante que se debe mantener si se requiere un cambio de formulación, que en el caso del presente trabajo sería a través de la adición de nanopartículas que buscan modificar propiedades en la superficie del medio poroso y en la viscosidad del crudo del yacimiento. Mediante evaluaciones de viscosidad se determina si el fluido tiene la capacidad suficiente para generar la geometría de fractura y transportar el medio apuntalante [125]. La evaluación de esta propiedad se desarrolló inicialmente mediante pruebas comparativas de comportamiento reológico del nanofluido de fractura contra el fluido de fractura en el reómetro Kinexus-Pro (Malvern, United Kingdom) tal y como se describe en la sección 3.2.3. para el fluido armado. Luego de esta evaluación se aceptó la nanopartícula que menos afectara la viscosidad del fluido de fractura, que modificara positivamente la humectabilidad del medio al agua y redujera la viscosidad del crudo. Se evaluó el comportamiento reológico del nanofluido de fractura utilizando el reómetro Chandler 5550 siguiendo API RP39 tal y como se describe en la sección 3.2.3.

Se realizó pruebas comparativas de imbibición espontánea en medios porosos sintéticos con el fin de determinar la alteración de la humectabilidad de forma cuantitativa. Las pruebas permiten cuantificar la cantidad de masa embebida en la muestra de roca tratada que cuelga bajo una balanza electrónica mientras está sumergida dentro del agua; a medida que el agua entra en el medio poroso, su peso es registrado como función del tiempo y la prueba termina cuando el peso permanece constante y se alcanza un estado estacionario. Se elaboró cuatro núcleos sintéticos, tres de los cuales fueron sometidos al proceso de restauración de mojabilidad al aceite como se describe en la sección 4.1.4. y dos de ellos puestos en contacto con el fluido de fractura y el nanofluido de fractura respectivamente, en un sistema de presurización de 50 psi y temperatura de yacimiento de 170 F por un período de 16 horas garantizando la ruptura del fluido [126].

Se evaluó dos tipos de escenarios para el desarrollo de las pruebas de desplazamiento, el primero con el fin de tener el escenario de movilidad en empaques de propante referente al material que estaría en la geometría de fractura y el segundo en la cara de núcleos de formación referente al límite de la geometría de fractura y el yacimiento. Se realizó la construcción de las curvas base, de la inyección del fluido de fractura y de la inyección del nanofluido de fractura, todo ello a condición de presión de sobrecarga y presión de poro de 3200psi y 1200psi respectivamente, con una temperatura de 170 F y un caudal de 0,3 cm^3 / min.

Para la construcción de las curvas base de cada medio poroso, se inyectó salmuera sintética basada en la composición de la salmuera de formación y se calculó la permeabilidad absoluta del medio poroso, luego se inyectó el crudo pesado evaluado anteriormente y se calculó la permeabilidad efectiva al aceite a saturación residual de salmuera, posteriormente, se inyectó salmuera para la construcción de las curvas de permeabilidad relativa, de recobro (Np) y permeabilidad efectiva al agua a saturación residual de aceite, siguiendo el método de JBN en estado no estable [127-129].

Para inducir la interacción del fluido de fractura y el nanofluido de fractura, con dos medios propantes de las mismas características, se inyectó 3 volúmenes porosos de cada fluido en sentido de inyección, se dejó durante 24 horas a condiciones de presión y temperatura de yacimiento garantizando la ruptura del fluido. Una vez finalizado el tiempo estimado, se construyó las curvas de permeabilidades efectivas, permeabilidades relativas, recobro y daño de formación siguiendo la metodología descrita anteriormente.

Para inducir la interacción del fluido de fractura y el nanofluido de fractura respectivamente, con la cara de dos núcleos de la misma formación, se utilizó un cabezote diseñado especialmente para este tipo de operaciones que permite albergar un colchón de fluido, sobre la cara de producción de la muestra con dos puntos de inyección, de tal manera que por un punto se inyecta el fluido y por el otro sale. una vez se garantizó el llenado de la capsula, se cerró la válvula y se presurizó el sistema a 4500 psi monitoreando la tasa de filtrado a la salida del núcleo durante 24 horas. Finalizado el tiempo estimado, se adecuó el montaje de pruebas dinámicas convencional presentado en la Figura 1-1, se construyó

las curvas de permeabilidades efectivas, permeabilidades relativas, recobro y daño de formación siguiendo la metodología descrita anteriormente.

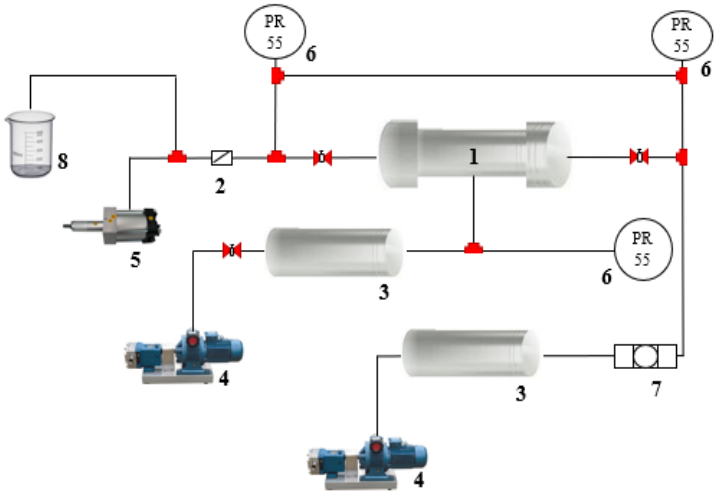


Figura 1-1. Representación esquemática de la prueba de desplazamiento. (1) Soporte del núcleo, (2) Presión de poro, (3) Cilindro de desplazamiento, (4) Bomba de desplazamiento positivo (5) Multiplicador de presión (6) Manómetro, (7) Filtro y (8) Colector de muestras.

Después de desarrollar las pruebas dinámicas, se evaluó el comportamiento reológico de los efluentes obtenidos en la etapa de construcción de las curvas de permeabilidad relativa. Cada 0.5 volúmenes porosos inyectados se tomó muestra de crudo tanto del medio puesto en contacto con fluido de fractura como del medio puesto en contacto con nanofluido de fractura. Esta prueba busca simular la fase de producción y determinar el cambio de viscosidad del crudo. Se utilizó un reómetro Kinexus-Pro (Malvern, Reino Unido) tal y como se describe en la sección 3.2.1. comparando dos puntos de viscosidad a baja y alta tasa de corte, específicamente en 10 s^{-1} y 100s^{-1}.

1.3 Resultados y Análisis

1.3.1 Caracterización de fluido del yacimiento

Los resultados iniciales constituyen la caracterización del crudo pesado de un campo petrolero ubicado en Colombia en el área de los llanos orientales cerca de Villavicencio, empleado en la investigación. La Figura 1-2 presenta los resultados de distribución del tamaño de gota de agua presente en el crudo por medio de microscopía óptica y el análisis de campana gaussiana, en la cual se puede observar la presencia de una emulsión de bajo contenido de agua con tamaño de gota variado que arroja un BSW cercano al 0.1%. Además, se evidencia según la distribución de tamaños, un tamaño promedio de 51 µm.

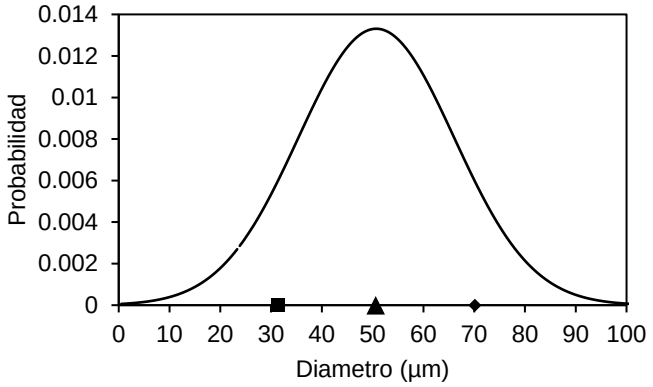


Figura 1-2. Distribución de tamaño de gota de agua en el crudo.

La Figura 1-3 presenta el análisis termogravimétrico del crudo que relaciona la pérdida de masa con respecto al aumento de temperatura en un rango de 40°C a 200°C, en ella se comprueba que a temperaturas menores de 60°C no hay un porcentaje de pérdida de masa significativo (<0.5%), lo cual indica la conservación de la estructura química de los diferentes compuestos químicos del crudo. Bajo estas condiciones se puede establecer que las propiedades del crudo se consideran iguales a temperaturas < 60°C y se sugiere realizar los diferentes tipos de pruebas a condiciones iguales o menores a este valor.

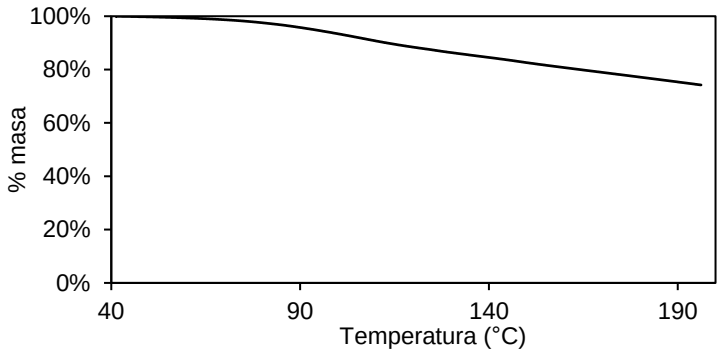


Figura 1-3. Análisis termogravimétrico del crudo

La Figura 1-4 presenta el comportamiento reológico del crudo pesado medido a temperatura y presión atmosférica con tasas de corte entre $0s^{-1}$ y $100s^{-1}$. Se observa que a medida que aumenta la tasa de corte, la viscosidad del crudo disminuye, demostrando un comportamiento pseudoplástico o también denominado "shear-thinning" característico de crudos pesados [130]. Este tipo de comportamiento se puede interpretar con modelos reológicos de ley de potencia, como el planteado por Cross en la ecuación 1-1, donde a partir de los datos obtenidos experimentalmente se puede ajustar e interpolar los valores desde un punto de vista práctico y de ingeniería.

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1+(\alpha\gamma)^m} \tag{1-1}$$

Donde η es la viscosidad, α el tiempo de relajación característico por encima del cual el sistema muestra un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento, γ la velocidad de corte, m una constante, η_0 la viscosidad cuando la velocidad de corte tiende a cero y η_∞ la meseta de viscosidad a velocidades de corte altas [131].

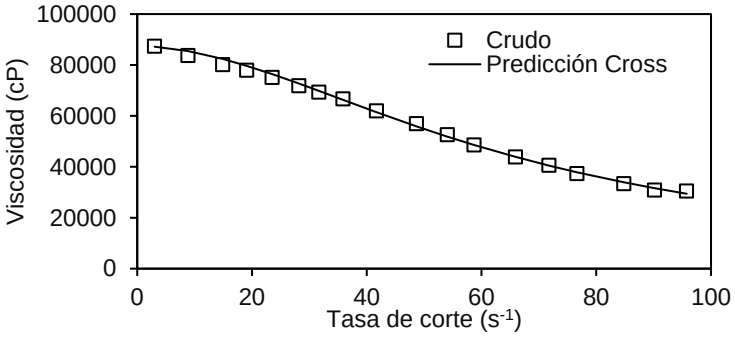


Figura 1-4. Comportamiento reológico del crudo pesado medido a presión y temperatura atmosférica.

La Tabla 1-1 presenta los parámetros del modelo Cross aplicado para determinar una tendencia lógica del comportamiento reológico del crudo, en donde se puede observar un RSME menor a 1% indicando un buen ajuste.

Tabla 1-1. Parámetros del modelo reológico de Cross evaluados para los datos experimentales del comportamiento reológico del crudo pesado.

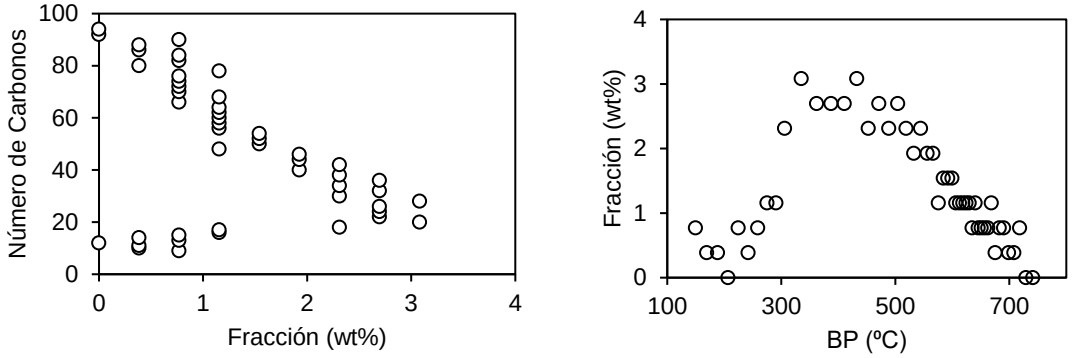
η_∞ (cP)	η_0 (cP)	α (s)	m	RSME
21497.76	87857,79	0,0205	2.55	0,0374

En la Tabla 1-2 se presentan los resultados del análisis SARA, la gravedad API y la gravedad específica del crudo. Según los datos obtenidos se corrobora la característica pesada del crudo al tener un valor de gravedad API entre 10 y 22,3 y un alto contenido de asfaltenos [132].

Tabla 1-2. Gravedad específica, API y análisis SARA del crudo

G.E @ 60 F	0,98	
°API @ 60 F	11,6	
Análisis SARA	Saturados (%)	18,96 ± 1.03
	Aromáticos (%)	31,71 ± 1.02
	Resinas (%)	32,46 ± 0.45
	Asfaltenos (%)	16,87 ± 0.03

La Figura 1-5 presenta los resultados de destilación simulada del crudo, en la que se puede observar que la curva de hidrocarburos es de C_{30} en adelante, debido a compuestos principalmente pesados en la muestra. Además, esta afirmación se ve corroborada en la curva de fracción en peso de compuestos categorizados de acuerdo con su temperatura de ebullición, ya que la mayor fracción se descompone a temperaturas mayores a 400°C.



a) **b)**

Figura 1-5. Curvas SimDis para el crudo pesado a) fracción en peso de los compuestos presentes en el crudo en función del número de carbonos y b) fracción en peso de compuestos categorizados de acuerdo con su temperatura de ebullición.

La Tabla 1-3 presenta la caracterización fisicoquímica del agua de preparación de los tratamientos, la cual posee parámetros en rangos aceptables para su implementación en operaciones de fracturamiento hidráulico al tener valores bajos de salinidad, turbidez, iones disueltos y pH neutro.

Tabla 1-3. Caracterización fisicoquímica del agua de preparación de los tratamientos

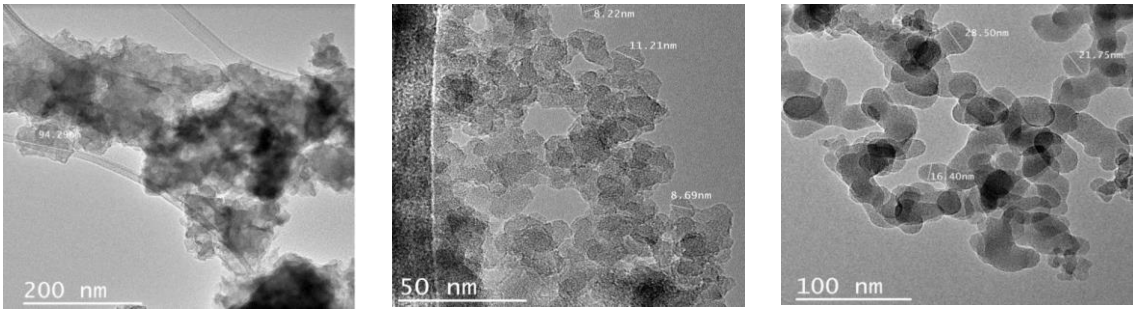
Muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	Salinidad (%)	Turbidez (NTU)
Agua Caño Grande	7,42	0,03	0,01	12,9

Fe (mg/L)	Cl^- (mg/L)	Ba^+ (mg/L)	$SO4^{-2}$ (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)	Ca^{+2} (mg/L)
0	124	4	20	122	32

1.3.2 Caracterización de nanopartículas

La Figura 1-6 presenta las características de textura en términos de tamaño de partícula y morfología a través de imágenes TEM realizadas a las nanopartículas sin modificación de la superficie. Puede observarse que las nanopartículas de Al tienen una morfología no definida con alto grado de aglomeración respecto a las nanopartículas Si07 y Si200 lo que impide que estadísticamente se pueda afirmar un valor puntual del tamaño de partícula

observado [133]. Teniendo en cuenta lo anterior, solo se puede dar un estimativo del orden de tamaño: Si07 <Si200 <Al, todas ellas en un tamaño nanométrico, es decir, con valores menores a 100 nm [134].



a) **b)** **c)**

Figura 1-6. Análisis de microscopía electrónica de transmisión TEM para las nanopartículas a) Al, b) Si07 y c) Si200.

La Figura 1-7 muestra la distribución del tamaño hidrodinámico de las partículas sin modificación superficial [45, 49], se puede observar que a medida que el diámetro de las partículas disminuye, también lo hace la dispersión de los valores para cada distribución de nanopartículas, además la secuencia de los valores del tamaño de partícula corresponde a la secuencia determinada por el análisis TEM Si07 <Si200 <Al con valores de 11.6 nm, 37.2nm y 95nm respectivamente.

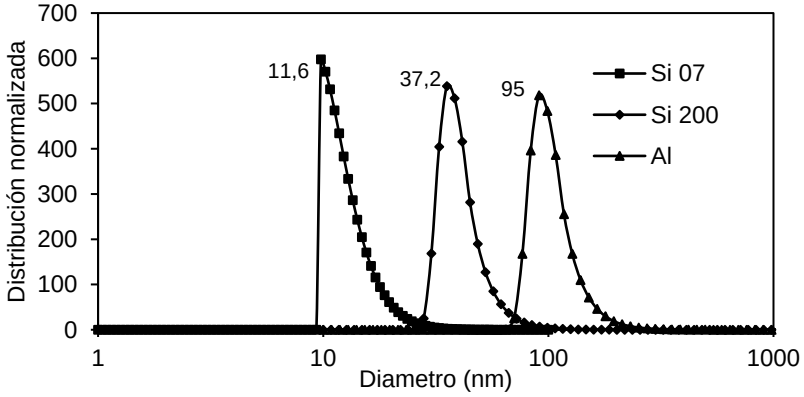


Figura 1-7. Técnica de dispersión dinámica de luz aplicada a la distribución del tamaño de partículas de nanopartículas Si07, Si200 y Al

Luego de la caracterización inicial de las nanopartículas sin modificaciones superficiales, se presentan los resultados de acidez total de cada partícula buscando verificar la acidez adquirida durante el proceso de alteración de la superficie, la Tabla 1-4 presenta los valores de acidez total de cada una de las nanopartículas evaluadas, en todos los casos, se presenta un valor menor para las nanopartículas básicas, seguidas por las neutras y finalmente por las acidas, demostrando así, la adecuada modificación superficial.

