

# ACIPET

Desarrollo de novedosos nanodetectores en fluidos de perforación para identificar la contribución de las diferentes zonas productoras en yacimientos de carbonato naturalmente fracturados: del laboratorio a implementación a nivel de campo

CA Franco Universidad Nacional de Colombia, K Zapata Universidad Nacional de Colombia, FB Cortes Universidad Nacional de Colombia, L Paramo Parex Resources Colombia Ltd Sucursal, P Garzón Parex Resources Colombia Ltd Sucursal, D Ramirez Parex Resources Colombia Ltd Sucursal, D Jaramillo Parex Resources Colombia Ltd Sucursal

Categoría: Marque con una "X"

- Artículo Técnico X
- Tesis Pregrado
- Tesis Posgrado

Derechos de Autor 2022, ACIPET

Este artículo técnico fue preparado para presentación en el XIX Congreso Regional Colombiano de Petróleo, Gas y Energía organizado por ACIPET en Cartagena, Colombia. Este artículo fue seleccionado para presentación por el comité técnico de ACIPET, basado en información contenida en un resumen enviado por el autor(es).

## Resumen

Los yacimientos de carbonatos juegan un papel importante en el suministro mundial de energía ya que representan más del 60% de las reservas mundiales. Los pozos perforados en esos yacimientos pueden completarse a pozo abierto [1]. Sin embargo, este tipo de terminación dificulta la identificación de las zonas de donde proviene la producción. El objetivo de esta investigación fue desarrollar e incorporar nanodetectores (NDs) en fluidos de perforación para identificar la contribución de las diferentes zonas productoras. Para ello, se sintetizaron novedosas nanocápsulas basadas en puntos cuánticos de carbono (CQD por sus siglas en inglés), diseñadas inteligentemente para una interacción específica con el crudo y, en consecuencia, liberación del compuesto activo que permita emisión de fluorescencia. El aseguramiento de la tecnología se realizó a escala de laboratorio mediante caracterización fisicoquímica y pruebas de solubilidad de los NDs, compatibilidad entre los NDs y los fluidos del yacimiento, determinación de las propiedades fisicoquímicas del lodo de perforación y finalmente curvas de calibración de NDs en el lodo después del contacto con el crudo. Posteriormente, la tecnología fue implementada con éxito en un campo petrolero colombiano. Con la presente investigación se logró el desarrollo de tres diferentes nanodetectores fluorescentes, tipo nanocápsulas, con tamaños en el régimen nanométrico entre 7 nm y 90 nm, liposolubles, compatibles con fluidos de vacimiento, que no alteran negativamente las propiedades fisicoquímicas y de carácter escalable en cuanto su síntesis. Los perfiles de concentración de los ND en la superficie durante las operaciones de perforación permitieron identificar las zonas de contribución de producción en términos porcentuales para toda la sección del pozo en el vacimiento que podrían correlacionarse con las fracturas identificadas utilizando otras técnicas como registros de imágenes. La implementación de nanodetectores permite determinar qué fracturas están contribuyendo a la producción y traerá una herramienta valiosa para diseñar un modelo de simulación de terminación de pozos, aumentando la eficiencia y optimizando los costos y fluidos asociados con estas operaciones. Además, se reduciría el impacto ambiental asociado a la vida productiva del pozo. Hasta donde sabemos, actualmente no existen reportes sobre una tecnología escalable relacionada con la síntesis de nanocápsulas fluorescentes y no polares para la detección de zonas de fractura en pozos con operaciones de perforación y completamiento en hueco abierto, lo que constituye una propuesta novedosa que ha trascendido del laboratorio al campo en pocos meses.

## Introducción

Los yacimientos de carbonato son de vital importancia para el desarrollo energético mundial ya que contienen más del 60% de las reservas de petróleo [2,3]. No obstante, debido a las condiciones de sobrepresión evidenciadas en algunas formaciones, las operaciones de perforación deben realizarse manteniendo la presión hidrostática por encima de la presión de poro, para prevenir el influjo de los fluidos de la formación en el pozo. Lo anterior también representa una limitación para determinar, a medida que se perfora, qué parte del pozo o qué fracturas están contribuyendo al flujo. Así, es necesario implementar técnicas adicionales que permitan identificar las zonas productoras en los pozos de interés [4]. Por esto, la nanotecnología se convierte en una alternativa atractiva para afrontar estos desafíos mediante la incorporación de nanomateriales de diferente naturaleza en fluidos de perforación y completamiento que penetren en zonas de la formación con fracturas naturales y sean fácilmente detectables en los fluidos producidos [5-8]. La limitación para identificar las zonas productoras en los pozos perforados en formaciones de carbonato naturalmente fracturado en el Campo A, debido

al tipo de completamiento implementado y a las condiciones de presión características durante la perforación, representa un gran desafío, y en estos casos poder determinar de dónde se producen los fluidos es fundamental para diseñar y ejecutar operaciones altamente eficientes en los pozos, y orientar apropiadamente técnicas de producción e incremento de recobro. Además, alcanzar este objetivo tendrá un impacto económico y ambiental, en vista de que lograr estas eficiencias reduciría la cantidad de veces que deben ser intervenidos los pozos, por lo que no se tendría que incurrir en estos costos y se eliminaría el impacto ambiental asociado a estas operaciones adicionales. En este sentido, se ha realizado una búsqueda y análisis intensivo de las tecnologías disponibles en la empresa, pero no ha identificado alguna que le permita subsanar esta dificultad. Es por esto que la nanotecnología se presenta como una alternativa promisoria en este caso, para el que se propone la incorporación de nanodetectores de diferente naturaleza en los fluidos de perforación que faciliten la determinación de las zonas o fracturas que aportan al flujo. El objetivo principal de este proyecto fue desarrollar e incorporar nanodetectores en fluidos de perforación para identificar la contribución de las distintas zonas productoras en yacimientos de carbonato naturalmente fracturado del Campo A en un trabajo conjunto entre la triada ACADEMIA - INDUSTRIA- ESTADO. Para el cumplimiento del objetivo, se sintetizaron y caracterizaron tres nanocápsulas basadas en puntos cuánticos del carbono, diseñadas inteligentemente para que interactúen específicamente con las zonas productoras y arrojen señales detectables en superficie, esto es, nanocápsulas de cubiertas lipófilas que rompen al contacto con el crudo presente en las fracturas, pero se mantienen integras en el filtrado proveniente del lodo de perforación que las contienen y que viaja y contacta las fracturas. Adicional al desarrollo inteligente de las nanoestructuras, se evaluó el efecto de la incorporación de los nanomateriales en lodos de perforación, así como la compatibilidad de los nanofluídos con los fluidos de yacimiento, de modo que se asegure la tecnología previa al escalamiento de laboratorio a campo. Finalmente se llevaron a escala piloto tres nanodetectores para contactar zonas naturalmente fracturadas a través de la implementación en 3 pozos del campo A. Cabe resaltar que se no se cuenta con evidencia de la implementación de este tipo de nanodetectores a nivel de campo en otras empresas operadoras. Adicionalmente, en las investigaciones preliminares realizadas para esta propuesta, no se identificaron fabricantes y/o compañías en Colombia que ofrezcan dichos nanomateriales con este enfoque. De igual manera, la tecnología propuesta en este proyecto es una de las primeras aplicadas en la industria del petróleo a nivel mundial por lo que no se tiene evidencia de que exista un mercado desarrollado que ofrezca esta clase de servicios [9].