Tabla 1-4. Valores de acidez total de las nanopartículas Si07, Si200 y Al con modificaciones superficiales

Si07		**Si200**		**Al**	
Naturaleza	**Acidez total ± (mmol/g)**	**Naturaleza**	**Acidez total ± (mmol/g)**	**Naturaleza**	**Acidez total ± (mmol/g)**
Virgen	2,16	Virgen	1,99	Virgen	0,61
Ácida	2,85	Ácida	2,91	Ácida	0,77
Básica	1,29	Básica	1,46	Básica	0,59

El patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de Si07, Si200 y Al se muestran en la Figura 1-8. De acuerdo con la normal JCPDS 46–1045, los espectros de Si07 y Si200 exhiben un pico amplio a 22°, atribuido a la sílice amorfa. En cuanto al espectro de la muestra Al, esta exhibe picos de difracción correspondientes a las facetas (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (300), y (119) de una estructura romboédrica de α-Al_2O_3, considerando la norma JCPDS 46-1212. El tamaño de cristal fue calculado usando la ecuación de Scherrer, obteniendo valores de 2.1 nm, 6.6 nm, y 32.4 nm para Si07, Si200, y Al, respectivamente.

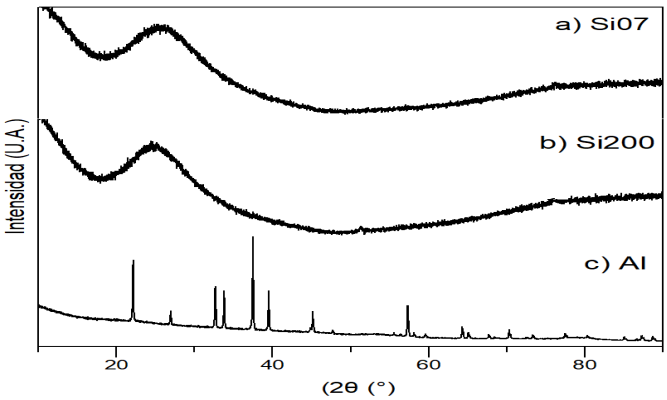
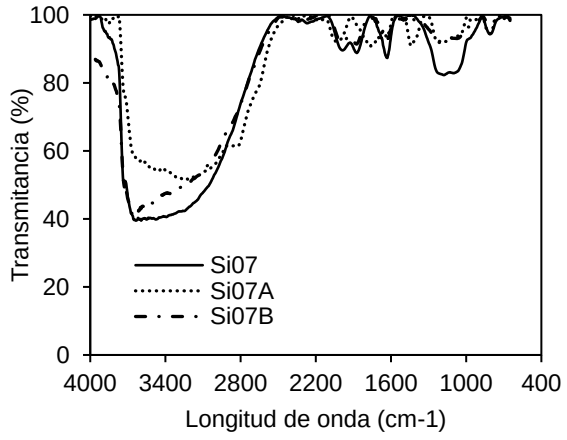
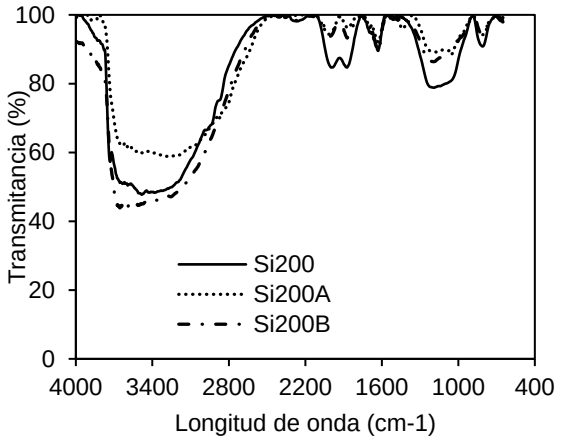


Figura 1-8. Difracción de rayos X de las nanopartículas evaluadas **a)** Si07, **b)** Si200 **c)** Al

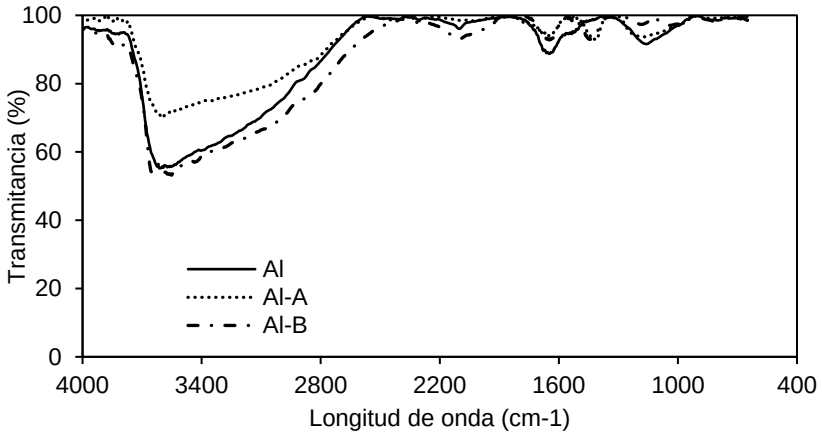
La muestra el espectro infrarrojo por transformada de Fourier de cada una de las nanopartículas con y sin modificaciones superficiales, en donde se puede observar la presencia de vibraciones de enlaces característicos de cada material, incluyendo los enlaces O-H de las bandas 3400cm^{-1} a 3600cm^{-1} que hacen referencia a la adsorción de agua en sal de KBr. En el caso de ambas nanopartículas de sílice (Figura 1-9a y b), las bandas en 3400cm^{-1} y 780cm^{-1} corresponden a los grupos Silanol Si-OH, las vibraciones del enlace Silano Si-H se aprecian en las bandas 2250cm^{-1} a 2100cm^{-1}, la banda 1635 cm^{-1} se asocia a enlaces de agua H-O-H adsorbida y dióxido de carbono CO_2 en el ambiente y en las bandas 1100cm^{-1} a 1010cm^{-1} se encuentran los grupos funcionales Siloxano Si-O-Si. Las nanopartículas de Alúmina (Figura 1-9c), presentan el grupo funcional característico del hidróxido de aluminio Al-OH en la banda 3400cm^{-1}, la banda 1070cm^{-1} se asocia a la estructura octaédrica Al-O6, las bandas entre 1100cm^{-1} y 1010cm^{-1} en general corresponden a los grupos de óxidos de aluminio Al-O-Al y las bandas entre 1340cm^{-1} y 2000cm^{-1} se pueden asociar a fluctuaciones de agua H-O-H. [135-137]



a)



b)



c)

Figura 1-9. Espectro FTIR de las nanopartículas evaluadas **a)** Si07, Si07A, Si07B **b)** Si200, Si200A, Si200B **c)** Al, Al-A, Al-B

La Figura 1-10 presenta los valores de potencial zeta en función del pH de cada una de las nanopartículas con y sin modificaciones superficiales, en donde se puede observar que las nanopartículas de sílice sin importar el tamaño presentan características muy similares con valores de potencial zeta negativos en aproximadamente todo el rango de pH, lo que indica que las cargas de las partículas en la doble capa eléctrica en medio acuoso son principalmente negativas y por ende la probabilidad de aglomeración por atracción entre ellas es baja. En el **c)** caso de las nanopartículas de alúmina, se puede observar que éstas tienen cargas positivas en condiciones de pH ácidas y a medida que el pH aumenta el potencial tiene valores negativos, esta variación en las cargas indica una mayor probabilidad de aglomeración por atracción electrocinética entre las nanopartículas en comparación con las nanopartículas de sílice [138].

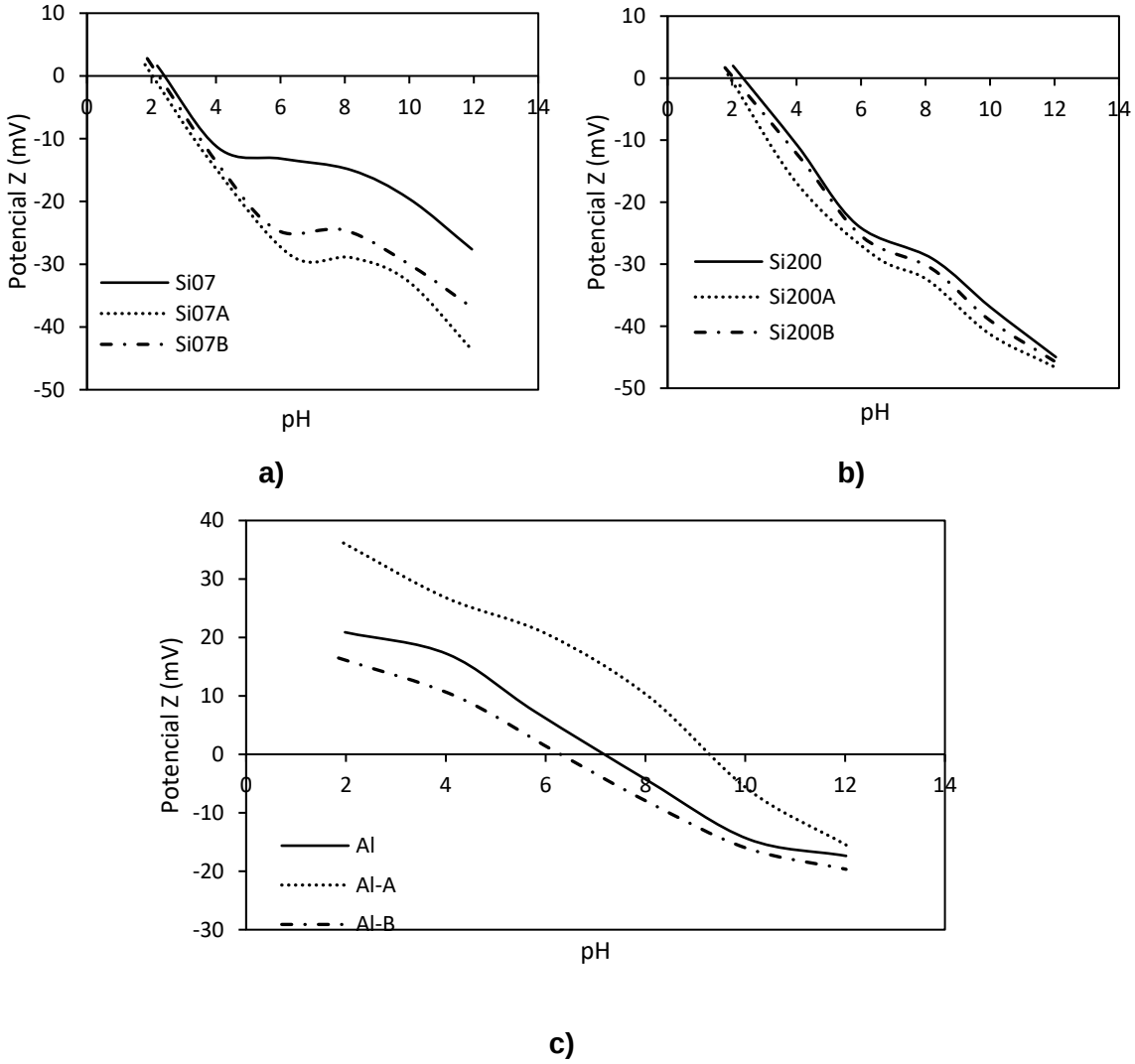


Figura 1-10. Potencial Zeta de las nanopartículas evaluadas dispersas en solución acuosa **a)** Si07, Si07A, Si07B **b)** Si200, Si200A, Si200B **c)** Al, Al-A, Al-B

En la Tabla 1-5 se presenta el punto isoeléctrico o punto de carga cero de cada una de las partículas, correspondiente al valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) sobre la superficie del material es neutra, es decir el número de sitios positivos y negativos es igual [139]. Se puede observar que el punto de carga cero para las nanopartículas de Sílice sin importar el tamaño ni la modificación superficial, está alrededor de un pH de 2, mientras que para las nanopartículas de Alúmina el valor del pH cuando las partículas tienen carga cero está entre 6 y 9 indicando valores más neutros y por ende

una probabilidad mayor de que en las cercanías de estos pH las nanopartículas se aglomeren y pierdan área superficial activa y funcionalidad.

Tabla 1-5. Valores de punto isoeléctrico de las nanopartículas Si07, Si200 y Al con modificaciones superficiales

Si07		Si200		Al	
Naturaleza	**Punto isoeléctrico (mV)**	**Naturaleza**	**Punto isoeléctrico (mV)**	**Naturaleza**	**Punto isoeléctrico (mV)**
Virgen	2,05	Virgen	1,95	Virgen	6,4
Ácida	2,25	Ácida	2,05	Ácida	7,3
Básica	2,4	Básica	2,35	Básica	9,7

1.3.3 Evaluación del fluido de fractura

La Tabla 1-6 presenta la formulación del fluido de fractura comercial de base acuosa que cumple con las propiedades reológicas necesarias para fracturar, soportar la fractura y transportar el material apuntalante. Se puede observar que en la columna de observaciones se plantean las recomendaciones para elaborar el fluido siempre de la misma manera.

Tabla 1-6. Formulación y recomendaciones del fluido de fractura comercial

Etapa	Función	Cantidad (gpt)	Recomendaciones
1	Bactericida	0,05	
2	Estabilizador de arcilla	2	
3	Polímero	8,75	15 min de hidratación – Monitorear pH y µ
4	Surfactante	2	
5	Modificador de potencial Z	15	Monitorear pH
6	Controlador de pH	4	Monitorear pH
7	Rompedor oxidante	6	

8	Rompedor tipo ester	1	
9	Entrecruzador	1,2	1.5 gr/5ml

La Tabla 1-7 presenta los parámetros de verificación medidos en diferentes etapas del proceso de armado del fluido de factura, que permiten tener pautas puntuales de comparación para garantizar que el fluido de fractura en cada preparación sea igual en términos prácticos.

Tabla 1-7. Parámetros de verificación del fluido de fractura

pH GL	pH MDZ	pH Buffer	μ GL @300rpm (cP)	Vórtice (s)	Corona (s)	Armado (s)
7.96	7.03	11.23	32	12	16	55

La Figura 1-11 presenta el comportamiento reológico del gel lineal del fluido de fractura medido a temperatura y presión atmosférica con tasas de corte entre $0s^{-1}$ y $100s^{-1}$. Se observa que a medida que aumenta la tasa de corte, la viscosidad del GL disminuye, demostrando un comportamiento pseudoplástico o también denominado “shear-thinning” característico de los fluidos poliméricos en los que las cadenas del polímero se estiran y posteriormente se orientan a la dirección de la velocidad de corte [140]. Este tipo de comportamiento se puede interpretar con modelos reológicos de ley de potencia, como el planteado por Cross en la ecuación 1-1, donde a partir de los datos obtenidos experimentalmente se puede ajustar e interpolar los valores desde un punto de vista práctico y de ingeniería.

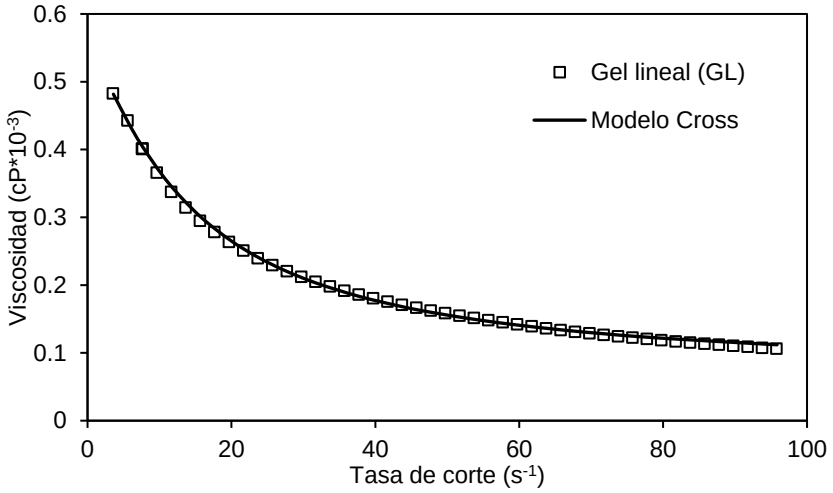


Figura 1-11. Comportamiento reológico del gel lineal del fluido de fractura. Medido a temperatura y presión atmosférica

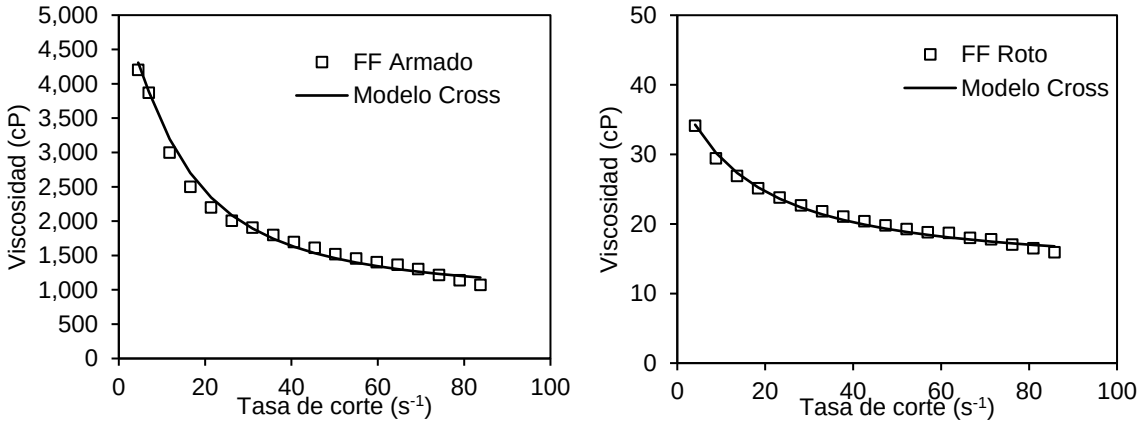
La Tabla 1-8 presenta los parámetros del modelo Cross aplicado para determinar una tendencia lógica del comportamiento reológico del gel lineal del fluido de fractura, en donde se puede observar un RSME menor a 1% indicando un buen ajuste.

Tabla 1-8. Parámetros del modelo reológico de Cross evaluados para los datos experimentales del comportamiento reológico del gel lineal del fluido de fractura.

η_∞ (cP)	η_0 (cP)	α (s)	m	RSME
0.069	0.555	0,068	1,24	0,992

El comportamiento reológico del fluido de fractura es de gran importancia para realizar la operación de manera satisfactoria [33]. La Figura 1-12 presenta el comportamiento reológico del fluido de fractura armado (a) y roto (b) medido a 170 F y presión atmosférica con tasas de corte entre $0s^{-1}$ y $100s^{-1}$. Se observa que a medida que aumenta la tasa de corte, la viscosidad del fluido en ambas condiciones disminuye, demostrando el ya mencionado comportamiento pseudoplástico o “shear-thinning”. Los valores de viscosidad alcanzados por el fluido de fractura armado comparados con los valores del gel lineal aumentan aproximadamente un 90%, lo que demuestra la acción del entrecruzante de cadenas poliméricas que permite generar las condiciones de apertura de fractura, soporte y suspensión del material apuntalante adecuados para el campo en particular. Por otra

parte, los valores de viscosidad que presenta el fluido de fractura roto están por debajo de 50 cP, valor recomendado para garantizar un buen proceso de retorno de fluidos en la puesta a producción del pozo.



a) **b)**

Figura 1-12. Comportamiento reológico del fluido de fractura **a)** Armado **b)** Roto. Medido a 170 F y presión atmosférica

La Tabla 1-9 presenta los parámetros del modelo Cross aplicado para determinar una tendencia lógica del comportamiento reológico del fluido de fractura armado y roto, en donde se puede observar un RSME menor a 1% indicando un buen ajuste.

Tabla 1-9. Parámetros del modelo reológico de Cross evaluados para los datos experimentales del comportamiento reológico del fluido de fractura armado y roto.

Fluido de fractura	η_∞ **(cP)**	η_0 **(cP)**	$\alpha\ (s)$	m	**RSME**
Armado	870	4989	0,0706	1,41	0,0472
Roto	13	39	0,0606	1,07	0,0230

La Figura 1-13 presenta el comportamiento reológico del fluido de fractura empleando el equipo Chandler 5550 que permite conocer el proceso continuo de reducción de viscosidad xhasta alcanzar el punto de ruptura del fluido de fractura. Se puede observar que en el primer esfuerzo, el fluido tiene valores altos de viscosidad y a medida que actúan en él tiempo, temperatura, presión, estrés y rompedores, se observa una reducción de su

viscosidad alcanzando valores cercanos a los del agua, en este punto el fluido se considera roto [51]. Este gráfico será la base del comportamiento reológico que se espera en el fluido de fractura durante todo el desarrollo experimental.

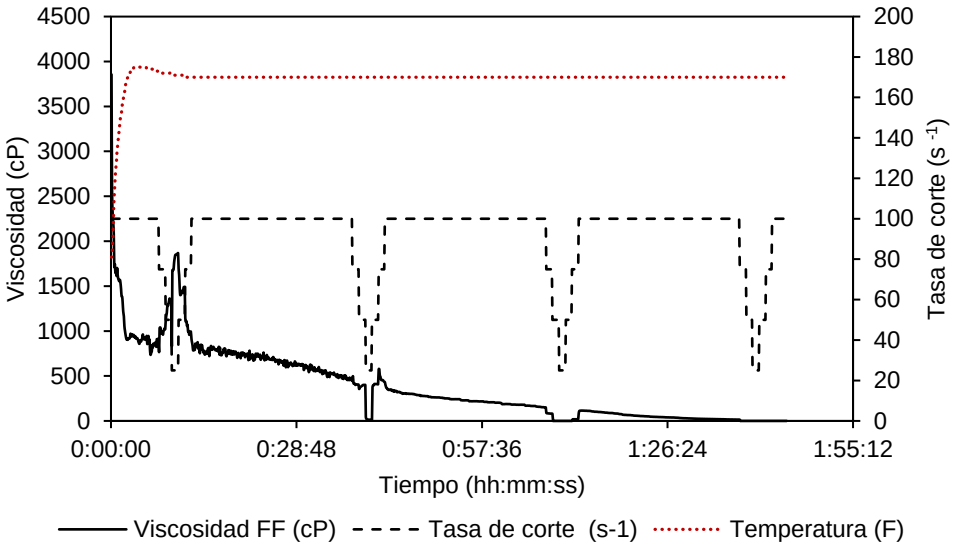


Figura 1-13. Comportamiento reológico del fluido de fractura. Medido a 170 F, 5500 psi y tasas de corte de 0 a 100 s^{-1} en pasos de 25 s^{-1}.

1.3.4 Evaluación de las Nanopartículas

La Figura 1-14 muestra la interacción de cada nanopartícula con el crudo pesado, evaluada mediante pruebas de comportamiento reológico a 77 F, presión atmosférica y tasa de corte entre 0 y 100 s^{-1}. Se observa que el efecto en reducción de viscosidad a bajas concentraciones de 100 mg/L de nanopartículas es nulo en todos los casos, además, la acidez superficial generada en las partículas no tiene efecto alguno en la viscosidad de este crudo específicamente. Al agregar 1000 mg/L se puede observar que solo una nanopartícula tiene un efecto positivo de reducción de viscosidad.

Las nanopartículas de sílice fumárica 07 (Si07) sin modificación superficial, alcanzaron una reducción de viscosidad de 10000 cP a baja tasa de corte, este comportamiento se debe a la modificación de las redes viscoelásticas de los crudos pesados y extrapesados, principalmente en la reconfiguración de la microestructura de los agregados de asfaltenos,

dada la alta afinidad que presentan estos últimos con las nanopartículas especialmente de sílice [77] [141]. Varios autores han reportado el comportamiento observado en la gráfica, denotando que las interacciones entre los enlaces hidroxilo de los asfaltenos, y los grupos silanol presentes en la superficie de nanopartículas de sílice permiten la desagregación de los asfaltenos y por ende la reducción de la viscosidad del crudo [142]. Como era de esperar, el comportamiento reológico del crudo es pseudoplástico [130] y se ajustó a partir de la ecuación 1-1 que presenta el modelo de Cross.

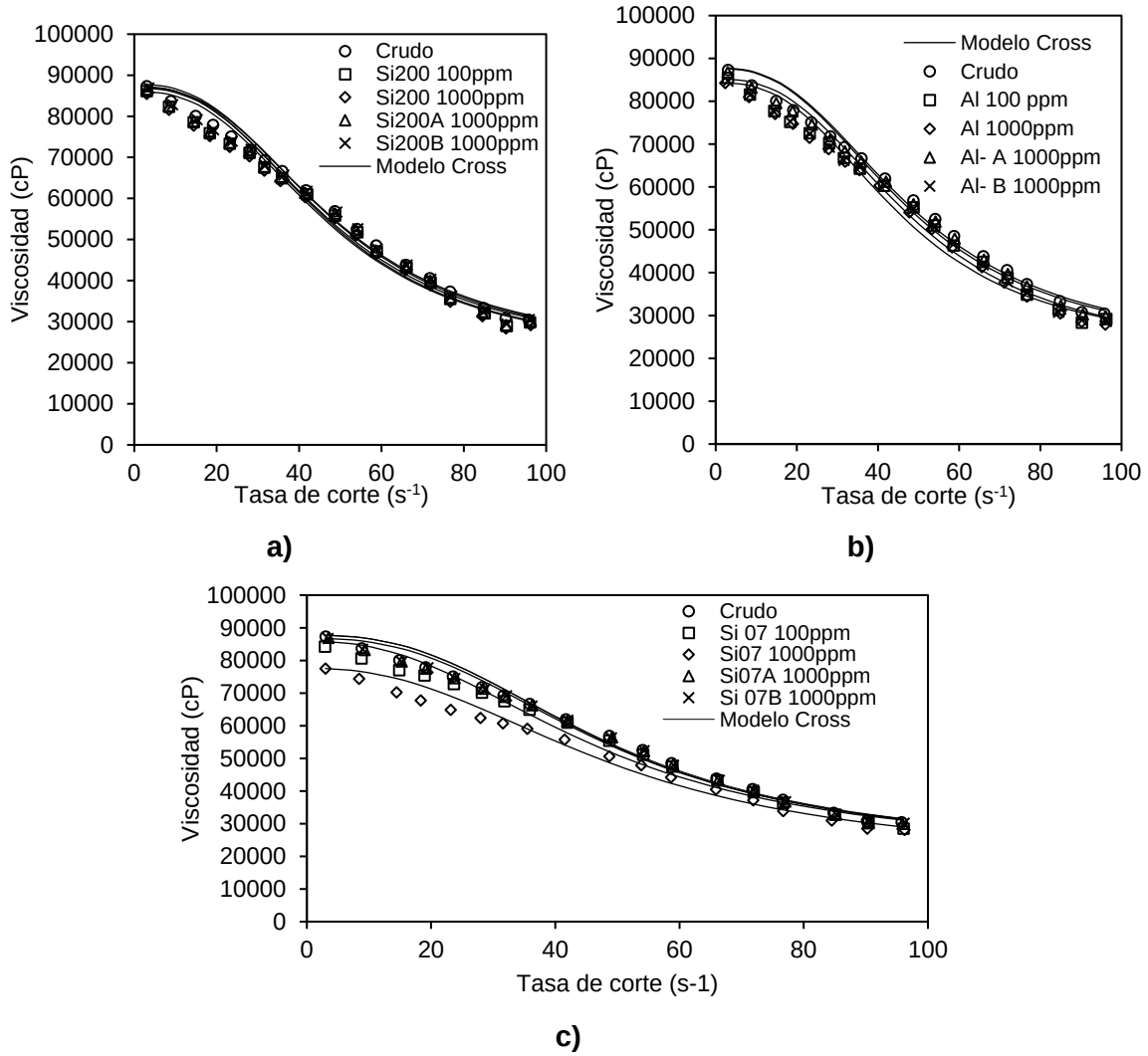


Figura 1-14. Comportamiento reológico del crudo pesado en presencia y ausencia de nanopartículas. a) Si200, b) Al, c) Si07. Medido a 77 F y presión atmosférica.

En la Tabla 1-10 se presenta un resumen de los parámetros obtenidos aplicando el modelo de Cross para el comportamiento reológico de crudos pesados en presencia de diferentes

nanopartículas a baja y alta concentración, como se observa en puntos experimentales, la única nanopartícula que disminuye la viscosidad del crudo fue Si07 sin modificación superficial, este comportamiento se comprobó comparando la viscosidad a tasa de corte cero (η_0) del crudo sin nanopartículas y con 1000 mg/L de nanopartículas de Si07. La reducción neta fue de 10236 cP equivalente a una reducción de la viscosidad del 11,65%. Los demás parámetros verifican el comportamiento pseudoplástico del crudo en todas las mediciones, la similitud de los valores de viscosidad del crudo en presencia de las demás nanopartículas a las concentraciones evaluadas y el buen ajuste de este modelo con valores RSME menores al 1%.

Tabla 1-10. Parámetros del modelo reológico de Cross evaluados para datos experimentales de una interacción entre nanopartículas y crudo pesado.

	Crudo sin Nanopartículas	**Si200 100 mg/L**	**Si200 1000 mg/L**	**Si200A 1000 mg/L**	**Si200B 1000 mg/L**
η_∞ (cP)	21497,76	21884,76	21157,80	21331,19	21843,35
η_0 (cP)	87857,79	86881,78	86044,27	87267,08	87101,90
α (s)	0,0205	0,0209	0,0210	0,0211	0,0205
m	2,55	2,611	2,610	2,614	2,627
RSME	0,0374	0,0488	0,0486	0,0492	0,0446

	Crudo sin Nanopartículas	**Al 100 mg/L**	**Al 1000 mg/L**	**Al-A 1000 mg/L**	**Al-B 1000 mg/L**
η_∞ (cP)	21497,76	21701,18	21698,76	21557,05	20486,17
η_0 (cP)	87857,79	86847,72	84335,92	87697,57	85215,54
α (s)	0,0205	0,0209	0,0217	0,0208	0,0207
m	2,55	2,65	2,67	2,57	2,62
RSME	0,0374	0,0438	0,0447	0,0401	0,0437

	Crudo sin Nanopartículas	**Si07 100 mg/L**	**Si07 1000 mg/L**	**Si07A 1000 mg/L**	**Si07B 1000 mg/L**
η_∞ (cP)	21497,76	20953,69	18617,21	21945,71	21704,47
η_0 (cP)	87857,79	85926,09	77621,58	87757,28	86802,22
α (s)	0,0205	0,0213	0,0202	0,0207	0,0206
m	2,55	2,36	2,33	2,60	2,56
RSME	0,0374	0,0478	0,0413	0,0408	0,0363

La Figura 1-15 presenta la interacción de las nanopartículas con el medio poroso, mediante la medición de valores del ángulo de contacto al agua para los diferentes tipos de nanopartículas en un sistema de roca sintético humectable al aceite, las concentraciones se evaluaron principalmente a 100 mg/L teniendo en cuenta que la mayoría de los estudios sobre cambios positivos en la humectabilidad del medio poroso se reportan a bajas concentraciones de nanopartículas [43]. El mayor cambio observado fue con nanopartículas de Si07 a 100 mg/L, aumentando la afinidad en un 56% con respecto al sistema base, sin embargo, la medición se realiza a 1000 mg/L debido a que a esta concentración se observó el único cambio en reducción de viscosidad del crudo e idealmente es necesaria una sinergia en estas propiedades. A esta concentración de nanopartículas, se observa un aumento de un 37% en la humectabilidad al agua. Por este motivo y a pesar de haber obtenido un resultado más favorable a 100 mg/L, se continuó la experimentación a 1000 mg/L. La alteración de la humectabilidad se da por procesos adsortivos de las nanopartículas sobre la superficie de la roca del yacimiento, formando una capa humectable al agua donde las fuerzas viscosas superan las fuerzas capilares [143].

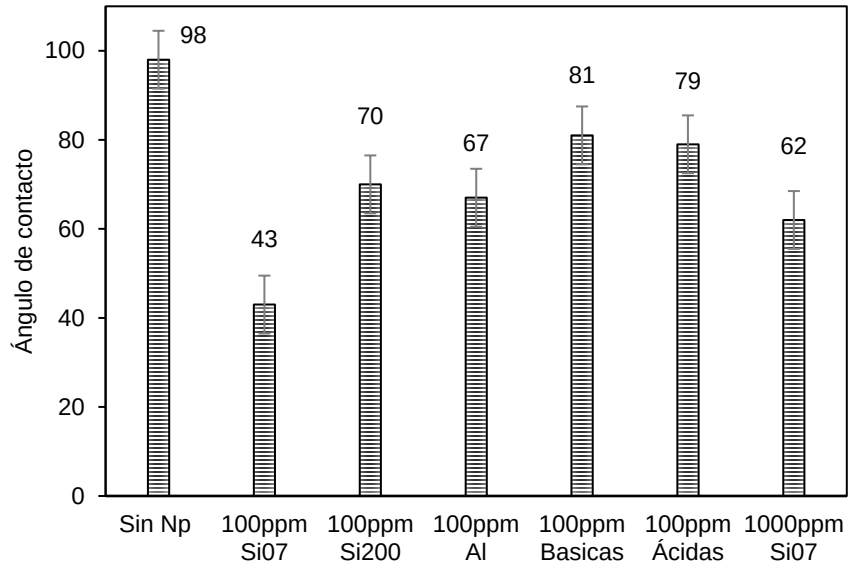
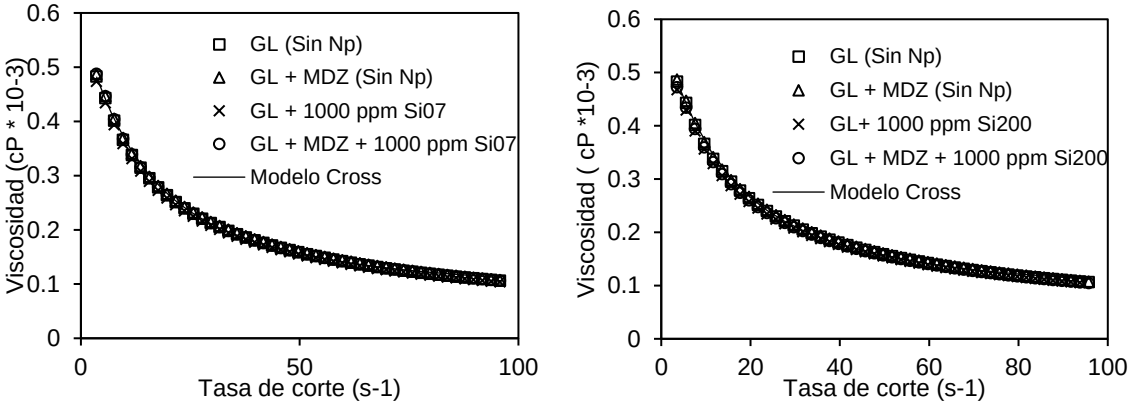
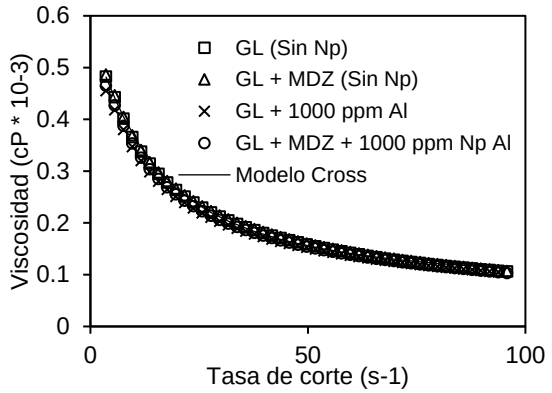


Figura 1-15. Ángulo de contacto al agua de núcleos sintéticos humectables al aceite en contacto con dispersiones acuosas de nanopartículas durante 24 horas a 170 F

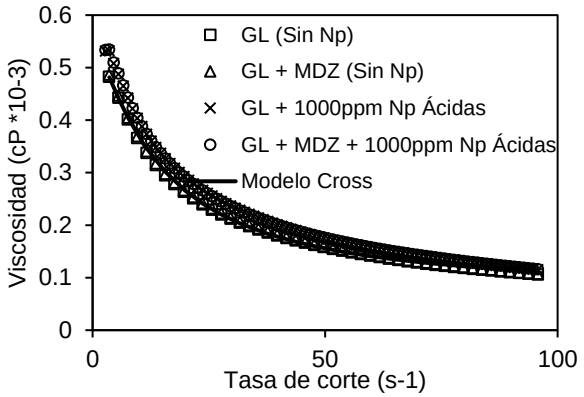
La



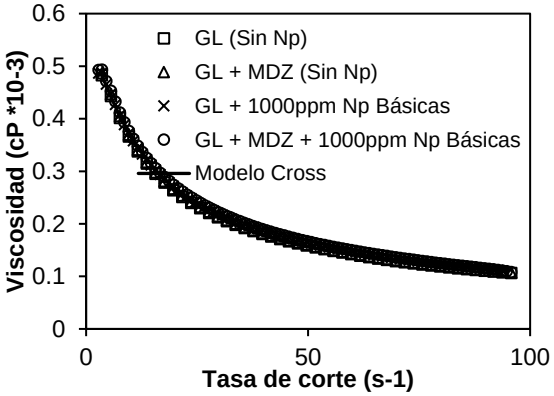
a) **b)**



c)