# Metodología

Síntesis de nanodetectores (ND): Para la síntesis de los nanodetectores, de ahora en adelante ND, se llevó a cabo el método de desplazamiento de solvente [10] con algunas modificaciones *"in-house"* basadas en la aplicación. Este método consistió en el goteo de una fase orgánica sobre una fase acuosa a condiciones de agitación tales que permitan la formación de capsulas de dimensiones nanométricas.

Para preparar la fase orgánica, 1.9 g de Lecitina de Soya se incorporan en 190 mL de Tolueno y se dejaron bajo agitación a 100 rpm en recipiente sellado, 1 minuto después se detuvo la agitación hasta decantación de la fracción insoluble, a continuación el sobrenadante es depositado en otro recipiente y mezclado con 1 L de acetona, de nuevo la mezcla es dejada en agitación durante 1 minutos a 100 rpm, para luego adicionar 3.8 g de surfactante SPAN 20, se continua la agitación por 1 minuto más con recipiente sellado y se etiqueta la solución como fase orgánica o Solución 1. Para la preparación de la fase acuosa, 1.9 L de Agua destilada se mezclan con 9.5 g de Tween 20 bajo agitación a 100 rpm durante 1 minuto, tiempo después, 38.1 g de CQDs son adicionados y la agitación continua por 1 minuto más, al finalizar, esta nueva mezcla es llamada Solución 2 o fase acuosa. Para la generación de las estructuras capsulares, la solución 1 fue goteada sobre la solución 2 a una velocidad cercana a los 0.1 mL.s<sup>-1</sup> y paralelamente la solución receptora no recibió agitación. Cuatros diferentes CQDs fueron utilizados para la síntesis de las nanocapsulas, CQD verde, CQD rojo, CQD azul 1, CQD azul 2, para formar ND1, ND2, ND3 y ND4 respectivamente.

#### Caracterización de los nanodetectores

**Pruebas de inocuidad.** Para verificar la interacción de los nanodetectores con los constituyentes de lodos de perforación, se llevaron a cabo ensayos de adsorción, para ello se prepararon soluciones de cada CQD en agua destilada a concentraciones de 100 mg.L-1, posteriormente 10 mL de estas se combinaron con 100 mg de Carbonato de Calcio M325 como constituyente primario de lodos del campo A, las mezclas se agitaron a 100 rpm y temperatura ambiente durante 24 horas hasta alcanzar el equilibro, tiempo después se cuantifico por fluorescencia el contenido de cada CQD residual o no absorbido, los cambios la concentración se asocian a fenómenos de adsorción y de ser positivo los NDs no son recomendables para incorporar en lodos [11].

**Microscopia de transmisión electrónica (TEM).** Para la verificación de la estructura capsular, se tomaron micrografías de los nanodetectores usando un microscopio electrónico de transmisión electrónica (TEM) referencia FEI Tecnai F20 TEM/STEM (Ohio,United States) [12]. Para esto, los nanodetectores se dispersaron en agua destionizada a una concentracion maxima de 1000 mg·L<sup>-1</sup>, la mezcla fue agitada levemente por inversión y posteriormente pequeñas alícuotas fueron goteadas sobre los discos metálicos del TEM, las micrografías fueron obtenidas desde diversos campos visuales.

**Diámetro de los nanodetectores.** Se determinó el tamaño promedio de los nanodetectores a través de dispersión dinámica de luz DLS (Dynamic Light Scattering). Estas medidas se determinaron usando un NanoPlus-3 (Micromeritics, USA) a temperatura ambiente

[13]. Las muestras se dispersaron en agua desionizada (50 mg.L<sup>-1</sup>) y una alícuota fue llevada a la celda de cuarzo del equipo para realizar el análisis por triplicado. El diámetro promedio hidrodinámico de las nanoestructuras arrojado por el equipo, es obtenido mediante la ecuación de Stokes-Einstein que es función del coeficiente de difusión de las partículas. Finalmente, se construyeron histogramas relacionando el tamaño de las partículas y la abundancia.

**Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR).** Este análisis tiene como objetivo evidenciar grupos químicos de los nanodetectores sintetizados, se usa como parámetro de caracterización inicial de materiales y permite la verificación de los componentes de síntesis y la interpretación futura de sus propiedades químicas. Para realizar la medición FTIR se tomaron aproximadamente 0.050 g de nanodetectores solubilizaos en 50 mL de agua destilada y se dispusieron en el compartimento correspondiente del equipo, un espectrofotómetro IRAffinity-1 Shimadzu (Japón) [14]. A continuación, se midió la transmitancia de las muestras como función de la longitud de onda de 4000 a 4500 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> esta condición se relaciona directamente con el tipo de átomos presentes en la estructura. El perfil FTIR se analizó para comprobar los grupos funcionales presentes en la estructura.

**Potencial zeta** (**PZ**). Esta prueba se basa en la aplicación de un campo eléctrico a partículas, quienes poseen una carga superficial positiva, o negativa, según su naturaleza química, que al ser sometidos a un campo electromagnético causa una redistribución de las estructuras según la carga aplicada. Mientras las partículas se mueven, la dispersión de luz que generan en el medio causa el Efecto Doppler que es censado por el equipo [15]. La curva resultante es una relación entre el pH y el potencial zeta de cada estructura calculado a partir de la dispersión de luz que generan las partículas. El pH en el cual el potencial zeta es cero, se considera el punto cero de carga o PZC, en este caso la carga superficial es neutra, lo que implica la posible agregación de las estructuras. Para la determinación del PZC, cada nanodetector fue dispersado en soluciones con pHs entre 1 y 14 unidades; elaborados a partir de soluciones de NaOH (0.1 M) y HCl (0.01 M) y ajustadas con pH metro digital D-50 (Horiba, Japón). Cada dispersión se llevó al equipo NanoPlus 3 (Micromeritics, USA) y se procedió a determinar su potencial de carga. Finalmente se gráfico la relación pH vs Potencial, en la abscisa y ordenada respectivamente.