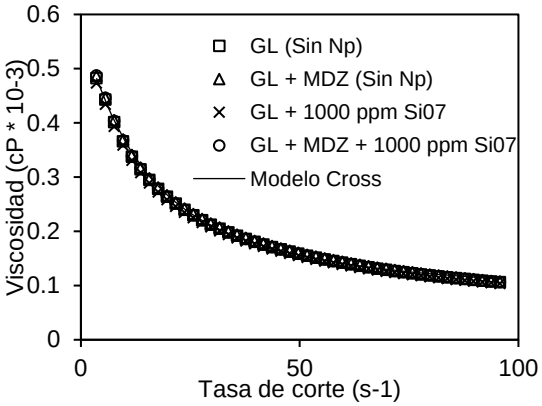
d)



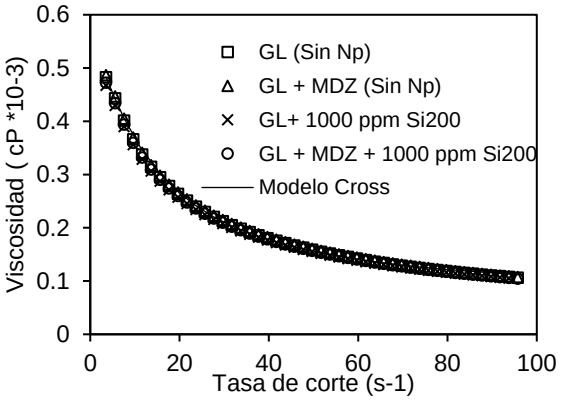
e)

Figura 1-16 presenta la interacción de las nanopartículas en presencia del modificador de potencial Z, al ser este uno de los aditivos críticos del fluido de fractura. La evaluación se realiza a través de la medición del comportamiento reológico del gel lineal con y sin nanopartículas, antes y después de la adición del modificador de potencial Z, esta medida permite atribuir los cambios en la viscosidad del fluido a causa de la aglomeración o inestabilidad de las nanopartículas. La viscosidad del gel no cambia en ninguno de los escenarios evaluados, por lo que se demuestra la estabilidad de cada nanopartícula después de estar en contacto con el modificador de potencial Z, además se observa que los nanomateriales con modificaciones superficiales ácidas y básicas no se alteran, este comportamiento puede sustentarse en las mediciones de potencial Z en las que el valor del punto isoeléctrico no varía considerablemente cuando las nanopartículas adquieren la modificación de la superficie. Se observa un fluido con comportamiento pseudoplástico que disminuye su viscosidad a medida que aumenta la tasa de corte [144], característico de este tipo de fluidos poliméricos [145] debido a que el tamaño de la molécula de goma guar

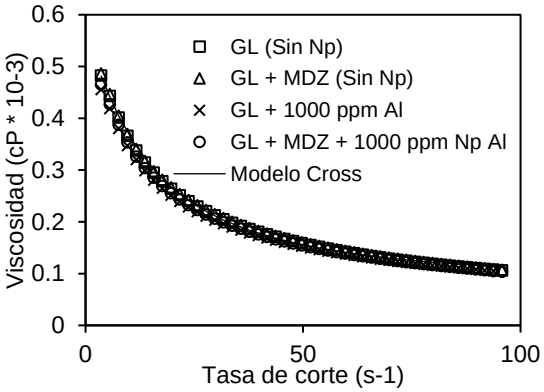
es grande [146] en comparación con moléculas como el agua que poseen comportamientos reológicos newtonianos.



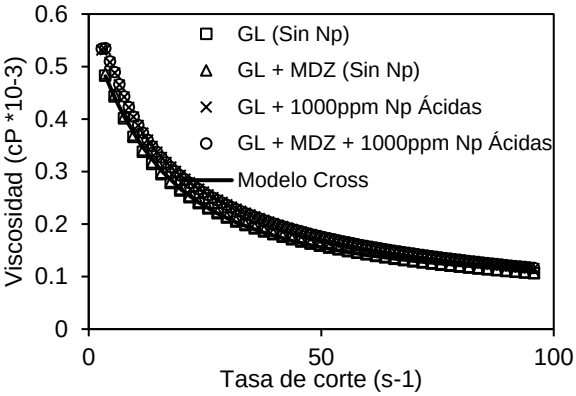
a)



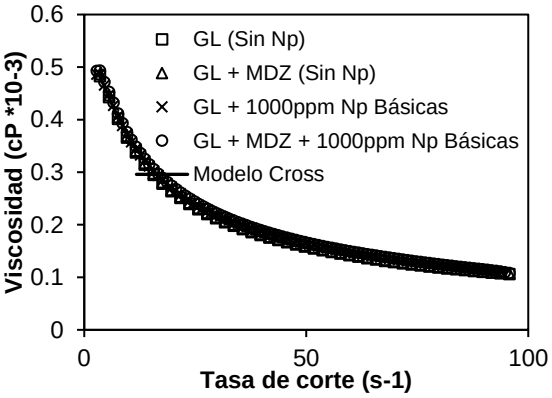
b)



c)



d)



e)

Figura 1-16. Curvas comparativas de comportamiento reológico del gel lineal antes y después de la adición del modificador de potencial Z (MDZ) con y sin nanopartículas a) Si07 b) Si200 c) Al d) Np ácidas y e) Np básicas. Medido a 77 F y presión atmosférica.

La Tabla 1-11 presenta los parámetros del modelo Cross aplicado para determinar una tendencia lógica del comportamiento reológico del gel lineal antes y después de la adición de Z-Flow con y sin nanopartículas, en donde se puede observar un RSME menor a 1% indicando un buen ajuste. Además, se presenta solo un conjunto de valores ya que las tendencias observadas son prácticamente iguales.

Tabla 1-11. Parámetros del modelo reológico de Cross evaluados para los datos experimentales del comportamiento reológico del gel lineal antes y después de la adición del modificador de potencial Z con y sin nanopartículas.

η_∞ (cP)	η_0 (cP)	α (s)	m	RSME
0.069	0.555	0,068	1,24	0,992

Teniendo en cuenta que las nanopartículas de sílice 07 (Si07) presentan el mejor comportamiento en la evaluación de reducción de viscosidad del crudo pesado, mayor alteración de la humectabilidad del medio poroso y buena estabilidad al contacto con el modificador del potencial zeta. La interacción con el polímero goma guar, se realiza solo con este tipo de nanopartículas a una concentración constante de 1000 mg/L. La Figura 1-17 presenta las curvas de calibración obtenidas a partir de valores conocidos de concentración y medidas de absorbancia, además se evidencian las ecuaciones representativas con las cuales es posible encontrar a partir del valor de la absorbancia la concentración deseada. Se presentan dos regiones de concentraciones con comportamiento diferente y punto de inflexión en 900 mg/L el cual representa la concentración de agregación crítica del sistema.

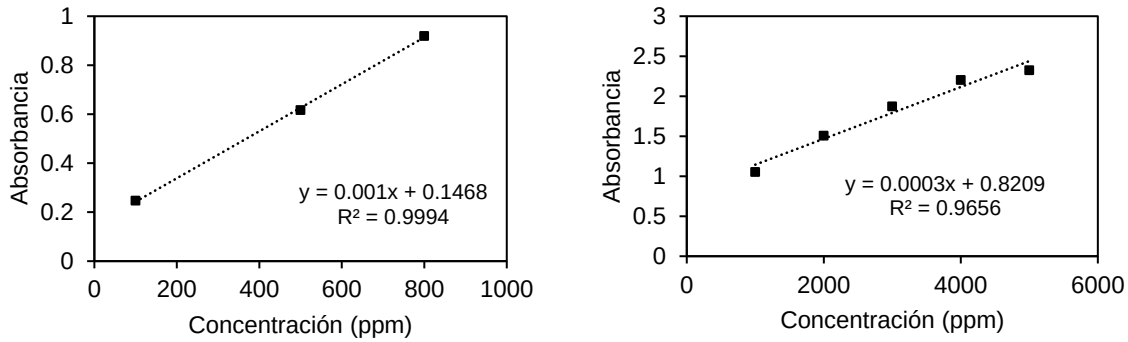


Figura 1-17. Curvas de calibración del polímero goma guar en medio acuoso y nanopartículas de Si07 a 1000 mg/L. Medido por el método I a 77 F y presión atmosférica

La Figura 1-18 presenta la isoterma de adsorción desarrollada por el método I [124] en el que la concentración de nanopartículas permanece constante e igual a 1000 mg/L y punto a punto la concentración del polímero varía. Las propiedades autoasociativas de las moléculas de goma guar permiten utilizar el modelo SLE (Equilibrio Sólido-Líquido) [147], basado en la teoría química, que brinda información sobre la afinidad entre sitios activos del adsorbente y las moléculas del adsorbato, en este caso de nanopartículas Si07 y las moléculas de goma guar respectivamente. Según la clasificación IUPAC, [148] la adsorción de polímero en la superficie de nanopartículas de Si07 presenta la forma de una isoterma tipo I, que es característica de un proceso de adsorción en monocapa, la cantidad adsorbida se acerca a un valor límite determinado por el volumen de microporos accesibles y no por una superficie interna. En general, las isotermas tipo I muestran una alta afinidad entre adsorbente y adsorbato.

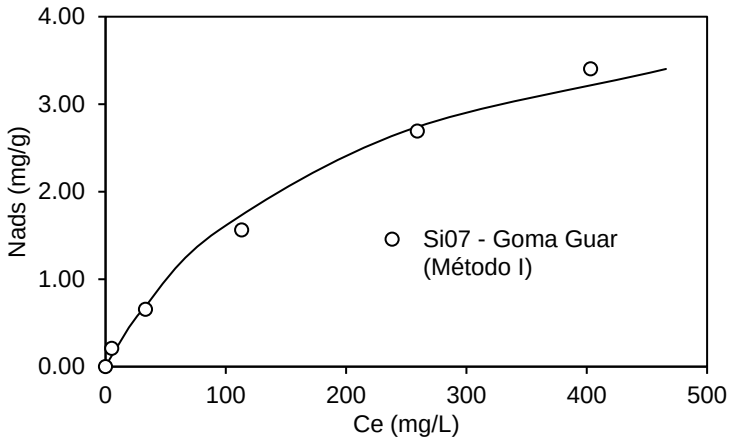


Figura 1-18. Isoterma de adsorción del polímero goma guar en medio acuoso y nanopartículas Si07 a 1000 mg/L. Medido por el método I a 77 F y presión atmosférica

La relación a temperatura constante entre la cantidad adsorbida y la concentración en equilibrio dada al final del proceso adsortivo es comúnmente conocida con la siguiente expresión

$$N_{ads} = (C_i - C_e)\ \frac{V}{W} \tag{1-2}$$

Donde, C_i: Concentración inicial (mg/L); C_e: Concentración Equilibrio (mg/L); V: Volumen de Solución (L); W: Masa de Nanopartículas (g).

Finalmente, es importante modelar el proceso adsortivo teniendo en cuenta las características del sistema. El modelo SLE describe las isotermas de adsorción dependientes de la temperatura utilizando tres parámetros a saber: la cantidad máxima adsorbida, la constante de las reacciones i-mer y la constante de la ley de Henry. A continuación, se muestra las ecuaciones correspondientes al modelo SLE a bajas presiones.

$$C_e = \frac{\psi H}{1+K\psi} exp\left(\frac{\psi}{N_{ads}}\right) \tag{1-3}$$

Además

$$\psi = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4K.\xi}}{2K} \qquad \text{y} \qquad \xi = \left(\frac{N_{ads}.N}{N_{ads}-N}\right) \tag{1-4}$$

Donde, N(mg/m^2) es la cantidad adsorbida, N_{ads} (mg/g) es la cantidad máxima adsorbida, C_e (mg/L) corresponde a la concentración en el equilibrio. El parámetro K (g/g) es una constante de reacción, la cual se encuentra relacionada con el grado de auto asociación de las moléculas en la superficie del adsorbente y H (mg/g) es la constante de Henry, ligada con la preferencia de las moléculas a permanecer en la solución y en la fase adsorbida. Valores altos de K indican un alto grado de auto asociación. Además, si el valor H es bajo, indica una gran afinidad de las moléculas de goma guar por permanecer en la fase adsorbida, debido a altas interacciones entre la molécula y la superficie del material.

La Tabla 1-12 presenta los valores obtenidos del modelo SLE, donde se puede reafirmar una alta afinidad entre adsorbato - adsorbente ya que existe un valor bajo del parámetro H, además, el valor RSME permite inferir un buen ajuste del modelo estando por debajo del 10% aceptado.

Tabla 1-12. Parámetros del modelo SLE de la isoterma de adsorción del polímero goma guar en medio acuoso y nanopartículas Si07 a 1000 mg/L.

$H\ (mg/g)$	$K(mg/g)$	$N_{ads}\ (mg/g)$	$RSMS$
0,037	0,072	5,75	3,99

1.3.5 Evaluación del Nanofluido de Fractura

En la Tabla 1-13 se muestra el cambio de viscosidad del fluido de fractura con y sin nanopartículas, evaluado para el primer esfuerzo y reportado a las tasas de corte que se utilizan en la norma API RP 39, en donde puede apreciarse que el menor porcentaje de cambio se obtuvo al adicionar nanopartículas Si07, esta propiedad es beneficiosa ya que el enfoque de este trabajo es mantener el comportamiento reológico del fluido de fractura, y lograr el uso múltiple de las nanopartículas con afectaciones directas en mejoras de movilidad demostrada anteriormente con el cambio de humectabilidad en el medio poroso y la reducción de la viscosidad del crudo pesado.

Tabla 1-13. Valores comparativos entre la viscosidad del fluido de fractura base y el nanofluido de fractura para el primer esfuerzo.

Tasa de corte (s^{-1})	μ F. F base (cP)	μ Si200 (cP)	Cambio (%)	μ Al (cP)	Cambio (%)	μ Si07 (cP)	Cambio (%)
25	1850	3453	86	2376	28	2406	30
50	1332	1611	21	1521	14	1327	0,3
75	998	1184	19	1260	26	1078	8
100	915	954	4	955	4	913	0,2

La Figura 1-19 presenta una prueba completa del comportamiento reológico del nanofluido y su proceso de ruptura en condiciones de presión, temperatura, esfuerzo y tiempo. Se evaluó la nanopartícula de Si07 a 1000 mg/L ya que mostró buenos resultados en las etapas anteriores de reducción de la viscosidad del crudo pesado, alteración de la humectabilidad y también, un menor porcentaje de cambio en la viscosidad del fluido de fractura al primer esfuerzo. Como se esperaba, el primer esfuerzo es según se presenta en la Tabla 1-13 observando comportamientos reológicos similares, sin embargo, las viscosidades de ambos fluidos difieren considerablemente para los demás esfuerzos. El nanofluido de fractura presenta un comportamiento acelerado del proceso de ruptura, con valores de viscosidad cercanos a cero en el segundo tren de esfuerzos aplicados.

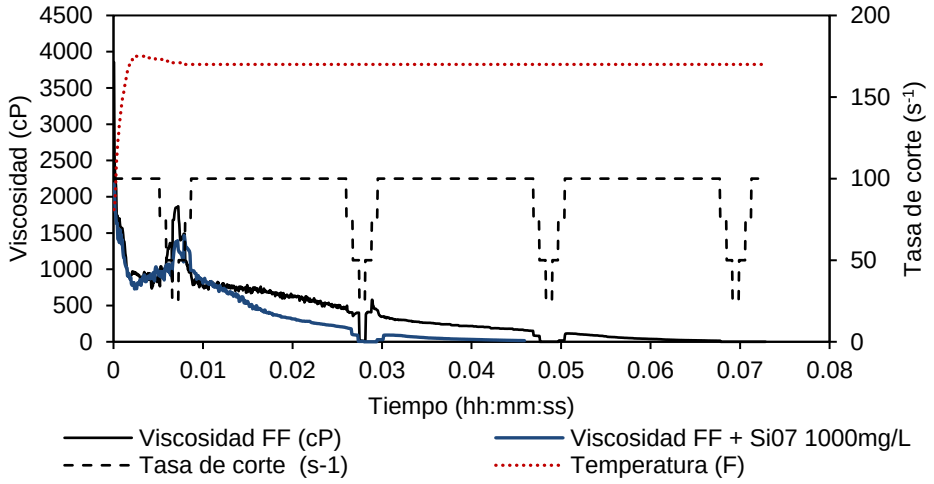


Figura 1-19. Comportamiento reológico del fluido de fractura base y el nanofluido de fractura. Medido a 170 F, 5500 psi y tasas de corte de 0 a 100 s^{-1} en pasos de 25 s^{-1}.

La situación observada previamente puede considerarse una oportunidad para optimizar la formulación del FF original con 1000 mg/L de Si07. En este sentido, para alcanzar el comportamiento reológico deseado para el nanofluido de fractura, se realizan diversas reducciones de cantidad de rompedores. La Figura 1-20 presenta una prueba completa del comportamiento reológico del nanofluido y su proceso de ruptura en condiciones de presión, temperatura, esfuerzo y tiempo, encontrando que con una reducción de un 20% en el rompedor oxidante y del 10% en el rompedor tipo éster se puede obtener una réplica prácticamente exacta del comportamiento reológico, lo que permite llevar a cabo uno de

los objetivos secundarios de la investigación al disminuir la carga de aditivos y mantener la conducta original del fluido.

Esta condición en presencia de nanopartículas de sílice puede explicarse por los hallazgos realizados con la isoterma de adsorción del polímero a base de goma guar sobre este tipo de nanomaterial. En ausencia de nanopartículas, los grupos hidroxilo libres formarían entre sí un enlace de hidrógeno, incluso con la ayuda del reticulante. Por el contrario, esos grupos libres preferirían interactuar con las nanopartículas de Si07 cuando se agregan, convirtiéndolas en un punto de nucleación. En el último escenario, se formarían menos enlaces de hidrógeno mediante interacciones polímero-polímero, lo que implica que los rompedores añadidos para interrumpir este tipo de interacciones encuentran menos enlaces por romper y por ende estarían en exceso.