## Pruebas de desempeño de los nanofluidos

**Pruebas de detergencia**. Tienen como objetivo evaluar la tendencia de un tratamiento para remover moléculas organicas de superficies porosas. Para evaluar la capacidad de detergencia de los nanodetectores, 20 g carbonato de calcio M325 empleado para la formulación del lodo de se puso en contacto con los nanofluídos preparados dispersando cada NDs en agua a una concentración de 200 mg.L<sup>-1</sup>, posterior a 1 h a 70°C, los tratamientos se retiraron y se adicionaron 20 ml de crudo. Posteriormente, se adicionaron 20 ml de salmuera representativa de la formación y se llevó de nuevo a la mufla. Se realiza registro fotográfico de la mezcla final usando una cámara digital de alta resolución Nikon COOLPIX B500, verificando la capacidad de los nanofluidos para lavar la formación tipo, dejándola libre de moléculas organicas [16].

**Pruebas de compatibilidad.** Se realizaron mezclas de los diferentes nanofluidos con los fluidos de yacimiento del Campo A. La salmuera utilizada fue formulada sintéticamente de acuerdo con los datos fisicoquímicos para salmueras de inyección del Campo A, el Crudo utilizado corresponde a Crudo C 25-07-21 y los nanofluidos se basaron en preparaciones acuosa de cada ND a 200 mg.L<sup>-1</sup>. Diferentes relaciones de nanofluidos y fluidos de yacimiento se pusieron en contacto, las mezclas se sometieron a agitación por inversión durante 2 minutos utilizando recipientes herméticos. Posteriormente se dejaron en reposo a temperatura de yacimiento por 1 hora. Se realizó registro fotográfico en cada etapa de la prueba y se inspecciono visualmente la formación de fases y la miscibilidad de los fluidos para determinar el grado de compatibilidad del sistema [17].

**Pruebas de solubilidad.** Una vez se tuvieron las nanoestructuras, fue importante verificar su capacidad para interactuar con el crudo presente en las diferentes fracturas del yacimiento, para ello se diseñaron ensayos de solubilidad y detección "in-house" que se describen a continuación: una pequeña porción de nanofluído fue disuelto en sistemas de diferente polaridad en relación 1:10, el agua fue usada como sistema polar mientras que el tolueno fue seleccionado como no polar, para determinar la liberación del núcleo CQD en las diferentes fases, se tomaron imágenes fluorescentes de la mezcla y medidas Ultravioleta después del contacto, se hicieron análisis de tamaño de partícula y se captaron imágenes por microscopia óptica.

**Propiedades básicas del lodo de perforación en presencia de nanodetectores.** Los fluidos de perforación se caracterizaron a través de su densidad, pH, propiedades reológicas y pruebas de filtrado. Para determinar la densidad del fluido de perforación a condiciones de presión y temperatura ambiente se empleó una balanza de lodos Fann (Texas, USA). La medición del pH se efectúo con un pH-metro digital Oakson (USA) previamente calibrado con una solución buffer de pH 7 y pH 4. Por su parte, la viscosidad plástica,

punto de cedencia y resistencia gel se evaluó en un viscosímetro rotacional Fann (Texas, USA). Las pruebas se realizaron en ausencia de nanodetectores como prueba control [18].

**Propiedades de filtrado en presencia de nanodetectores.** Las pruebas de filtración estática se realizan siguiendo los protocolos establecidos por la norma estándar API 13B-1 [19]. Las pruebas a baja presión y temperatura (LPLT por sus siglas en inglés) se realizaron utilizando un filtro prensa Fann (Texas, USA) operado a una presión de 100 psi y 77°F. Se registró el volumen recuperado luego de 30 min. Las pruebas a alta presión y temperatura (HPHT por sus siglas en inglés) se llevaron a cabo utilizando una celda HPHT Fann (USA, Texas) con una capacidad de 175 ml. Se verificó el volumen filtrado con un diferencial de presión de 500 psi y temperatura de 160°F. Las pruebas se realizaron en ausencia de nanodetectores como prueba control.

# Implementacion en campo

**Plan de perforación.** Las operaciones de perforación se realizaron sobre los pozos P1 ST1, P1 ML1, C1 ST1 ML1 y C1 ST1 ML2. En este sentido para el pozo P1 ST1 y C1 ST1 ML1 se utilizaron dos nanodetectores (ND1 y ND2), para P1 ML1 y C1 ST1 ML2 se utilizó un único nanodetector, ND4 y ND2, respectivamente. En la Tabla 1 se resumen las profundidades perforadas con cada uno de los Nanodetectores, así como la concentración inicial utilizada.

РОΖО	ND	Profundidad Inicial (ft)	Profundidad Final (ft)	Concentración % v.v <sup>-1</sup>
	1	8165	10525	0.0034
P1 ST1	2	10525	12170	0.0125
P1 ML1	4	8750	12013	0.0125
	1	8090	10993	0.0125
C1 ST1 ML1	4	10993	13700	0.0125
C1 ST1 ML2	2	7900	15000	0.0125
C2	1	9438	11229	0.0070
	4	11229	19297	0.0070

Tabla 1. Relación de profundidad y nanodetectores empleados para la perforación de P1, C1 ST1 ML1 y C1 ST1 ML2.

**P1.** Se perforó con un perfil direccional tipo horizontal con el objetivo de probar producción comercial de hidrocarburos en la formación La Luna (miembro Galembo Superior). El día 19 de julio del año 2021 a las 05:00 horas, se iniciaron las operaciones de perforación, las cuales consistieron en, perforar una sección de hueco de 12 1/4" hasta 3921 ft para posteriormente correr y cementar revestimiento de 9 5/8" a 3914 ft. Seguido a esto, se perforó una sección de hueco de 8 1/2" hasta 8021 ft MD y corrió y cementó revestimiento de 7" hasta 7986 ft MD. Finalmente, inició las operaciones de perforación de la sección de 6", la cual fue necesario abandonar, debido a que por problemas operativos fue dejado parte del BHA de pesca en el hueco en un intento de pesca fallido. Por tal motivo, se decidió abandonar la sección original del hueco balanceando un tapón de cemento. Una vez esperó fragüe de cemento se dio inicio a las actividades de Sidetrack 1.

**P1 ST1.** El día 17 de agosto de 2021 se dio inicio a las operaciones de perforación del sidetrack 1 en el pozo P1 con la confirmación de 100% de muestra de formación en superficie, una vez finalizadas las operaciones de apertura de la ventana en el hueco original a 8021 ft MD. A partir de esta profundidad, se perforó sección de hueco de 6'' hasta alcanzar la profundidad total del pozo a 12170 ft. En esta sección se adicionaron dos nanodetectores al sistema de lodos, así: ND1 a la profundidad de 8165 ft MD (0.0034 %v.v<sup>-1</sup>) y ND 2 a la profundidad de 10525 ft MD (0.0125 %v.v<sup>-1</sup>), la adición se realiza posterior a refrescar el sistema de lodos con una adición de 170 bbls de fluido nuevo. Durante las operaciones de acondicionamiento de la sección horizontal se presentó un evento de empaquetamiento de la sarta de perforación y se decidió abandonar el hueco. Previo a las operaciones de abandono, se fluyó el pozo y se recuperaron muestras de fluido de formación en superficie que luego fueron analizadas en laboratorio en búsqueda de nanodetectores. Finalmente, se balanceó un tapón de abandono e inició operación de sidetrack para dar inicio a las operaciones de perforación del multilateral 1.