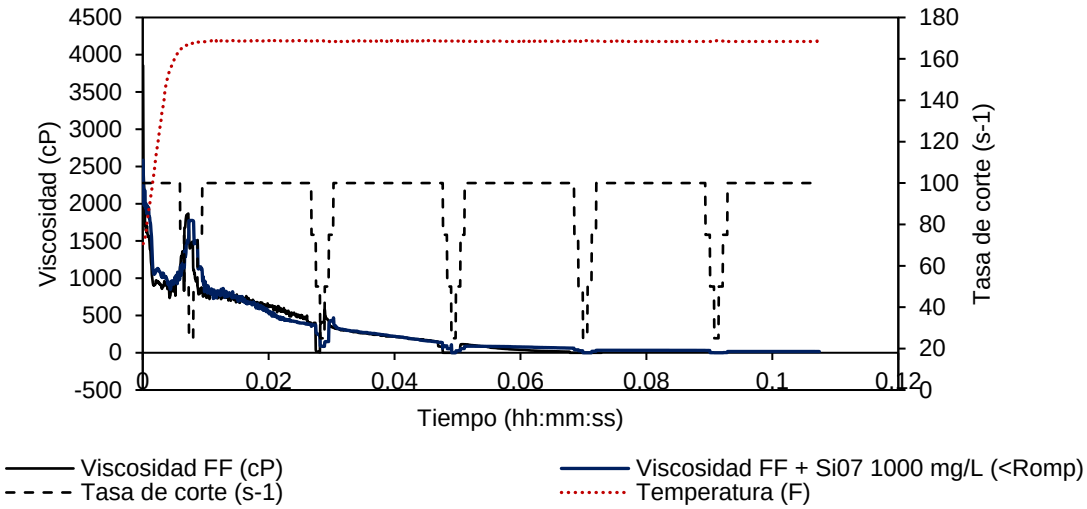


Figura 1-20. Comportamiento reológico del fluido de fractura base y el nanofluido de fractura con disminución de rompedores. Medido a 170 F, 5500 psi y tasas de corte de 0 a 100 s^{-1} en pasos de 25 s^{-1}.

Luego de garantizar un comportamiento reológico adecuado que permitiera mantener las condiciones necesarias para generar geometría de fractura y además acarrear el material apuntalante durante una operación de fracturamiento hidráulico, es importante validar que la interacción de las nanopartículas inmersas en el fluido de fractura continúa alterando de forma positiva la humectabilidad del medio poroso. La Figura 1-21 presenta los resultados de la prueba cuantitativa de alteración de humectabilidad a través de la imbibición

espontánea de agua en 4 núcleos sintéticos de roca mojable al agua, con su mojabilidad restaurada al aceite y luego de ser sumergida en los fluidos de fracturamiento original y nanofluido de fractura optimizado anteriormente. Los resultados obtenidos evidencian que existe una pequeña mejoría de la humectabilidad del núcleo humectable al aceite tratado con el fluido de fractura original, lo que puede explicarse si se considera la naturaleza hidrófila del polímero, sin embargo, esta alteración es poco significativa si se observa comparativamente contra la curva de imbibición espontánea del núcleo humectable al aceite tratado con el nanofluido de fractura optimizado, en el que a lo largo de todo el proceso de imbibición se observa como paulatinamente se acerca a la curva base del núcleo totalmente humectable al agua, está claro entonces el efecto de la presencia de nanopartículas de Si07 a 1 000 mg/L, por ejemplo, a los 120 min el peso normalizado siguió el orden: roca humectable al aceite < FF original < NanoFF optimizado < roca humectable al agua con valores de 0,47, 0,55, 0,88 y 0,99, respectivamente. Estos resultados han sido respaldados por trabajos que exponen las nanopartículas como agentes que mejoran la humectabilidad de las areniscas [149, 150].

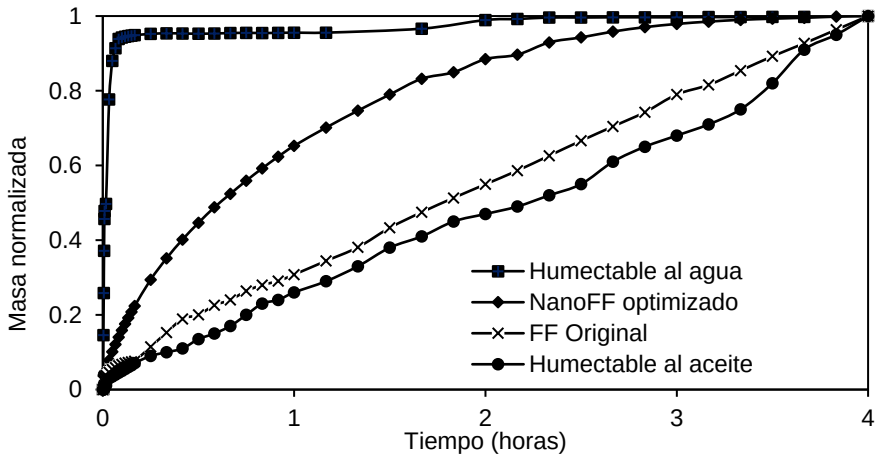


Figura 1-21. Curvas de imbibición espontánea a núcleos sintéticos de arena otawa medidas a 25°C y presión atmosférica para 4 sistemas: humectable al agua, al aceite y humectables al aceite en contacto, durante el proceso de ruptura de 16 horas a 170 F y 50 psi, con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado.

De forma ilustrativa, la Figura 1-22 presenta el registro fotográfico de los núcleos recuperados justo después de ser sometidos al proceso de ruptura del fluido de fractura

original y el nanofluido de fractura optimizado. Si bien el fracturamiento hidráulico puede ser considerado el mejor mecanismo de remediación de daño de formación, ha sido reportado en literatura que la presencia de residuos poliméricos de los fluidos de fractura pueden disminuir la efectividad de la conductividad en el medio poroso [151, 152], bajo las mismas condiciones de arme y ruptura del fluido de fractura, es posible observar que el núcleo en contacto con el nanofluido de fractura presenta una superficie más limpia.

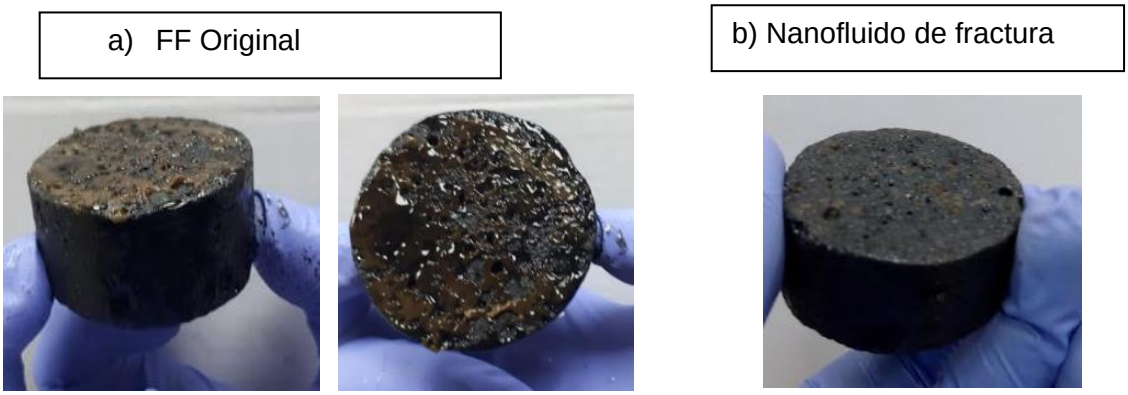


Figura 1-22. Registro fotográfico de sistemas humectables al aceite en contacto con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado, durante el proceso de ruptura de 16 horas a 170 F y 50 psi.

Luego de confirmar la alteración positiva de la humectabilidad del medio poroso en contacto con el nanofluido de fractura optimizado, se evalúan mediante pruebas dinámicas de desplazamiento positivo, las condiciones creadas en la zona de alta conductividad correspondiente al apuntalante y las condiciones de flujo a nivel de la cara de formación. En este sentido, la Tabla 1-14 presenta las condiciones de las pruebas para los cuatro escenarios evaluados correspondientes a los medios porosos de propante en contacto con el fluido de fractura original y nanofluido de fractura optimizado y a la cara de los núcleos de formación en contacto con los mismos dos fluidos respectivamente.

Tabla 1-14. Condiciones de presión, temperatura, caudal y fluidos de inyección de pruebas de desplazamiento positivo.

Condiciones de pruebas de desplazamiento positivo	
Presión de sobrecarga (psi)	3200
Presión de poro (psi)	1200
Temperatura (°F)	190
Caudal de inyección (cm3/min)	0.3
Fluidos de inyección	
Salmuera	Formulación sintética a partir de agua de formación
Crudo	Crudo pesado

La Tabla 1-15 presenta las características de los empaques de propante utilizados para llevar a cabo las pruebas dinámicas de desplazamiento positivo para el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado, en donde se puede apreciar que las condiciones de cada medio poroso pueden considerarse iguales a nivel práctico.

Tabla 1-15. Características de medios porosos de propante utilizados en pruebas de desplazamiento positivo para FF original y NanoFF optimizado.

	Fluido de fractura original	**Nanofluido de fractura optimizado**
Propante	Arena Carbolita 20/40	Arena Carbolita 20/40
Longitud (cm)	7.22	7.18
Diámetro (cm)	3.81	3.81
Volumen poroso (cm^3)	21.7	21.4
Porosidad (%)	26.4	26.1

La Figura 1-23 presenta las curvas de permeabilidades relativas al petróleo (Kro) y al agua (Krw) para el sistema base y los sistemas luego del contacto con el FF original y el NanoFF optimizado medidas en un medio de propante. Se puede observar que la presencia de cualquier fluido de fractura causa algún daño a los medios porosos, asociado principalmente al residuo polimérico que se ha reportado en estudios anteriores [151, 152], y además a la imposibilidad de generar a nivel de laboratorio una fractura real en un medio poroso de permeabilidad reducida, para introducir el material propante en forma de fractura y así propiciar un cambio de régimen de flujo hacia un medio más conductivo [153], que

en efecto denotaría siempre un cálculo de daño negativo [154]. Sin embargo, existen diferencias notables entre ambos fluidos evaluados. Uno relacionado con el incremento del 14,3% en la saturación de aceite residual (Sor) para el FF original, en comparación con el 5,15% obtenido para el nanofluido de fractura optimizado. Este resultado significa que se retendrá menos petróleo en los medios de propante para las operaciones de fracturamiento hidráulico realizadas con el nanofluido de fractura. En cuanto a la saturación residual de agua (Swr), también se puede notar un incremento para el sistema en presencia de nanomateriales, mostrando una Swr del 11,7% un poco mayor en comparación, con el sistema de fluido de fractura original de 11%. Así, las nanopartículas también propician la retención de agua en los medios.

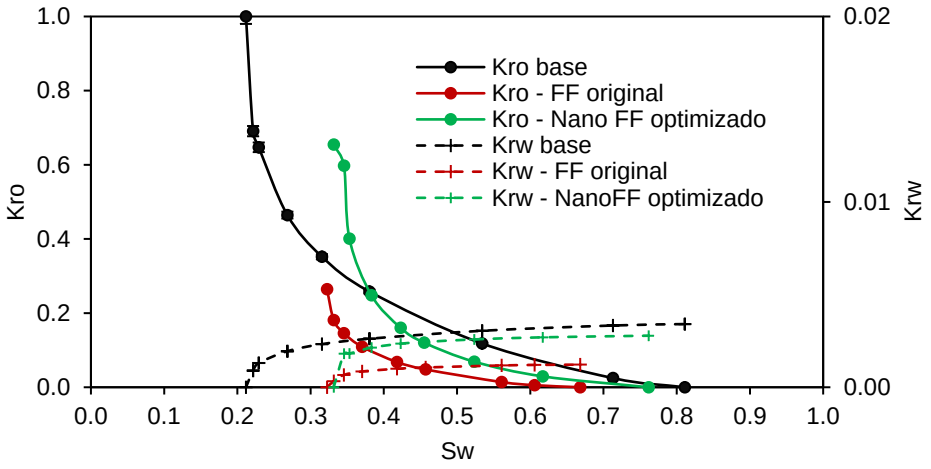


Figura 1-23. Curvas de permeabilidad relativa antes y después de la inyección de fluido de fractura original y nanofluido de fractura optimizado en medio poroso de propante.

La diferencia más significativa en los sistemas con ausencia y presencia de nanopartículas se puede observar en el comportamiento de Kro. Así, la Figura 1-24 presenta las gráficas de daño, medido como la reducción del Kro en comparación con el sistema base, frente a la saturación de agua. Se observó que el daño más bajo causado por el FF original fue del 53% para una Swr del 35% y alcanzó un valor de daño máximo del 96% para una Swr del 65%. Por otro lado, en el intervalo definido por el inicio de su ventana de movilidad y una Swr de aproximadamente el 40%, el sistema con NanoFF optimizado está por encima del sistema base, provocando un efecto estimulante. Después de eso, el daño a la formación

fue siempre mucho menor que el observado en el sistema FF original. Como se esperaba, la reducción del daño condujo a incrementos en el petróleo recuperado. Por lo tanto, se observó un factor de recobro 28% mayor para el NanoFF en comparación con el fluido de fractura original.

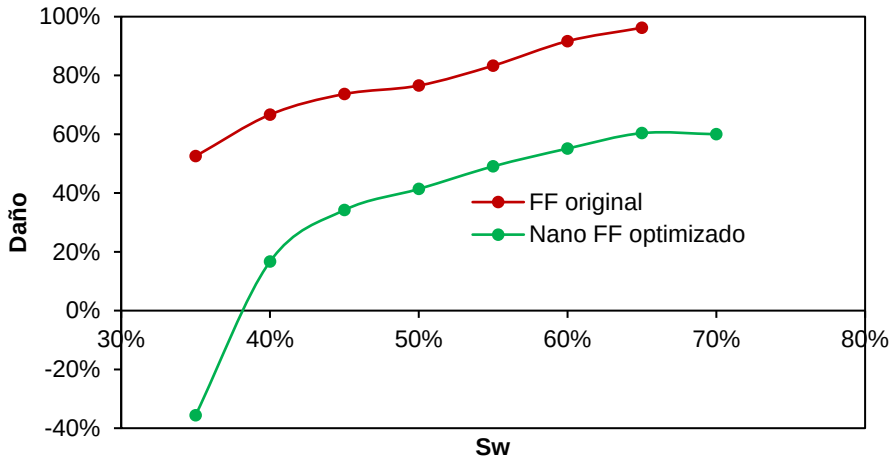


Figura 1-24. Curvas de daño de formación calculado a diferentes saturaciones de agua del medio de propante en contacto con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado.

La Tabla 1-16 presenta las características de dos núcleos de formación característicos del campo de interés, utilizados para llevar a cabo las pruebas dinámicas de desplazamiento positivo para el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado cuando cada fluido ha estado en contacto con la cara del núcleo durante el proceso de ruptura, simulando el borde de la fractura en una operación de fracturamiento hidráulico y el posible filtrado que se da hacia la formación. Se puede apreciar que las condiciones de cada medio poroso pueden considerarse iguales a nivel práctico.

Tabla 1-16. Características de medios porosos de núcleos de formación utilizados en pruebas de desplazamiento positivo para FF original y NanoFF optimizado.

	Fluido de fractura original	**Nanofluido de fractura optimizado**
Código	Cas No 042 – 7542.5’	Cas No 042 – 7541.5’
Longitud (cm)	6.75	6.85
Diámetro (cm)	3.71	3.76
Volumen poroso (cm^3)	15.9	16.8
Porosidad (%)	21.8	22.1

La Figura 1-25 presenta las curvas de permeabilidades relativas al petróleo (Kro) y al agua (Krw) para el sistema base y los sistemas luego del contacto con el FF original y el NanoFF optimizado, medidas en núcleos de formación. Se puede observar que la reducción de la movilidad del crudo fue menor en toda su ventana de movilidad cuando se utilizó el NanoFF optimizado, manteniéndose incluso cerca de la base Kro para Swr de 0,43 a 0,75. La saturación residual de aceite (Sor) aumentó un 13,2% en el núcleo que estuvo en contacto con el fluido de fractura original, mientras que el núcleo en contacto con el nanofluido de fractura tuvo un aumento del 5,3%. Tal como sucedió con los medios porosos de propante, se espera entonces que el núcleo de formación retenga menos petróleo cuando se realice un fracturamiento hidráulico con nanofluido de fractura optimizado. Además, el NanoFF optimizado provocó un aumento en la saturación residual de agua (Swr) del 10,1%, en comparación con el 6,9% causado por el FF original, lo que implica una mejora en la razón de movilidad de la fase de interés

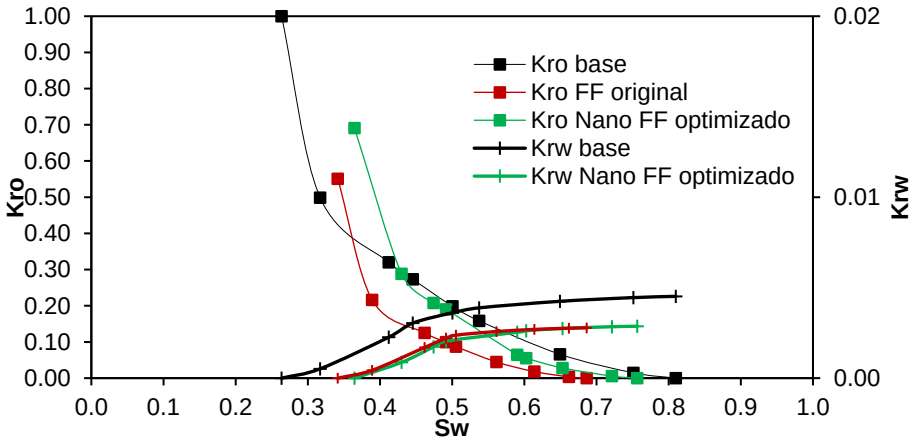


Figura 1-25. Curvas de permeabilidad relativa antes y después del contacto con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado en núcleos de formación.

La Figura 1-26 presenta las gráficas de daño, medido como la reducción del Kro respecto al sistema base, frente a la saturación de agua. Se observó que el daño más bajo causado por el FF original fue del 44% para una Swr del 40% y alcanzó un valor máximo de daño del 89% para una Swr del 65%. En general, para el NanoFF optimizado, el daño a la formación siempre fue mucho menor que el observado para el sistema FF original. Como se esperaba, la reducción del daño condujo a incrementos en el petróleo recuperado. Por lo tanto, se observó un factor de recobro 28% mayor para el NanoFF en comparación con el fluido de fractura original.

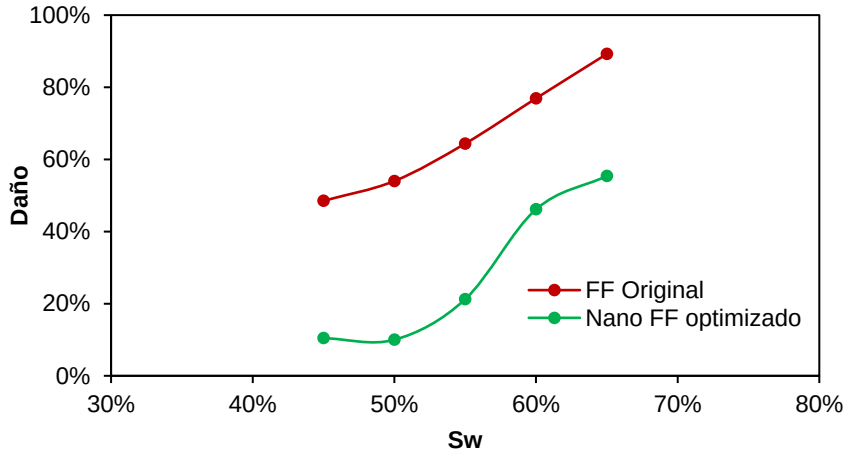


Figura 1-26. Curvas de daño de formación calculado a diferentes saturaciones de agua del núcleo de formación en contacto con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado.