**P1 ML1.** El día 8 de septiembre de 2021 a las 06:30 horas se dió inicio a las operaciones de perforación del Multilateral 1 en el pozo P1 con la confirmación de 100% de muestra de formación en superficie, una vez finalizadas las operaciones de apertura de la ventana en el hueco original a 8698 ft MD/7142 ft TVD. A partir de esta profundidad, se adicionó el ND4 al sistema de lodos en una concentración de 0.0125 %v.v<sup>-1</sup> y perforó hueco de 6'' hasta alcanzar una profundidad final de 12013 ft MD/7176 ft TVD.

Posteriormente, corrió y cementó liner de 4 1/2" hasta 12008 ft (tope del Liner a 7855 ft). El día 23 de septiembre de 2021 finalizó operaciones de perforación.

### Multilaterales pozo C1 ST1.

**Multilateral 1.** El 30 de septiembre de 2021 a las 00:00 horas, se dio inicio a las actividades de perforación del multilateral 1, en adelante ML1, del pozo C1 ST1. El ML1 se perforó con un perfil direccional tipo J de alta inclinación (78-85 grados) en una sección de hueco de 6'' desde 7998.5 ft MD, profundidad a la cual se confirmó el 100% de muestra de formación en superficie hasta los 13700 ft MD dentro del miembro Galembo perteneciente a la formación La Luna. Durante la perforación de la sección se adicionaron los nanodetectores ND1 y ND4 con una concentración de 0.0125 % v.v<sup>-1</sup> a 8090 ft y 10993 ft respectivamente. A continuación, se dio inicio a las operaciones de apertura del multilateral 2 (ML2). El 26 de octubre de 2021 a las 06:00 horas, se finalizan las actividades del ML-1 con la confirmación de 100% de formación en muestras de superficie para el ML2.

**Multilateral 2.** El 26 de octubre de 2021 a las 06:00 horas, se dio inicio a las operaciones de perforación del multilateral 1 (ML1) del pozo C1 ST1. EL ML2 se perforó con un perfil direccional tipo J de alta inclinación (78-85 grados) en una sección de hueco de 6'' desde 7787 ft MD hasta 15000 ft MD de profundidad. El ND2 incorporó al sistema de lodos en una concentración de 0.0125 %v.v<sup>-1</sup> a la profundidad de 7900 ft. Las operaciones de perforación finalizaron el día 6 de noviembre de 2021 a las 09:30 horas. Las secciones de 6'' navegadas en los multilaterales 1 y 2 se conservan en hueco abierto para posterior prueba de producción inicial.

**Pozo C2.** El pozo C2 se perforó con un perfil direccional tipo horizontal con el objetivo principal de probar producción comercial de hidrocarburos en la formación La Luna (miembro Galembo). El día 7 de diciembre del año 2021 a las 09:00 horas, se dio inicio a las operaciones de perforación, las cuales consistieron en, perforar una sección de hueco de 17 <sup>1</sup>/<sub>2</sub>" hasta 2013 ft para posteriormente correr y cementar revestimiento de 13 3/8" a 2007.9 ft. Seguido a esto, se perforó una sección de hueco de 12 <sup>1</sup>/<sub>4</sub>" hasta 7100 ft MD, y corrió, y cementó revestimiento de 9 5/8" hasta 7090 ft MD. A continuación, perforó una sección de hueco de 8 <sup>1</sup>/<sub>2</sub>" hasta 9376 ft, en la cual corrió y cementó un Liner de 7" hasta 9336 ft. Finalmente, perforó una sección de hueco de 6" hasta 19297 ft MD y corrió Liner de 4/1" hasta 13115 ft. Durante la perforación de la sección se adicionaron los nanodetectores ND1 y ND4 con una concentración de 0.0070 % v.v<sup>-1</sup> a 9438 ft y 11229 ft respectivamente. Las operaciones de perforación finalizaron el día 24 de enero del año 2022.

**Detección de nanodetectores en superficie.** La cuantificación de nanotrazadores en superficie se propone a través de métodos fluorométricos a nivel de laboratorio, y espectrofotométricos ultravioleta a nivel de campo, este último tiene la desventaja de no establecer diferencias cuando se usan más de dos nanodetectores en simultaneo durante la perforación, sin embargo, permite hacer primeras aproximaciones sobre las profundidades probables para hallar zonas naturalmente fracturadas y crudo. Así mismo se los perfiles de NDs obtenidos en campo por métodos ultravioleta serán correlacionados con los perfiles fluorimétricos para establecer su utilidad y sensibilidad en campo.

**Detección por fluorescencia.** Para establecer las condiciones a las cuales es posible medir por fluorescencia cada uno de los nanodetectores en lodo en superficie se prepararon soluciones stock y se determinaron condiciones de lectura a través de pre-escáneres de fluorescencia así: Una cantidad de lodo de perforación enviado de campo fue distribuida en tres lotes para aditivar con cada ND a concentraciones iniciales de 125 mg.L<sup>-1</sup>. A continuación, 2 g de solución stock fue mezclada con 4 ml de tolueno y agitada manualmente durante 1 minuto, pasado el tiempo, se tomaron 3 ml del sobrenadante y se determinaron condiciones de lectura de cada ND en lodo utilizando el espectrofluorímetro Perkin Elmer LS55 [20], en esta configuración el equipo establece la longitud máxima de excitación y emisión para cada ND en el lodo. Una vez establecidas las condiciones se procedió a preparar soluciones a diferentes concentraciones utilizando como solvente tolueno con el objetivo de construir curvas de calibración que relacionan la intensidad de fluorescencia vs concentración en el lodo. Para evaluar el contenido de ND en muestras de lodo provenientes de campo: 2 g de lodo se adicionaron a 4 ml de tolueno y se agitaron manualmente durante 1 minuto, a continuación, 3 ml del sobrenadante fueron leídos en fluorimetro a las condiciones de lectura previamente definidas para cada ND.

**Detección por ultravioleta.** Para establecer las condiciones a las cuales es posible medir por Ultra-Violeta los nanodetectores en lodo se prepararon soluciones stock y se determinaron espectros de absorción así: Una cantidad de lodo de perforación enviado de campo fue distribuida en tres lotes para aditivar con cada ND a concentraciones iniciales de 125 mg. L<sup>-1</sup>. A continuación, 2 g de solución stock fue mezclada con 4ml de tolueno y se agitaron manualmente durante 1 minuto, pasado el tiempo, se tomaron 3 ml del sobrenadante y se elaboró espectro de absorción utilizando un espectrofotómetro Genesys 10S Thermo, los espectros de absorción relacionan la intensidad de absorción en función de la longitud de onda para establecer la condición de lectura de máxima absorbancia. A continuación, se procedió a preparar soluciones a diferentes concentraciones de ND mediante diluciones seriadas utilizando como solvente tolueno

con el objetivo de construir curvas de calibración para cada ND en lodo que relacione la intensidad de absorción vs concentración. Para evaluar la presencia y contenido de ND en muestras de lodo provenientes de campo: 2 g de lodo se adicionaron a 4 ml de tolueno y se agitaron manualmente durante 1 minuto, a continuación, 3 ml del sobrenadante fueron leídos en espectrofotómetro UV a las condiciones de lectura previamente definidas para cada ND [21].

### Resultados

**Caracterización de nanodetectores.** La figura 1 revela la apariencia macroscópica de los cuatro nanodetectores ND1, ND2, ND3 y ND4 obtenidos, se pueden apreciar fluidos de apariencia lechosa con colores característicos del CQD encapsulado.



Figura 1. Fotografía de los cuatro nanofluídos A) ND1 basada en CQD Verde, B) ND2 basado en CQD azul 1, C) ND3 basado en CQD azul 2 sintetizados para inclusión en fluidos de perforación para detección de zonas fracturadas.

Algunos CQDs y formulaciones basadas en CQDs pueden presentar preferencias electrostáticas por las mineralogías de los yacimientos [22], de ser así no sería recomendable su uso en lodos de perforación, pues serán incapaces de migrar desde el lodo - a través del filtrado - a las fracturas y cumplir el objetivo de trazar. Los resultados de adsorción de los NDs sobre carbonatos de calcio se presentan en la figura 2.



Figura 2. Ensayo de adsorción estática de CQDs sobre carbonatos de calcio M325 como barrido inicial para la incorporación de

nanodetectores en fluidos de perforación. Los resultados permiten concluir que no es recomendable la incorporación de ND basados en CQD rojo en lodos de perforación base

Los resultados permiten concluir que no es recomendable la incorporación de ND basados en CQD rojo en lodos de perforación base carbonato, pues se evidenciaron porcentajes de adsorción superiores al 70%; es probable que las estructuras aromáticas conjugadas particulares del CQD rojo y algunos metales estructurales son responsables de interacciones tipo pi-catión, con los iones y contra-iones que constituyen las formaciones base carbonato, este hecho puede impedir la libre migración de ND3 desde el lodo hasta las fracturas a través del filtrado, disminuyendo su eficiencia. Así pues, tres nanoestructuras se seleccionaron para las pruebas de caracterización, desempeño a escala de laboratorio e implementación en campo.

Los resultados morfológicos de los nanodetectores ND1, ND2 y ND4 muestran estructuras tipo cápsula, caracterizadas por la presencia de un área circular de mayor proporción (núcleo) contrastada con una región de menor grosor que lo rodea (coraza), las

imágenes TEM permiten corroborar el régimen nanométrico con tamaños inferiores a los 100 nm para cada ND como se aprecia en la figura 3.



Figura 3. Imágenes obtenidas a través de Microscopía electrónica de transmisión TEM para A) ND1, B) ND2 y C) ND4 en suspensión acuosa.

Para verificar el tamaño de las nanoestructuras, se llevó a cabo el método DLS y los resultados se reportan en la Figura 4. Las distribuciones fueron unimodales centradas en los tamaños 48, 51.5 y 71.3 nm para las nanoestructuras ligadas a ND1, ND2 y ND4, respectivamente. Se aprecia que los tamaños capsulares son inferiores a 100 nm, los resultados de tamaño obtenidos por DLS se correlacionaron muy bien con las medidas de TEM. Cabe recordar que todo material partículado a incorporar en las fracturas naturales, deben poseer tamaños en régimen nanométrico, evitando taponamiento de las gargantas porales y eventuales daños a la formación.



Figura 4. Distribución de tamaño de partículas estimada mediante dispersión dinámica de luz (DLS) para A) ND1, B) ND2 y C) ND4 dispersos en agua

El análisis químico tuvo como objetivo verificar los componentes de síntesis, específicamente la lecitina y el núcleo carbono-carbono atribuible a los CQD. La figura 5 presenta los espectros infrarrojos para cada ND. Los resultados mostraron para todos los casos, la banda característica de los grupos químicos asociados a componentes orgánicos tipo lecitina (CH: 3100 - 2800 cm<sup>-1</sup>), y vibraciones de

los diferentes enlaces carbono-carbono característicos de los núcleos CQD (-C-C-, =C-C=, -CH:  $2000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ), estas dos regiones en ND dan idea de la participación efectiva de los componentes de síntesis, lecitina y CQD.



**Figura 5.** Espectros para ND1, ND2 y ND4 utilizando espectrofotometría infrarroja transformada de Fourier (FTIR). Finalmente, el potencial zeta como función del pH se presenta en la figura 6. Es importante el punto de carga cero o PZC como indicador de la mínima repulsión intrapartícular. En términos operativos, los fluidos en los que se pretendan incorporar nanomateriales, deben tener pHs lo más alejados posible del del PZC del nanomaterial para evitar la formación de agregados particulares hasta dimensiones fuera del régimen nanométrico. Los lodos de perforación, debido a la multiplicidad de sus componentes, exhiben pHs superiores a 7.0 que garantizan una densidad de carga negativa para todos los nanodetectores propuestos, y con ello la repulsión partícula-partícula mejorando la dispersión de las estructuras en los lodos.



Figure 6. Potencial Zeta de Carga estimada mediante dispersión dinámica de luz (DLS) para A) ND1, B) ND2 y C) ND4 dispersos en agua

En la Figura 7 se presenta el registro fotográfico de las pruebas de detergencia realizadas con los nanofluídos y los fluidos de formación. Los resultados nos permitieron evidenciar que los nanofluídos basados en ND poseen capacidad para remover materia orgánica del medio poroso y dejarlo limpio.

#### DESARROLLOSO DE NOVEDOSOS NANODETECTORES EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN PARA IDENTIFICAR LA CONTRIBUCIÓN DE LAS DIFERENTES ZONAS PRODUCTORAS EN YACIMIENTOS DE CARBONATO NATURALMENTE FRACTURADOS: ENSAYO DE LABORATORIO O CAMPO



Figura 7. Pruebas de detergencia de carbonato de calcio M325 con fracciones inorgánicas y nanofluídos basados en A) ND1, B) ND2

# y C) ND4

En las Figuras 2 se presenta el registro fotográfico de las pruebas de compatibilidad entre el crudo C 25-07-21 y los nanofluídos basados en ND (columna izquierda), y las compatibilidades entre la salmuera modelo y los nanofluídos (columna derecha). Los resultados revelaron compatibilidad completa entre los nanofluídos y la salmuera tipo, así como entre ellos y el Crudo C 25-07-21. No se observó la aparición de terceras fases, ni emulsiones, ni precipitados que indiquen incompatibilidad entre los fluidos contactados.