Un parámetro importante en la evaluación de la inclusión de nanopartículas en el fluido de fractura es la interacción de estas con el crudo y su capacidad de reducir su viscosidad, tal y como se evidenció en la sesión 1.3.4. En este sentido, se aprovechan los efluentes de petróleo durante la evaluación del factor de recobro en las últimas pruebas dinámicas, en donde se inyectaron volúmenes porosos específicos de petróleo en la muestra del núcleo de formación para evaluar el impacto del FF original y el NanoFF optimizado en la viscosidad del crudo. La medición de viscosidad se realizó cada 0,5 volúmenes porosos inyectados (IPV) a diferentes velocidades de corte y a 25°C. La Figura 1-27 presenta el porcentaje de reducción de viscosidad del crudo inyectado a través del núcleo de formación

en contacto con el nanofluido de fractura y el fluido de fractura original. Se observó una reducción del 32,3% de la viscosidad producida en el tercer volumen poroso del sistema NanoFF optimizado en comparación con el FF original. La reducción de la viscosidad del crudo mediante la interacción con nanopartículas ha sido reportada en varios trabajos, relacionando este fenómeno con procesos de adsorción entre la superficie de las nanopartículas y los asfaltenos presentes en el crudo pesado [41]. Precisamente, la naturaleza autoasociativa de los asfaltenos los lleva a procesos de formación de grandes redes viscoelásticas que son causales del aumentando en la viscosidad del crudo [155]. En este sentido, la alta afinidad entre los asfaltenos y las nanopartículas a base de sílice hizo que estas últimas presentaran una alta capacidad de adsorción para este tipo de moléculas [156], disminuyendo el tamaño de los agregados de asfaltenos y alterando las redes viscoelásticas formadas lo que concluye en una reducción de la viscosidad del crudo, especialmente para hidrocarburos con un alto contenido de asfaltenos [41].

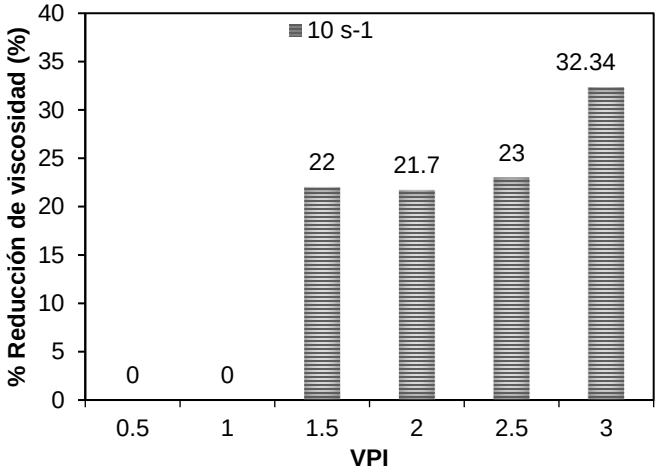


Figura 1-27. Porcenteje de reducción de viscosidad de crudo para los volúmenes porosos producidos en las pruebas dinámicas realizadas en núcleos de formación en contacto con el fluido de fractura original y el nanofluido de fractura optimizado.

2. Aplicación del Nanofluido de fractura en campos colombianos

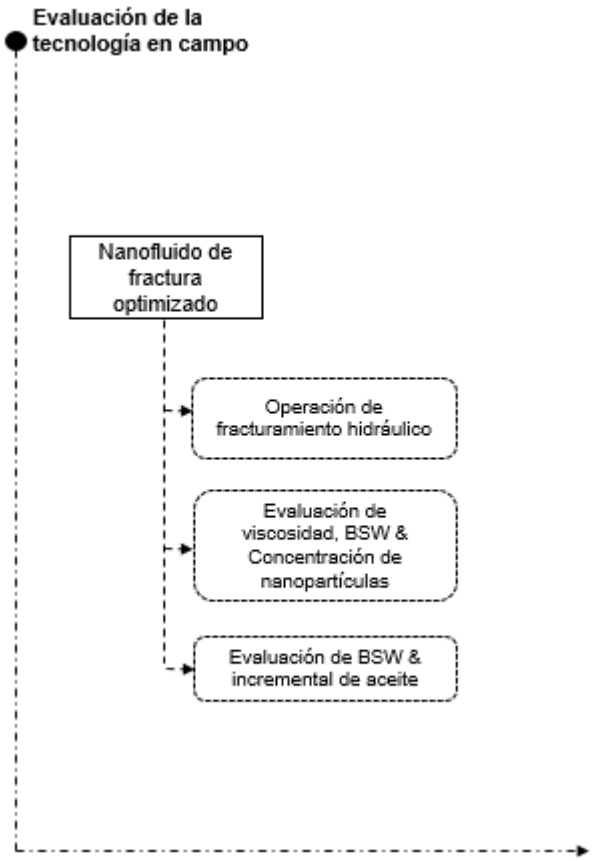
En el presente capítulo, se describen los procedimientos y metodologías llevados a cabo para el desarrollo de la evaluación del nanofluido de fractura en campos petroleros de crudo pesado en Colombia. Se evidencian los procesos y retos de llevar la tecnología a las operaciones en campo, los resultados obtenidos a lo largo del tiempo en cuanto a disminución de viscosidad del crudo, aumento de productividad y disminución de %BSW en los pozos en los que se desarrolla la tecnología.

2.1 Materiales

En las diferentes operaciones llevadas a cabo en campo, se utilizó tratamiento orgánico DIX (Diesel Inhibido Xileno) y un preflujo orgánico con nanopartículas Si07 evaluadas a lo largo de la investigación a nivel de laboratorio, esto con el fin de acondicionar el medio poroso y disminuir el daño de formación por escamas inorgánicas, característico de los yacimientos de crudo pesado en los que se implementó la tecnología [157]. Se usó nanopartículas de Si07 dispersas en un fluido estable con el fin de facilitar el transporte hasta las locaciones en campo y finalmente se empleó el fluido de fractura comercial de base acuosa otorgado por una compañía prestadora de servicios.

2.2 Métodos

Esta sección presenta la evaluación de la tecnología en campo como el primer ensayo a nivel mundial de este tipo de fluido, culminando con soportes comparativos de parámetros en el tiempo que evidencian el éxito de la aplicación. En este sentido, el Esquema 2.1 muestra el flujo de trabajo llevado a cabo.



Esquema 2.1 Flujo de trabajo experimental para aplicar y evaluar un nanofluido de fractura optimizado en campo petrolífero.

2.2.1 Operación de fracturamiento hidráulico

Se realizó varias visitas a campo con el fin de reconocer la operación y determinar el lugar más adecuado para incorporar el nanofluido. Durante la operación de bombeo se inicia con la inyección de 25 bbl de tratamiento orgánico DIX, seguidos 80 bbl de preflujo orgánico con nanopartículas y finalmente 25 bbl de tratamiento orgánico DIX. Finalizado el bombeo de estos preflujos orgánicos, es necesario dar un tiempo de remojo estimado de mínimo 3 horas y si la operación en campo lo permite, este remojo puede ser de hasta 12 horas

[158], el tiempo de horario nocturno justo antes de realizar la operación de fracturamiento hidráulico que habitualmente suele ser en el día.

Luego de realizar el bombeo del preflujo orgánico con nanos, se realiza una prueba de inyectividad tipo SDRT (Step Down Rate Test) [159] en la que de forma escalonada se aumenta el caudal de bombeo hasta alcanzar el caudal que se espera en la operación de fracturamiento hidráulico, que suele ser entre 35 y 40 bpm garantizando régimen de fractura y presión estable en superficie. Una vez se tiene presión y caudal estable, se inicia un proceso de disminución de caudal, preferiblemente isócrono con el fin de observar el comportamiento de la presión a medida que la formación deja de recibir el estímulo del fluido ingresando, hasta que finalmente se hace un paro total de bombas dejando el caudal en cero, para iniciar el tiempo de declinación de presión hacia formación [160].

Los parámetros arrojados por la prueba de inyectividad son supremamente importantes al momento de realizar la operación de fracturamiento hidráulico, ya que, a partir de los valores del comportamiento de presión se obtienen análisis de ISIP (Instant Shut In Pressure) o presión instantánea al momento del pare total de bombas, con la que se determina parámetros de gradiente de fractura, además, se discretizan las presiones generadas por fricción en tubería, perforados y tortuosidad y finalmente se realiza el análisis de la función G que permite obtener información relevante de presión de cierre de fractura en superficie y en fondo, gradiente de cierre de fractura y tiempo, además parámetros relacionados con el fluido tales como eficiencia del fluido y tipo de filtrado hacia la formación [161-164].

Con todos los análisis mencionados anteriormente, se propone un tren de bombeo acorde a las condiciones de la formación, buscando siempre disminuir la fricción de perforados, el filtrado del fluido de fractura y aumentar la cantidad de material apuntalante que ingresa a la geometría de fractura.

Una vez se tiene en común acuerdo el tren de bombeo, se inicia la operación de fracturamiento hidráulico, la cual consta de 3 etapas globales: PAD, transporte y desplazamiento. La etapa de PAD que normalmente es de 35% a 40% del volumen de fluido, es la encargada de generar la geometría de fractura y se caracteriza por no tener material apuntalante, sin embargo, existen pozos generalmente de alta permeabilidad o con altas fricciones por perforados y tortuosidad que requieren que en la etapa de PAD se incluya un material solido regularmente fino que lima las asperezas de los perforados y

mejora la tortuosidad y además actúa como reductor de la tasa de filtrado al posarse en el límite de la fractura y la formación. Seguido se inicia la etapa de transporte, que como su nombre lo indica, es la encargada de acarrear el material apuntalante dentro de la fractura generada en la formación, para ello, se inicia un proceso paulatino de incremento de concentración de propante observando en todo momento la construcción de la presión de superficie y la presión neta del yacimiento con el fin de realizar un buen empaquetamiento de la fractura y lograr dejar la mayor concentración de propante en cara de formación. Finalmente, la etapa de desplazamiento consiste en el bombeo del volumen de tubería de un fluido no reticulado que deje el último bache de material apuntalante en cara de la formación y la tubería sin sólidos. Una vez finalizado el bombeo, inicia el tiempo de declinación de presión hacia formación y el acondicionamiento de los equipos y condiciones de superficie para dejar el pozo en producción [165, 166].

2.2.2 Evaluación de la tecnología en campo

Para el proceso de evaluación de la aplicación del nanofluido de fractura en campo, se realizó mediciones de viscosidad y %BSW en diferentes tiempos de producción de los pozos, así como la concentración residual de nanopartículas con el fin de tener el parámetro de perdurabilidad de la tecnología en tiempo real de producción del pozo.

A lo largo de la implementación de la tecnología, fue posible correlacionar pozos de características casi idénticas en cuanto a propiedades petrofísicas, de fluidos y de condiciones operativas al momento del fracturamiento hidráulico, encontrando 6 pozos a los que se les implementó el uso del nanofluido de fractura comparables con 6 pozos convencionales, por lo que se cotejó la tendencia incremental de aceite en el tiempo y la tendencia del BSW, todos los datos normalizados al tiempo cero de productividad.

2.3 Resultados y Análisis

2.3.1 Operación de fracturamiento hidráulico

Durante las visitas a campo, se evaluó la posibilidad de incorporar el nanofluido en diferentes equipos, entre ellos en la unidad de químicos, la unidad de mezcla blender, los

frac tanks y la unidad hidratadora. La premisa más importante en este proceso fue garantizar la adecuada dispersión del nanofluido en el medio acuoso, sin afectar el proceso de bombeo durante la operación de fracturamiento hidráulico.

Según las pruebas experimentales en laboratorio las nanopartículas se deben agregar en el medio acuoso antes de cualquier otro aditivo y deben tener un tiempo de dispersión de al menos media hora para garantizar un medio homogéneo. Es así como basados en esta premisa y teniendo en cuenta el tiempo de residencia del fluido de fractura en cada equipo, se descarta la posibilidad de agregarlas en el blender puesto que el fluido llega a este equipo en forma de gel lineal y tiene un tiempo de mezcla menor a un minuto, también se descarta la posibilidad de agregarlas en los frac tanks, principalmente porque son tanques que no tienen aspas de agitación y además en una operación de fracturamiento, la cantidad de agua a utilizar varía según el comportamiento de admisión de la formación, se descarta también la posibilidad de agregar las nanopartículas en la unidad de aditivos, ya que cada aditivo de esta unidad se incorpora al fluido de fractura al vuelo durante el bombeo llegando directamente a la tina del blender por lo que el tiempo de mezcla es menor a 1 minuto y como se mencionó anteriormente, el fluido llega como gel lineal, por lo tanto, se concluye que la forma más adecuada de garantizar un buen tiempo de dispersión de las nanopartículas a nivel de la operación en campo, es incorporándolas en la unidad hidratadora, ya que esta cuenta con un sistema de agitación constante que facilita la homogenización del fluido y tiene capacidad de 180 bbl, sin embargo, luego de bombear los primeros 180 bbl, el agua que ingresa a la unidad se hidrata con el polímero en un tiempo de aproximadamente 5 min, si se tiene en cuenta que el caudal de bombeo es de 35 bpm. Un tiempo de dispersión de nanopartículas de 5 minutos es muy bajo, por lo que se llega a la conclusión de agregar nanopartículas solamente en los primeros 180 bbl de fluido correspondientes a la primera parte del PAD. Analizando esta condición, se considera apropiado incorporar las nanopartículas en los primeros 180 bbl de fluido, debido a que este volumen sería el que principalmente se filtraría hacia la formación y por ende tendría mayor contacto con el crudo y el medio poroso que es el que realmente tiene humectabilidad al aceite y depositación de asfaltenos [167].

Luego de resolver los retos de llevar la tecnología hasta campo, se realiza la primera operación de fracturamiento hidráulico con nanofluido de fractura en febrero de 2019. La Figura 2-1 presenta el comportamiento de la presión de superficie, la presión del espacio anular y el caudal durante el bombeo de acondicionamiento de la formación ante el posible

daño por escamas orgánicas, en donde se inyectó 25 bbl de tratamiento DIX seguidos de 80 bbl de preflujo orgánico con nanopartículas y 25 bbl tratamiento DIX a caudales entre 1 y 5 bpm y presión de superficie promedio de 3193 psi, finalizando la inyección con 184 bbl de gel lineal a 22 bpm, utilizados para conocer el comportamiento de cierre de fractura a través del análisis de la función G y de esta manera determinar el tren de bombeo a llevar a cabo en la operación de fracturamiento hidráulico [159].

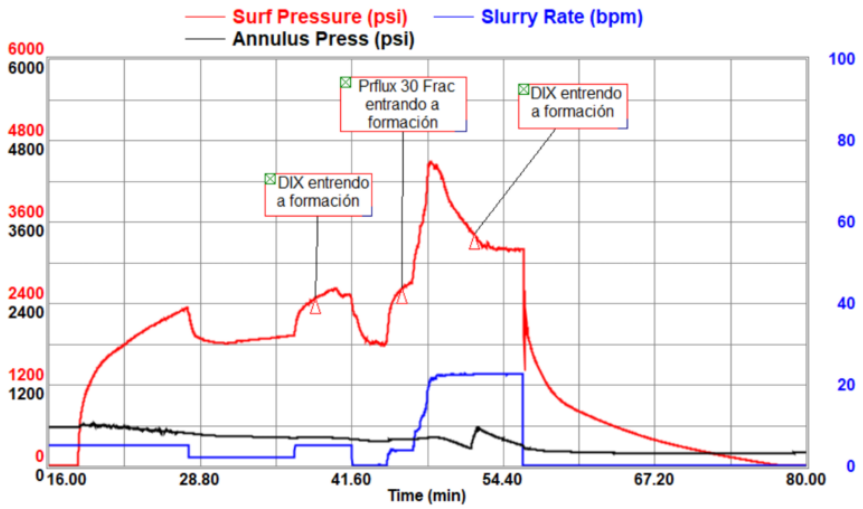


Figura 2-1. Gráfico del inyección a formación de preflujo orgánico DIX y orgánico con Nanopartículas para acondicionamiento de la formación antes de la operación de fracturamiento hidráulico

Después de un tiempo de remojo de 12 horas que favorecen la disolución de escamas orgánicas y acondicionan el medio a la recepción del nanofluido de fractura, se realiza la dispersión de nanopartículas Si07 a 1000 mg/L en 180 bbl de agua en la unidad hidratadora en constante agitación durante media hora, luego se incorpora el polímero al nanofluido de la unidad hasta obtener gel lineal, el cual una vez hidratado, pasa al blender en donde con ayuda de la unidad de químicos, se incorporan al sistema el resto de los aditivos del fluido optimizado evaluado en la investigación. La Figura 2-2 presenta el comportamiento de las presiones de superficie y anular, el caudal de bombeo y las concentraciones de apuntalante en superficie y en fondo del fracturamiento hidráulico del pozo, en donde los primeros 180 bbl bombeados corresponden al NanoFF optimizado y evaluado a lo largo de la investigación. La operación de fracturamiento hidráulico fue exitosa, con buena creación

de geometría de fractura, altura de 132.8 ft y longitud por ala de 219.8 ft, buen transporte de material apuntalante bombeado a concentraciones entre 0.75 libras por galón (ppg) y 7 libras por galón para un total de 121600 lb, dejando en formación un empaquetamiento óptimo evidenciado por el incremento de la presión al final del bombeo, lo que permite concluir que la adición de nanopartículas al fluido de fractura, no tiene incidencias negativas para llevar a cabo un fracturamiento hidráulico idóneo [167].

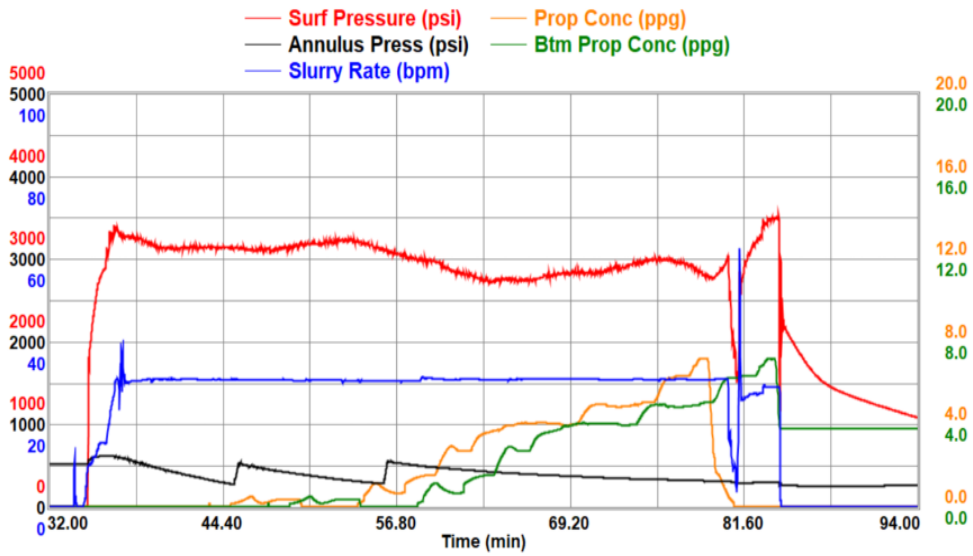


Figura 2-2. Gráfico de fracturamiento hidráulico con nanofluido de fractura optimizado en el volumen de PAD de 180 bbl.