**Figura 8.** Compatibilidad entre el nanofluídos basado en a) ND1, b) ND2 y c) ND4 y el Crudo C 25-07-21 (Columna izquierda) y la salmuera tipo (Columna derecha), 1 h después del contacto a relaciones Fluidos/Nanofluido 80:20, 50:50 y 20:80 y 60°C.

**Pruebas de desempeño nanodetectores en fluidos de perforación.** En relación a las pruebas de desempeño, se verificó la capacidad de los nanodetectores para desintegrarse en fases no polares, en comparación con fases polares, y ser detectadas a través de fluorescencia. La figura 9 revela la desintegración de la cápsula de ND1, ND2 y ND4 en presencia fases apolares y la integridad en fases hidrofílicas. Esto nos permite aproximarnos al comportamiento de las nanoestructuras cuando viajan a través del filtrado y contactan el crudo entrampado en las fracturas.



Figura 9. Solubilidad de A) ND1, B) ND2, C) ND4 en Agua y Tolueno

El resultado es determinante para la presente aplicación, pues se diseñaron cubiertas capaces de desintegrarse en presencial del crudo, y no en el filtrado proveniente de los lodos, que actuará exclusivamente como fluido de acarreo, con lo que se espera la liberación del principio activo CQD en presencia del aceite y su fluorescencia ulterior para la detección en superficie por técnicas instrumentales.

La ausencia de señal en el gráfico "Realtime Size Plot" (figura 10) indica la inexistencia de estructuras partículadas en las muestras disueltas en tolueno, lo que nos permite reafirmar que existe una desintegración completa de la estructura nanometrica en solventes no polares.



Figura 10. Resultados "Realtime Size Plot" para A. ND1 B. ND2 y C. ND4 en tolueno obtenidos a través de análisis DLS.

Para verificar la desintegración de las nanopartículas en un escenario más realista, pequeñas alícuotas de 0.1 mL de cada nanodetector fueron incorporadas en Crudo C previamente preparado en tolueno a 20 mg. L-1 y temperatura ambiente, los resultados de micrografías ópticas muestran la ausencia de estructuras en el campo visual (figura 11). Las micrografías permiten asegurar que no existe material partículado en las muestras de crudo.



Figura 11. Micrografías ópticas para crudo C en presencia de ND1, ND2 y ND4

**Caracterización de los fluidos de perforación.** En la Tabla 2 se presentan las indicaciones suministradas para la formulación del lodo base. Por su parte en la Tabla 3 se presentan los valores esperados de las propiedades básicas. De acuerdo con esta información se realiza un diseño de experimentos para definir la formulación base del fluido de perforación. En la Tabla 4 se presenta el conjunto de experimentos realizados con el fin de ajustar las propiedades básicas del fluido de perforación. Inicialmente se redujo la concentración total de carbonatos de 260 lpb a 220 lpb para alcanzar el valor de densidad requerido. Los porcentajes de cada malla fueron definidos de acuerdo con la distribución de garganta de poro y fueron suministrados por la compañía PAREX. Posteriormente, se ajustó el valor del punto de cedencia modificando la concentración del viscosificante. La concentración de los controladores de filtrado se mantuvo fija. De esta forma se definió la formulación que se presenta en la Tabla 5

Componente	Nombre Comercial	Concentración	Función Principal	Función Secundaria
NaOH	CAUSTIC SODA	0.1 – 0.3 ppb	Control de pH	
Goma Xantan	XAN PLEX	0.5 ppb	Viscosificante	
Celulosa Polianionica – Low Vis	MIL PAC LV	2.5 – 3.0 ppb	Control de Filtrado	
Almidon – Low Vis	BIOLOSE	1.0 – 2.0 ppb	Control de Filtrado	
CaCO3 M200 / M325	CALCIUM CARBONATE	260 ppb	Agente de pondereacion	Agente de Puente

Tabla 2.	Formulación	suministrada	por la com	pañía PAREX
				<b>F</b> • • • • • • • • • • • • • • • • • • •

## Tabla 3. Propiedades esperadas para el fluido de perforación a desarrollar

Propiedad	Valor
Densidad (ppg)	11,5
YP (lbf/100 ft2)@150°F	25-30
PV (cP)@150°F	ALAP
YS (lbf/100 ft2)@150°F	>6
pH	>9,8
Filtrado LPLT (ml / 30 min)	<6.0
Filtrado HPHT (ml/30 min)*2 @160°F	<16

#### Tabla 4. Ajuste de densidad y viscosidad plástica

Experimento	1	2	3	4	5
XAN PLEX (ppb)	0.7	0.3	0.3	0.5	0.6
CaCO3 (ppb)	260	240	220	220	220
MIL PAC LV (ppb)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
BIOLOSE (ppb)	1	1	1	1	1
Fluid density (ppg)	12.1	11.8	11.6	11.6	11.6
YP (lbf/100 ft2)@150°F	40		11	20	27

Aditivo	Función	Concentración (ppb)
Agua		268,8
XAN PLEX	Viscosificante	0,6
MIL PAC LV	Control de Filtrado	2,5
BIOLOSE	Control de Filtrado	1
M200	Carbonato de Calcio	55
M325	Carbonato de Calcio	165
NaOH	Control de pH	0,05

## Tabla 5. Formulación definida para el fluido de perforación

A partir de la formulación anterior se realizó la caracterización completa de los fluidos de perforación en presencia de nanodetectores, tomando como muestra control la formulación en ausencia de ellos. Previamente, los lodos fueron sometidos a un proceso de añejamiento por 16 h a la temperatura de yacimiento. Los lodos con nanodetectores presentaron valores similares de viscosidad plástica (VP), punto de cedencia (YP) y fuerza gel. Se observa un aumento del punto de cedencia inferior del 4%, y solo en el caso del ND2 hay una disminución de esta propiedad en un 7.4%. Los valores de viscosidad plástica no se ven significativamente alterados por la presencia de nanomateriales. De igual forma, los valores de fuerza gel se mantuvieron constantes. La resistencia del gel es una de las propiedades reológicas de los fluidos de perforación más importantes que representa la capacidad de construir una estructura de gel durante condiciones estáticas y suspender los sólidos y recortes de perforación [3]. De acuerdo con estos resultados, los nanofluídos cumplieron con los parámetros reológicos requeridos. El filtrado LPLT se mantuvo por debajo de los 6 ml en todos los escenarios, inclusive se observó una disminución en el volumen filtrado del 7.1% y del 3.6% en presencia de ND2 y ND4, respectivamente (Figura 7). En el caso de las pruebas HPHT, los valores se mantuvieron cerca al límite establecido, observándose también reducciones del 19.5 y 9.8% haciendo uso del ND2 y el ND4 respectivamente.