2.3.2 Evaluación de la tecnología en campo

El principal beneficio del uso de la nanotecnología en el escenario del fracturamiento hidráulico en pozos de crudo pesado, radica en la oportunidad de mejorar las condiciones de producción al aumentar la relación de movilidad petróleo/agua en los medios porosos durante un período de tiempo sostenible. La Figura 2-3 resume los resultados del seguimiento realizado a la viscosidad del crudo, el % de BSW y cómo se relacionan con la concentración de nanopartículas residuales medida en los fluidos producidos. Para el día 0, relacionado con la línea base antes de la operación, se obtuvo un valor de viscosidad

del crudo de 121800 cP con un % de BSW superior al 98 %. Aproximadamente 20 días después de realizada la fractura hidráulica, la viscosidad del crudo alcanzó su valor mínimo de 8280 cP, equivalente al 6,8% de su valor original, es decir una reducción de viscosidad del 93,2%. La viscosidad máxima medida fue de 70367 cP correspondientes al 57.8% del valor inicial, manteniendo la reducción de viscosidad de más del 40% después de tres meses y transcurrido más de un año de la operación, se obtuvo un valor de 28440 cP, cerca de una cuarta parte de su viscosidad original. El BSW% siguió un comportamiento similar, cayendo al 37,3% en los primeros 20 días y alcanzando su medida más baja después de 86 días con 29,7%. Desde entonces, el %BSW aumentó lentamente, alcanzando un valor del 66% después de un año de la operación de fractura. Este resultado es muy importante si se considera que antes de esto el % de BSW estaba cerca del 100% y la producción del pozo era prácticamente agua. Finalmente, todos estos resultados fueron consistentes con las concentraciones residuales de nanopartículas medidas, que mostraron valores alrededor de 65 mg/L en las primeras 6 semanas y disminuyeron paulatinamente a valores de 13 mg/L después de 375 días.

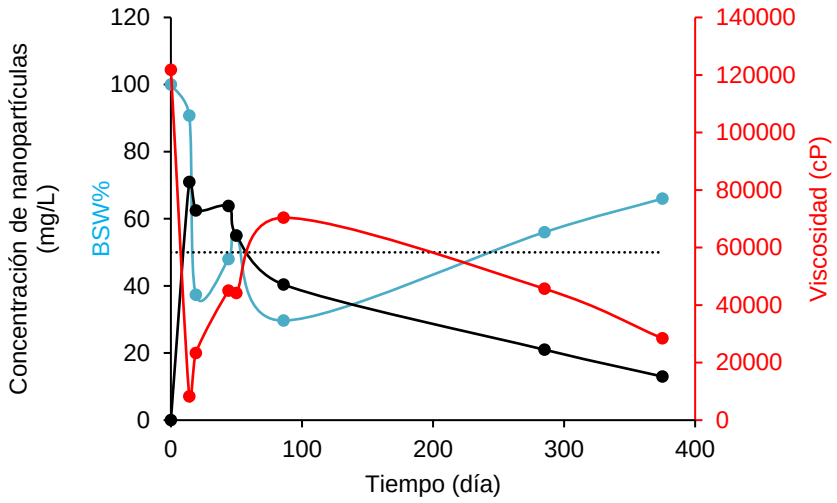
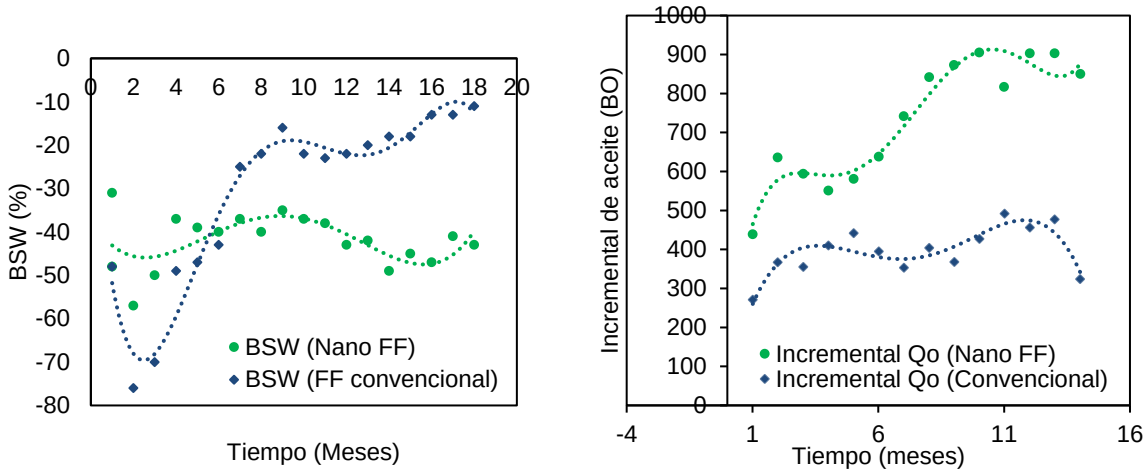


Figura 2-3. Comportamiento de viscosidad, % BSW y concentración de nanopartículas medidas en el tiempo la producción de crudo en pozo fracturado con nanofluido de fractura optimizado.

La constante reducción de la viscosidad del crudo durante un período de +460 días muestra una perdurabilidad de los efectos en el fluido del yacimiento incluso superior a la observada durante las pruebas de laboratorio, lo que ha permitido realizar más de setenta

trabajos de este tipo en los que se ha observado el mismo efecto. El efecto combinado de la alteración de la humectabilidad y la disminución de la viscosidad del fluido da como resultado un impacto positivo en la recuperación final estimada de los pozos donde se ha utilizado esta tecnología. Es así como a lo largo de la implementación de la tecnología en campo, fue posible recopilar información petrofísica, de fluidos y parámetros de fractura similares de pozos en los que se ha realizado fracturamiento hidráulico con y sin nanofluido de fractura, entre los cuales se encontraron 12 pozos correlacionables, 6 con la implementación de la tecnología y 6 con fluido de fractura convencional, en los que se evaluó a lo largo del tiempo el cambio en el % BSW y la tendencia del incremental de aceite y se encontró que para todos los pozos comparados, la tendencia de ambos parámetros es mejor para los pozos con la tecnología. Es así como La Figura 2-4 presenta un ejemplo del comportamiento del BSW y el incremental de aceite para dos pozos comparables, normalizados al tiempo cero y evaluados a lo largo del tiempo, en donde se puede observar una tendencia de aumento en el porcentaje de BSW para el pozo con fracturamiento hidráulico convencional, observando también que el pozo en el que se bombeó el nanofluido de fractura mantiene una tendencia más estable, por otra parte, se observa una tendencia mayor de incremental de aceite en el pozo en el que se bombeó nanofluido de fractura comparado con el pozo convencional, es así como para un tiempo de 10 meses de producción se puede observar un delta de incremental de aproximadamente el 50%.



a) **b)**

Figura 2-4. Comportamiento del % BSW y el incremental de aceite en el tiempo para dos pozos comparables con fracturamiento hidráulico realizado con nanofluido de fractura y fluido de fractura convencional.

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

De acuerdo con los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo y como se ha evidenciado consecuentemente en cada apartado, se logró diseñar un nanofluido de fractura que permite mantener el comportamiento reológico capaz de generar geometría de fractura y acarrear material apuntalante. Adicionalmente el desarrollo de este nanofluido de fractura favorece las condiciones de movilidad de crudos pesados mediante la reducción de su viscosidad, cambios positivos en humectabilidad del medio poroso y disminución del daño de formación. Dichas propiedades impactadas por el nanofluido de fractura finalmente se traducen en aumentos de productividad en campo hasta del 50% con alta perdurabilidad en el tiempo, haciendo promisoria la aplicación de la tecnología en la industria.

Recomendaciones

Una de las recomendaciones para trabajos futuros consiste en evaluar diferentes tipos de fluidos de fractura y además la posibilidad de incluir las nanopartículas en todo el volumen de fluido utilizado a nivel de campo buscando así aumentar los efectos positivos y de perdurabilidad observados en las operaciones.

Publicaciones y congresos

- Giraldo, M. A., Zabala, R. D., Bahamón, J. I., Ulloa, J. M., Usurriaga, J. M., Cárdenas, J. C., ... & Cortés, F. B. (2022). Development and evaluation from laboratory to field trial of a dual-purpose fracturing nanofluid: inhibition of associated formation damage and increasing heavy crude oil mobility. Nanomaterials, 12(13), 2195.

- SPE anual technical conference & Exhibition (ATCE) 2021. Dubai, Emiratos Arabes Unidos, septiembre 2021, Dubai world trade center (DWTC). Development of a Fracturing Nanofluid with dual purpose: increasing heavy oil mobility and reducing the reservoir damage associated at the remaining fracture fluid. SPE-205976-MS.

- XVIII Congreso Colombiano de petróleo y gas, ACIPET noviembre 2019. Bogotá Colombia. First Application of Nanotechnology in a Polymeric-Based Fracturing Fluid to Improve Oil Mobility in a Heavy Oil Reservoir, Presentación oral TEC 300.

Bibliografía

1. Shafiee, S. and E. Topal, *When will fossil fuel reserves be diminished?* Energy policy, 2009. **37**(1): p. 181-189.
2. Hirsch, R.L., R. Bezdek, and R. Wendling, *Peaking of World Oil Production and Its Mitigation.* Driving Climate Change: Cutting Carbon from Transportation, 2010: p. 9.
3. Williams, B., *Heavy hydrocarbons playing key role in peak-oil debate, future energy supply.* Oil & Gas Journal, 2003. **101**(29): p. 20-27.
4. Chew, K.J., *The future of oil: unconventional fossil fuels.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2014. **372**(2006): p. 20120324.
5. Hinkle, A., et al., *Correlating the chemical and physical properties of a set of heavy oils from around the world.* Fuel, 2008. **87**(13): p. 3065-3070.
6. Meyer, R.F. and E.D. Attanasi, *Heavy oil and natural bitumen-strategic petroleum resources.* World, 2003. **434**: p. 650-7.
7. Jaspers, H.F., et al. *Performance Review of Polymer Flooding in a Major Brown Oil Field of Sultanate of Oman*. in *SPE Enhanced Oil Recovery Conference*. 2013. Society of Petroleum Engineers.
8. Rana, M.S., et al., *A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua.* Fuel, 2007. **86**(9): p. 1216-1231.
9. Savage, P.E., M.T. Klein, and S.G. Kukes, *Asphaltene reaction pathways. 1. Thermolysis.* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1985. **24**(4): p. 1169-1174.
10. Maity, S., J. Ancheyta, and G. Marroquín, *Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: a review.* Energy & Fuels, 2010. **24**(5): p. 2809-2816.
11. Das, S.K., *Vapex: An efficient process for the recovery of heavy oil and bitumen.* SPE journal, 1998. **3**(03): p. 232-237.
12. Cook, E.L. and A.W. Talash, *In situ combustion process*. 1969, Google Patents.
13. Gateau, P., et al., *Heavy oil dilution.* Oil & gas science and technology, 2004. **59**(5): p. 503-509.

14. Pebdani, F.N. and W.R. Shu, *Heavy oil recovery process using cyclic carbon dioxide steam stimulation*. 1986, Google Patents.
15. Cyr, T., R. Coates, and M. Polikar, *Steam-assisted gravity drainage heavy oil recovery process*. 2001, Google Patents.
16. Italo Bahamon, J., et al. *Successful Implementation of Hydraulic Fracturing Techniques in High Permeability Heavy Oil Wells in the Llanos Basin-Colombia*. in *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*. 2015. Society of Petroleum Engineers.
17. Zabala, R., C. Franco, and F. Cortés. *Application of nanofluids for improving oil mobility in heavy oil and extra-heavy oil: a field test*. in *SPE Improved Oil Recovery Conference*. 2016. Society of Petroleum Engineers.
18. Franco, C.A., et al., *Adsorption and subsequent oxidation of colombian asphaltenes onto nickel and/or palladium oxide supported on fumed silica nanoparticles.* Energy & Fuels, 2013. **27**(12): p. 7336-7347.
19. Le, D.H., et al., *Removal of fracturing gel: A laboratory and modeling investigation accounting for viscous fingering channels.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012. **88**: p. 145-155.
20. Uren, L.C., *Petroleum production engineering*. 1934: McGraw-Hill Book Company.
21. Weaver, J.D., N.C. Schultheiss, and F. Liang. *Fracturing Fluid Conductivity Damage and Recovery Efficiency*. in *SPE European Formation Damage Conference & Exhibition*. 2013. Society of Petroleum Engineers.
22. Quintero, L., et al. *Cases history studies of production enhancement in cased hole wells using microemulsion fluids*. in *8th European Formation Damage Conference*. 2009. Society of Petroleum Engineers.
23. Zelenev, A.S., et al. *Microemulsion-assisted fluid recovery and improved permeability to gas in shale formations*. in *SPE International Symposium and Exhibiton on Formation Damage Control*. 2010. Society of Petroleum Engineers.
24. Penny, G.S., T.A. Dobkins, and J.T. Pursley. *Field study of completion fluids to enhance gas production in the Barnett Shale*. in *SPE Gas Technology Symposium*. 2006. Society of Petroleum Engineers.
25. Chen, Z., et al. *Formation damage induced by fracture fluids in coalbed methane reservoirs*. in *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. 2006. Society of Petroleum Engineers.
26. Huang, T., J.B. Crews, and G. Agrawal. *Nanoparticle pseudocrosslinked micellar fluids: Optimal solution for fluid-loss control with internal breaking*. in *SPE International Symposium and Exhibiton on Formation Damage Control*. 2010. Society of Petroleum Engineers.
27. Hawkins, G. *Laboratory Study of Proppant-Pack Permeability Reduction Caused by Fracturing Fluids Concentrated During Closure*. in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. 1988. Society of Petroleum Engineers.
28. Bostrom, N., et al. *The time-dependent permeability damage caused by fracture fluid*. in *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*. 2014. Society of Petroleum Engineers.

29. Huang, T. and J.B. Crews, *Nanotechnology applications in viscoelastic surfactant stimulation fluids.* SPE Production & Operations, 2008. **23**(04): p. 512-517.
30. Worlow, D. and S. Holditch. *Rheologic Measurements of a Crosslinked Fracture Fluid Under Conditions Expected During a Fracture Treatment*. in *Low Permeability Reservoirs Symposium*. 1989. Society of Petroleum Engineers.
31. Husein, M., et al. *Application of In-House Prepared Nanoparticles as Filtration Control Additive to Reduce Formation Damage*. in *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*. 2014. Society of Petroleum Engineers.
32. Christian, C.F., et al. *Production Enhancement of Cased-Hole Wells Using Mesophase Fluids*. in *SPE Saudia Arabia Section Technical Symposium*. 2009. Society of Petroleum Engineers.
33. Montgomery, C., *Fracturing fluid components.* Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing. InTech Publishing. Available at: http://www. intechopen. com/books/effective-and-sustainablehydraulic-fracturing (Accessed February 2014), 2013: p. 25-45.
34. Paktinat, J., et al., *Field case studies: Damage preventions through leakoff control of fracturing fluids in marginal/low-pressure gas reservoirs.* SPE Production & Operations, 2007. **22**(03): p. 357-367.
35. Dos Santos, J.A.C., R.C.B. De Melo, and G.F. Di Lullo, *Case-History Evaluation of RPMs on Conformance Fracturing Applications*. Society of Petroleum Engineers.
36. Diaz, G., et al., *Fracture Conformance Treatments Using RPM: Efficiency and Durability Evaluation*. Society of Petroleum Engineers.
37. Castano, R., et al., *Relative Permeability Modifier and Scale Inhibitor Combination in Fracturing Process at San Francisco Field in Colombia, South America*. Society of Petroleum Engineers.
38. Leal, J.A., et al., *Unconventional RPM Applications in Hydraulic Fracturing*. Society of Petroleum Engineers.
39. Bennetzen, M.V. and K. Mogensen. *Novel applications of nanoparticles for future enhanced oil recovery*. in *International petroleum technology conference*. 2014. International Petroleum Technology Conference.
40. Martín-Palma, R.J. and A. Lakhtakia. *Nanotechnology: A Crash Course*. 2010. SPIE Bellingham, WA.
41. Taborda, E.A., et al., *Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions.* Fuel, 2016. **184**: p. 222-232.
42. Al-Maamari, R.S. and J.S. Buckley, *Asphaltene precipitation and alteration of wetting: the potential for wettability changes during oil production.* SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2003. **6**(04): p. 210-214.
43. Giraldo, J., et al., *Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids.* Energy & Fuels, 2013. **27**(7): p. 3659-3665.

44. Franco, C.A., et al., *Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: adsorption study and displacement test on porous media.* Energy & Fuels, 2013. **27**(6): p. 2899-2907.
45. Betancur, S., et al., *Role of particle size and surface acidity of silica gel nanoparticles in inhibition of formation damage by asphaltene in oil reservoirs.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(21): p. 6122-6132.
46. Zhang, H., A. Nikolov, and D. Wasan, *Enhanced oil recovery (EOR) using nanoparticle dispersions: Underlying mechanism and imbibition experiments.* Energy & Fuels, 2014. **28**(5): p. 3002-3009.
47. Lafitte, V., et al. *Nanomaterials in fracturing applications*. in *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*. 2012. Society of Petroleum Engineers.
48. Liang, F., et al., *Reduced Polymer Loading, High Temperature Fracturing Fluids using Nano-crosslinkers*. Society of Petroleum Engineers.
49. Guzmán, J.D., et al., *Effect of nanoparticle inclusion in fracturing fluids applied to tight gas-condensate reservoirs: Reduction of Methanol loading and the associated formation damage.* Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017. **40**: p. 347-355.
50. Al-Muntasheri, G.A. *A critical review of hydraulic fracturing fluids over the last decade*. in *SPE Western North American and Rocky Mountain Joint Meeting*. 2014. Society of Petroleum Engineers.
51. Harris, P.C., *Fracturing-fluid additives.* Journal of petroleum technology, 1988. **40**(10): p. 1,277-1,279.
52. Barnes, H.A., J.F. Hutton, and K. Walters, *An introduction to rheology*. Vol. 3. 1989: Elsevier.
53. Barnes, H.A., *A handbook of elementary rheology.* 2000.
54. Montgomery, C. *Fracturing fluids*. in *ISRM International Conference for Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing*. 2013. International Society for Rock Mechanics and Rock Engineering.
55. Kirkwood, J.G., F.P. Buff, and M.S. Green, *The statistical mechanical theory of transport processes. III. The coefficients of shear and bulk viscosity of liquids.* The Journal of Chemical Physics, 1949. **17**(10): p. 988-994.
56. Ewell, R.H. and H. Eyring, *Theory of the Viscosity of Liquids as a Function of Temperature and Pressure.* The Journal of Chemical Physics, 1937. **5**(9): p. 726-736.
57. Fox, T., et al., *Rheology, Vol. 1.* Academic Press, New York, 1956: p. 431-523.
58. Rha, C., *Theories and principles of viscosity*, in *Theory, determination and control of physical properties of food materials*. 1975, Springer. p. 7-24.
59. Sorbie, K., P. Clifford, and E. Jones, *The rheology of pseudoplastic fluids in porous media using network modeling.* Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **130**(2): p. 508-534.
60. Api, R., *Recommended Practice on Measuring the Viscous Properties of a Crosslinked Water-based Fracturing Fluid"*. 1998, May.