Tabla 6. Evaluación de los	s fluidos de perforación en	presencia de nanodetectores
----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

Propiedad	Control	ND1	ND2	ND4
Densidad (ppg)	11,6	11,6	11,6	11,6
R600 (cP)	89	90	87	94
R300 (cP)	58	59	56	60
R200 (cP)	45	47	43	47
R100 (cP)	30	32	29	31
R6 (cP)	7	8	7	7
R3 (cP)	5	6	5	5
Gel 10'/10"/30'' (lbf/100 <i>ft</i> <sup>2</sup> )	7/9/10	7/9/10	7/8/8	7/9/9
VP @ 150°F (cP)	31±0.4	31	31	33
YP @150°F(lbf/100 <b>ft<sup>2</sup></b> )	27±1.5	28±0.6	25	28
API filtrate (ml/30 min)	5.6±0.7	6,0±0.4	5.2	5.8
HPHT @160°F (ml)	16.4±0.6	16.8±0.7	13.2	14.8

Como condición especial se observó que los nanodetectores no alteraron significativamente las propiedades fisicoquímicas del lodo de perforación, por cuanto no se espera modificaciones de la función.

**Implementación en campo.** La cuantificación de nanotrazadores en superficie posterior a la perforación, se propuso a través de métodos fluorométricos a nivel de laboratorio, y espectrofotométricos ultravioleta a nivel de campo. Las condiciones de lectura para cada ND en lodos de perforación del Campo A se presentan en la Tabla 7.

 Tabla 7. Condiciones de lectura por fluorescencia y ultravioleta encontradas para cada ND en lodo de perforación del Bloque Campo

 A.

	Detección por fluorescene	cia	Detección Ultravioleta		
NDS	Longitud de excitación	Longitud de emisión	Nivel de ajuste de la	Longitud de Absorción	Nivel de ajuste de la
	(nm)	(nm)	curva de calibración	UV (nm)	curva de calibración
ND1	365 (10 Slit)	410 (10 Slit)	0.9985	285	0.9877
ND2	320 (10 Slit)	407 (10 Slit)	0.9853	285	0.9495
ND4	350 (10 Slit)	406 (10 Slit)	0.9688	285	0.9000

Las diferencias en las condiciones fluorométricos permiten la detección simultánea y diferencial de los tres nanodetectores en lodos de perforación, sin embargo, los métodos ultravioleta no permitieron diferenciar entre cada NDs, esto constituye una desventaja pues no consiente establecer diferencias cuando se usan más de dos nanodetectores en simultaneo durante la perforación, No obstante, este procedimiento permite aproximar preliminarmente la cantidad de zonas naturalmente fracturadas y crudo.

Una vez establecidas las curvas de calibración y los protocolos de lectura para cada ND, se hizo el análisis de lodos provenientes de diferentes profundidades de los pozos P, C1 y C2 tal como se describió en la Tabla 1. El análisis de las muestras tuvo por objeto el monitoreo de concentración de nanodetectores en la prueba piloto en campo para detectar las zonas de contribución de yacimientos de algunos pozos del Campo A, así como la comparación con perfiles obtenidos por técnicas espectrofotométricas, suministrados por la compañía PAREX RESOURCES. Los perfiles para cada ND en los pozos en mención a través de fluorescencia (UNALMED) y espectrofotometría (PAREX) se presentan a continuación.



**Figura 12.** Comparación de los perfiles de NDs en Lodo IN y Lodo OUT determinado por fluorescencia-UNALMED (Barras Azules) y espectrofotometría-PAREX (Barras Naranjas) y perfil resultante para cada ND en Lodo IN (Negro) y Lodo OUT (Gris) por Fluorescencia P1 ST1.



**Figura 13.** Comparación de los perfiles de NDs en Lodo IN y Lodo OUT determinado por fluorescencia-UNALMED (Barras Azules) y espectrofotometría-PAREX (Barras Naranjas) y perfil resultante para cada ND en Lodo IN (Negro) y Lodo OUT (Gris) por Fluorescencia P1 ML1.



**Figura 14.** Comparación de los perfiles de NDs en Lodo IN y Lodo OUT determinado por fluorescencia-UNALMED (Barras Azules) y espectrofotometría-PAREX (Barras Naranjas) y perfil resultante para cada ND en Lodo IN (Negro) y Lodo OUT (Gris) por Fluorescencia C1 ST1 ML1

DESARROLLOSO DE NOVEDOSOS NANODETECTORES EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN PARA IDENTIFICAR LA CONTRIBUCIÓN DE LAS DIFERENTES ZONAS PRODUCTORAS EN YACIMIENTOS DE CARBONATO NATURALMENTE FRACTURADOS: ENSAYO DE LABORATORIO O CAMPO



**Figura 15.** Comparación de los perfiles de NDs en Lodo IN y Lodo OUT determinado por fluorescencia-UNALMED (Barras Azules) y espectrofotometría-PAREX (Barras Naranjas) y perfil resultante para cada ND en Lodo IN (Negro) y Lodo OUT (Gris) por Fluorescencia C1 ST1 ML2



**Figura 16.** Comparación de los perfiles de NDs en Lodo IN y Lodo OUT determinado por fluorescencia-UNALMED (Barras Azules) y espectrofotometría-PAREX (Barras Naranjas) y perfil resultante para cada ND en Lodo IN (Negro) y Lodo OUT (Gris) por Fluorescencia C2

Una primera conclusión es la capacidad tanto de los métodos espectrofotométricos como fluorimétricos para la detección de los tres nanodetectores en lodos usados durante la perforación de los pozos del Campo A, es de resaltar la rapidez a nivel experimental para las determinaciones que permitirán a futuro tomar decisiones en tiempo real, y que posicionan a la tecnología en un escenario favorable en términos de eficiencia y efectividad. Las diferencias en concentración, siempre en favor de las técnicas espectrofotométricas se deben en gran medida a la dificultad de estas para diferenciar entre nanodetectores, lo que provocan magnificación por superposición de las señales, a pesar de esto es destacable la correlación entre los perfiles de concentración para los nanodetectores obtenidos por fluorescencia y por espectrofotometría, esto puede valorarse comparando las tendencias en función de la profundidad para todos los pozos evaluados, lo que permite que extraer conclusiones cualitativas haciendo uso de ambas técnicas. Finalmente, el análisis de los perfiles de concentración para cada pozo, P1 ST1 & ML-1, C1 St-1 ML1 & ML2 y C2, permitieron identificar picos de emisión particulares que se asocian a zonas fracturas con presencia de aceite, a destacar regiones entre los 9000 y los 10000 ft para el pozo P1 ST1 y P1 ML1, y entre los 9500 y 10500 ft para el pozo C2. Si bien este desarrollo parece ser una tecnología promisoria para la detección de fracturas naturales en yacimientos de carbonato, en este momento nos encontramos realizando comparaciones entre los perfiles de concentración obtenidos y señales propias del yacimiento, de modo que los resultados pueden ser respaldados en todos los niveles. A pesar de ellos, los resultados obtenidos develan la utilidad de la nanotecnología en los procesos en el sector hidrocarburos.