61. Kuhlbusch, T.A., et al., *Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review.* Particle and fibre toxicology, 2011. **8**(1): p. 22.
62. Poole Jr, C.P. and F.J. Owens, *Introduction to nanotechnology*. 2003: John Wiley & Sons.
63. Sanchez, F. and K. Sobolev, *Nanotechnology in concrete–a review.* Construction and building materials, 2010. **24**(11): p. 2060-2071.
64. Amanullah, M. and A.M. Al-Tahini. *Nano-technology-its significance in smart fluid development for oil and gas field application*. in *SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium*. 2009. Society of Petroleum Engineers.
65. Nabhani, N., M. Emami, and A.T. Moghadam. *Application of nanotechnology and nanomaterials in oil and gas industry*. in *AIP Conference Proceedings*. 2011. American Institute of Physics.
66. Esmaeili, A. *Applications of nanotechnology in oil and gas industry*. in *AIP conference proceedings*. 2011. American Institute of Physics.
67. Peng, B., et al., *Applications of nanotechnology in oil and gas industry: Progress and perspective.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018. **96**(1): p. 91-100.
68. Hirasaki, G., *Wettability: fundamentals and surface forces.* SPE Formation Evaluation, 1991. **6**(02): p. 217-226.
69. Giraldo, J., et al., *Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids.* Energy & Fuels, 2013. **27**(7): p. 3659-3665.
70. Castro, S., *Análisis petrofísicos básicos y especiales*. 2009: Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.
71. Abdallah, W., et al., *Fundamentals of wettability.* Technology, 1986. **38**(1125-1144): p. 268.
72. Cassie, A. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces.* Transactions of the Faraday society, 1944. **40**: p. 546-551.
73. Maghzi, A., et al., *Monitoring wettability alteration by silica nanoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation.* Experimental Thermal and Fluid Science, 2012. **40**: p. 168-176.
74. Nazari Moghaddam, R., et al., *Comparative study of using nanoparticles for enhanced oil recovery: wettability alteration of carbonate rocks.* Energy & Fuels, 2015. **29**(4): p. 2111-2119.
75. Al-Anssari, S., et al., *Effect of temperature and SiO2 nanoparticle size on wettability alteration of oil-wet calcite.* Fuel, 2017. **206**: p. 34-42.
76. Dehghan Monfared, A., et al., *Potential application of silica nanoparticles for wettability alteration of oil–wet calcite: A mechanistic study.* Energy & Fuels, 2016. **30**(5): p. 3947-3961.
77. Cortés, F.B., et al., *Adsorption-desorption of nc 7 asphaltenes over micro- and nanoparticles of silica and its impact on wettability alteration.* CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro, 2016. **6**(4): p. 89-106.

78. Li, R., et al., *Experimental investigation of silica-based nanofluid enhanced oil recovery: the effect of wettability alteration.* Energy & Fuels, 2017. **31**(1): p. 188-197.
79. Ghannam, M.T., et al., *Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012. **81**: p. 122-128.
80. Ali, L.H., K.A. Al-Ghannam, and J.M. Al-Rawi, *Chemical structure of asphaltenes in heavy crude oils investigated by nmr.* Fuel, 1990. **69**(4): p. 519-521.
81. Alboudwarej, H., et al., *La importancia del petróleo pesado.* Oilfield review, 2006. **18**(2): p. 38-58.
82. Martínez-Palou, R., et al., *Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review.* Journal of petroleum science and engineering, 2011. **75**(3-4): p. 274-282.
83. Schmidt, R., *Thermal enhanced oil recovery current status and future needs.* Chemical Engineering Progress;(USA), 1990. **86**(1).
84. Hong, K., *Recent advances in steamflood technology.* 1989.
85. Hart, A., *A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines.* Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2014. **4**(3): p. 327-336.
86. Sheng, J., *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. 2010: Gulf Professional Publishing.
87. Caudle, B. and A. Dyes, *Improving miscible displacement by gas-water injection.* 1958.
88. Sheng, J., *Enhanced oil recovery field case studies*. 2013: Gulf Professional Publishing.
89. Schramm, L.L., E.N. Stasiuk, and D.G. Marangoni, *2 Surfactants and their applications.* Annual Reports Section" C"(Physical Chemistry), 2003. **99**: p. 3-48.
90. Mai, A. and A. Kantzas, *Heavy oil waterflooding: effects of flow rate and oil viscosity.* Journal of Canadian Petroleum Technology, 2009. **48**(03): p. 42-51.
91. Jiang, Q., *Recovery of heavy oil and bitumen using vapex process in homogeneous and heterogenous reservoirs*. 1997: University of Calgary.
92. Montes, D., et al., *Development of nanofluids for perdurability in viscosity reduction of extra-heavy oils.* Energies, 2019. **12**(6): p. 1068.
93. Montes, D., et al., *Effect of Textural Properties and Surface Chemical Nature of Silica Nanoparticles from Different Silicon Sources on the Viscosity Reduction of Heavy Crude Oil.* ACS omega, 2020. **5**(10): p. 5085-5097.
94. Taborda, E.A., V. Alvarado, and F.B. Cortés, *Effect of SiO2-based nanofluids in the reduction of naphtha consumption for heavy and extra-heavy oils transport: Economic impacts on the Colombian market.* Energy Conversion and Management, 2017. **148**: p. 30-42.
95. Medina, O.E., et al., *Nanotechnology Applied to Thermal Enhanced Oil Recovery Processes: A Review.* Energies, 2019. **12**(24): p. 4671.

96. Shokrlu, Y.H. and T. Babadagli, *Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro-and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014. **119**: p. 210-220.
97. Wei, L., J.-H. Zhu, and J.-H. Qi, *Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aqua-thermolysis.* Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007. **35**(2): p. 176-180.
98. Montes, D., F.B. Cortés, and C.A. Franco, *Reduction of heavy oil viscosity through ultrasound cavitation assisted by NiO nanocrystals-functionalized SiO2 nanoparticles.* Dyna, 2018. **85**(207): p. 153-160.
99. Taborda, E.A., et al., *Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles.* Energy & Fuels, 2017. **31**(2): p. 1329-1338.
100. Civan, F., *Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation*. 2015: Gulf Professional Publishing.
101. MANUEL, G.E.J., *NOMBRE DE TESIS: DAÑO A LA FORMACIÓN EN POZOS PETROLEROS*. 2014, Universidad Nacional Autónoma de México.
102. Civan, F., *Overview of formation damage.* Reservoir Formation Damage, 2016: p. 1-6.
103. Civan, F. *Formation damage mechanisms and their phenomenological modeling-an overview*. in *European formation damage conference*. 2007. Society of Petroleum Engineers.
104. Economides, M.J. and K.G. Nolte, *Reservoir stimulation*. Vol. 2. 1989: Prentice Hall Englewood Cliffs, NJ.
105. Li, L., et al. *Vital role of nanotechnology and nanomaterials in the field of oilfield chemistry*. in *IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference*. 2013. European Association of Geoscientists & Engineers.
106. Betancur, S., C.A. Franco, and F.B. Cortés, *Magnetite-silica nanoparticles with a core-shell structure for inhibiting the formation damage caused by the precipitation/deposition of asphaltene.* Journal of Magnetohydrodynamics and Plasma Research, 2016. **21**(3): p. 289-322.
107. Lopez, D., et al., *Cardanol/SiO2 Nanocomposites for Inhibition of Formation Damage by Asphaltene Precipitation/Deposition in Light Crude Oil Reservoirs. Part I: Novel Nanocomposite Design Based on SiO2–Cardanol Interactions.* Energy & Fuels, 2020. **34**(6): p. 7048-7057.
108. Belcher, C.K., et al. *Maximizing production life with the use of nanotechnology to prevent fines migration*. in *International Oil and Gas Conference and Exhibition in China*. 2010. Society of Petroleum Engineers.
109. Mansour, M., et al., *Using nanotechnology to prevent fines migration while production.* Petroleum, 2020.
110. Mady, M.F. and M.A. Kelland, *Review of nanotechnology impacts on oilfield scale management.* ACS Applied Nano Materials, 2020. **3**(8): p. 7343-7364.
111. López, D., et al., *Well injectivity loss during chemical gas stimulation process in gas-condensate tight reservoirs.* Fuel, 2021. **283**: p. 118931.

112. Filgueiras, P.R., et al., *Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration.* Fuel, 2014. **116**: p. 123-130.
113. Institute, E., *IP 469: Determination of Saturated, Aromatic and Polar Compounds in Petroleum Products by Thin Layer Chromatography and Flame Ionization Detection*. 2006, Energy Institute Publications United Kingdom.
114. Austrich, A., E. Buenrostro-Gonzalez, and C. Lira-Galeana, *ASTM D-5307 and ASTM D-7169 SIMDIS standards: a comparison and correlation of methods.* Petroleum Science and Technology, 2015. **33**(6): p. 657-663.
115. Nassar, N.N., A. Hassan, and P. Pereira-Almao, *Effect of surface acidity and basicity of aluminas on asphaltene adsorption and oxidation.* Journal of colloid and interface science, 2011. **360**(1): p. 233-238.
116. Hosseinpour, N., et al., *Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology.* Langmuir, 2013. **29**(46): p. 14135-14146.
117. Xu, R., *Particle characterization: light scattering methods*. Vol. 13. 2001: Springer Science & Business Media.
118. López, D., et al., *Metal oxide nanoparticles supported on macro-mesoporous aluminosilicates for catalytic steam gasification of heavy oil fractions for on-site upgrading.* Catalysts, 2017. **7**(11): p. 319.
119. Waseda, Y., E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. 2011: Springer Science & Business Media.
120. Franco-Aguirre, M., et al., *Interaction of anionic surfactant-nanoparticles for gas-Wettability alteration of sandstone in tight gas-condensate reservoirs.* Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018. **51**: p. 53-64.
121. Clogston, J.D. and A.K. Patri, *Zeta potential measurement*, in *Characterization of nanoparticles intended for drug delivery*. 2011, Springer. p. 63-70.
122. Jan, *API Recommended Practices for Standard Procedures for Evaluation of Hydraulic Fracturing Fluids , API RP 39*, in *Dallas*. 1983.
123. Roskes, B., *SketchUp 2015 Hands-On: LayOut*. 2015.
124. Guzmán, J.D., et al., *Importance of the adsorption method used for obtaining the nanoparticle dosage for asphaltene-related treatments.* Energy & Fuels, 2016. **30**(3): p. 2052-2059.
125. Fink, J., *Hydraulic Fracturing Chemicals and Fluids Technology*. 2013: Gulf Professional Publishing.
126. Franco-Aguirre, M., et al., *Interaction of anionic surfactant-nanoparticles for gas-Wettability alteration of sandstone in tight gas-condensate reservoirs.* Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018.
127. Tao, T. and A. Watson, *Accuracy of JBN estimates of relative permeability: part 1-error analysis.* Society of Petroleum Engineers Journal, 1984. **24**(02): p. 209-214.

128. Tao, T. and A. Watson, *Accuracy of JBN estimates of relative permeability: part 2-algorithms.* Society of Petroleum Engineers Journal, 1984. **24**(02): p. 215-223.
129. Sigmund, P. and F. McCaffery, *An improved unsteady-state procedure for determining the relative-permeability characteristics of heterogeneous porous media (includes associated papers 8028 and 8777).* Society of petroleum engineers journal, 1979. **19**(01): p. 15-28.
130. Mortazavi-Manesh, S. and J.M. Shaw, *Thixotropic rheological behavior of Maya crude oil.* Energy & fuels, 2014. **28**(2): p. 972-979.
131. Nik, W.W., et al., *Rheology of bio-edible oils according to several rheological models and its potential as hydraulic fluid.* Industrial Crops and Products, 2005. **22**(3): p. 249-255.
132. Simanzhenkov, V. and R. Idem, *Crude oil chemistry*. 2003: Crc Press.
133. Musić, S., N. Filipović-Vinceković, and L. Sekovanić, *Precipitation of amorphous SiO2 particles and their properties.* Brazilian journal of chemical engineering, 2011. **28**(1): p. 89-94.
134. Mehlhorn, H., *Nanoparticles–Definitions*, in *Nanoparticles in the Fight Against Parasites*. 2016, Springer. p. 1-14.
135. Isernia, L.F., *FTIR study of the relation, between extra-framework aluminum species and the adsorbed molecular water, and its effect on the acidity in ZSM-5 steamed zeolite.* Materials Research, 2013. **16**(4): p. 792-802.
136. Topsoe, N. and H. Topsoe, *FTIR studies of Mo/Al2O3-based catalysts: II. Evidence for the presence of SH groups and their role in acidity and activity.* Journal of catalysis, 1993. **139**(2): p. 641-651.
137. Socrates, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 2004: John Wiley & Sons.
138. Salopek, B., D. Krasic, and S. Filipovic, *Measurement and application of zeta-potential.* Rudarsko-geolosko-naftni zbornik, 1992. **4**(1): p. 147.
139. Sposito, G., *On points of zero charge.* Environmental science & technology, 1998. **32**(19): p. 2815-2819.
140. Ballard, M., R. Buscall, and F. Waite, *The theory of shear-thickening polymer solutions.* Polymer, 1988. **29**(7): p. 1287-1293.
141. Cortés, F.B., et al., *Sorption of asphaltenes onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated silica gel.* Energy & Fuels, 2012. **26**(3): p. 1725-1730.
142. Adams, J.J., *Asphaltene adsorption, a literature review.* Energy & Fuels, 2014. **28**(5): p. 2831-2856.
143. Moghadam, A.M. and M.B. Salehi, *Enhancing hydrocarbon productivity via wettability alteration: a review on the application of nanoparticles.* Reviews in Chemical Engineering, 2019. **35**(4): p. 531-563.
144. Al-Zahrani, S.M., *A generalized rheological model for shear thinning fluids.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 1997. **17**(3): p. 211-215.

145. Song, K.-W., Y.-S. Kim, and G.-S. Chang, *Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Steady shear flow behavior.* Fibers and Polymers, 2006. **7**(2): p. 129-138.
146. Laguna, M.T.R., M.P. Tarazona, and E. Saiz, *The use of molecular dynamics for the study of solution properties of guar gum.* The Journal of chemical physics, 2003. **119**(2): p. 1148-1156.
147. Montoya, T., et al., *A Novel Solid–Liquid Equilibrium Model for Describing the Adsorption of Associating Asphaltene Molecules onto Solid Surfaces Based on the "Chemical Theory".* Energy & Fuels, 2014. **28**(8): p. 4963-4975.
148. Thommes, M., et al., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).* Pure and Applied Chemistry, 2015. **87**(9-10): p. 1051-1069.
149. Giraldo, L.J., et al., *Enhanced waterflooding with NiO/SiO2 0-D Janus nanoparticles at low concentration.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019. **174**: p. 40-48.
150. Li, S. and O. Torsæter. *The impact of nanoparticles adsorption and transport on wettability alteration of intermediate wet berea sandstone*. in *SPE Middle East Unconventional Resources Conference and Exhibition*. 2015. OnePetro.
151. Almubarak, T., et al., *Insights on potential formation damage mechanisms associated with the use of gel breakers in hydraulic fracturing.* Polymers, 2020. **12**(11): p. 2722.
152. Al-Hajri, S., et al., *Perspective Review of Polymers as Additives in Water-Based Fracturing Fluids.* ACS omega, 2022. **7**(9): p. 7431-7443.
153. Zheng, X., et al., *Effect of proppant distribution pattern on fracture conductivity and permeability in channel fracturing.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017. **149**: p. 98-106.
154. Byrne, M.T. and C.A. Mcphee. *The extinction of skin*. in *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control*. 2012. SPE.
155. Yudin, I.K. and M.A. Anisimov, *Dynamic light scattering monitoring of asphaltene aggregation in crude oils and hydrocarbon solutions*, in *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. 2007, Springer. p. 439-468.
156. Nassar, N.N., et al., *Development of a population balance model to describe the influence of shear and nanoparticles on the aggregation and fragmentation of asphaltene aggregates.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(33): p. 8201-8211.
157. Canh, S.T., et al., *Organic and inorganic formation damage and remediation.* Petrovietnam Journal, 2017. **6**: p. 39-44.
158. Budd, N., et al. *The Remediation of Oilfield Asphaltenic Deposits: Near-Well-Bore Application*. in *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control*. 2018. SPE.
159. Mehana, M. and M.O. Bashir, *Diagnostic fracture injection test (DFIT).* Petroleum Today, 2015. **11**: p. 26.
160. Earlougher Jr, R.C., R. Kersch, and H. Ramey Jr, *Wellbore effects in injection well testing.* Journal of Petroleum Technology, 1973. **25**(11): p. 1244-1250.

161. Gringarten, A., H. Ramey Jr, and R. Raghavan, *Applied pressure analysis for fractured wells.* Journal of Petroleum Technology, 1975. **27**(07): p. 887-892.
162. Yew, C.H. and X. Weng, *Mechanics of hydraulic fracturing*. 2014: Gulf Professional Publishing.
163. Cleary, J.M., *Hydraulic fracture theory*. Vol. 251. 1958: Division of the Illinois State Geological Survey.
164. Barree, R.D., V.L. Barree, and D. Craig. *Holistic fracture diagnostics*. in *SPE Rocky Mountain Petroleum Technology Conference/Low-Permeability Reservoirs Symposium*. 2007. SPE.
165. Cheremisinoff, N.P. and A. Davletshin, *Hydraulic fracturing operations: handbook of environmental management practices*. 2015: John Wiley & Sons.
166. Martinez, A., C. Wright, and T. Wright. *Field Application of Real-Time Hydraulic Fracturing Analysis*. in *SPE Rocky Mountain Petroleum Technology Conference/Low-Permeability Reservoirs Symposium*. 1993. SPE.
167. Montgomery, C.T. and M.B. Smith, *Hydraulic fracturing: History of an enduring technology.* Journal of Petroleum Technology, 2010. **62**(12): p. 26-40.