# Conclusiones

Se logró a nivel de laboratorio, el diseño inteligente de tres nanodetectores trazadores tipo núcleo-coraza basados en puntos cuánticos del carbono de tamaños inferiores a 100 nm, para su incorporación en fluidos de perforación, los nanodetectores tipo capsulas se caracterizaron por permanecer íntegras durante fases acuosas y desintegrase al contacto con fases no polares, tal como se propuso.

Por otro lado, se cuenta con un conjunto de resultados de caracterización de los nanodetectores a través de pruebas como espectroscopia infrarroja FTIR, microscopia óptica y de transmisión electrónica TEM, tamaño de partícula y punto de carga a través de análisis por DLS, esta información permite entender la fenomenología asociada al proceso de liberación controlada del punto cuántico del carbono a partir de la estructura capsular. Paralelamente se realizó la incorporación de los nanodetectores a los fluidos de perforación, los resultados de análisis posteriores evidenciaron mejorías sobre el desempeño de los lodos de perforación (reducción de filtrado) en presencia de las nanoestructuras e inalterancia en las demás propiedades de los lodos. Se hicieron evaluaciones a escala de laboratorio bajo escenarios que simulaban las condiciones de campo, a través de pruebas estáticas y dinámicas con el objetivo de predecir comportamientos en pozo de los nanofluídos base lodo desarrollados. Finalmente, se hizo la implementación a escala de campo de 3 nanodetectores trazadores en las secciones horizontales de los pozos: P1, C1 ST1 ML1, C1 ST1 ML2 y C2. Los fluidos de retorno fueron evaluados en superficie a nivel de campo y laboratorio para concluir sobre la contribución de las diferentes zonas de la formación en la producción de crudo en campos asociados al Campo A.

# Agradecimientos

Los autores agradecen a PAREX, la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, y MINCIENCIAS por el apoyo logístico y financiero brindado a través del proyecto 7995-904-87028.

# Referencias

[1] Schlumberger. (2021). Oilfield Glossary. Available: <u>https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/o/overbalance</u>

[2] T. Yildiz, "Assessment of total skin factor in perforated wells," SPE Reservoir Evaluation & Engineering, vol. 9, no. 01, pp. 61-76, 2006.

[3] Schlumberger\_Limited. (2020, 14-04-2020). Oilfiled Glossary.

[4] W. M. El Essawy, D. Knox, and R. B. Hamzah, "Engineered Reservoir Drill-in Fluid Delivers Zero-Skin Well in First Openhole Completion in East Africa," in International Petroleum Technology Conference, 2005: International Petroleum Technology Conference.

[5] M. Sedaghatzadeh, K. Shahbazi, M. Ghazanfari, and G. Zargar, "Experimental investigation of self-repeating effect of different nanoparticles on internal mud cake formation by water-based drilling fluid in directional wells," in IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference, 2016: OnePetro.

[6] S. BETANCUR-MÁRQUEZ, G. A. ALZATE-ESPINOSA, and F. B. CORTÉS-CORREA, "Mejoramiento de los fluidos de perforación usando nanopartículas funcionalizadas: educción de las pérdidas de filtrado y del espesor de la retorta," Boletín de Ciencias de la Tierra, no. 35, pp. 5-13, 2014.

[7] J. Hilhorst, V. Meester, E. Groeneveld, J. K. Dhont, and H. N. Lekkerkerker, "Structure and rheology of mixed suspensions of montmorillonite and silica nanoparticles," The Journal of Physical Chemistry B, vol. 118, no. 40, pp. 11816-11825, 2014

[8] O. Mahmoud, H. A. Nasr-El-Din, Z. Vryzas, and V. C. Kelessidis, "Characterization of filter cake generated by nanoparticlebased drilling fluid for HP/HT applications," in SPE international conference on oilfield chemistry, 2017: OnePetro.

[9] Unidad de Vigilancia Estratégica de la División de Bibliotecas de la Sede Medellín Universidad Nacional de Colombia, "Estudio de vigilancia sobre capacidades de implementación de la nanotecnología en pruebas piloto a nivel mundial," vol. 2021, ed, 2021

[10] H. Fessi, F. Puisieux, J.P. Devissaguet, N. Ammoury, S. Benita, Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement, Int. J. Pharm. 55 (1989) R1–R4. doi:https://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90281-0.

[11] C. A. Franco et al., "Easy and Rapid Synthesis of Carbon Quantum Dots from Mortino (Vaccinium Meridionale Swartz) Extract for Use as Green Tracers in the Oil and Gas Industry: Lab-to-Field Trial Development in Colombia," Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 59, no. 25, pp. 11359-11369, 2020.

B. Barton, B. Jiang, C. Song, P. Specht, H. Calderon, C. Kisielowski, Atomic Resolution Phase Contrast Imaging and In-Line Holography Using Variable Voltage and Dose Rate, Microsc. Microanal. 18 (2012) 982–994. doi:DOI: 10.1017/S1431927612001213.
 L. Liu, X. Cai, J. Zhang, C. Xu, Particle-size Measurements in a Micro-channel with Image Dynamic Light Scattering Mathematics and Discrete Physical Proceedings 102 (2015) 004. 010. doi:https://doi.org/10.1016/j.proceed.2015.01.211

Method, Procedia Eng. 102 (2015) 904–910. doi:https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.211.

[14] O. Faix, Fourier Transform Infrared Spectroscopy BT - Methods in Lignin Chemistry, in: S.Y. Lin, C.W. Dence (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992: pp. 83–109. doi:10.1007/978-3-642-74065-7\_7.

[15] P.M. Carvalho, M.R. Felício, N.C. Santos, S. Gonçalves, M.M. Domingues, Application of Light Scattering Techniques to Nanoparticle Characterization and Development , Front. Chem. . 6 (2018).

https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2018.00237.

[16] J. V. Clavijo et al., "Influence of size and surface acidity of silica nanoparticles on inhibition of the formation damage by bentonite-free water-based drilling fluids. Part II: dynamic filtration," Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, vol. 11, no. 1, p. 015011, 2020.

[17] D. López et al., "A novel design of silica-based completion nanofluids for heavy oil reservoirs," Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 194, p. 107483, 2020.

[18] J. V. Clavijo et al., "Influence of size and surface acidity of silica nanoparticles on inhibition of the formation damage by bentonite-free water-based drilling fluids. Part I: nanofluid design based on fluid-nanoparticle interaction," Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, vol. 10, no. 4, p. 045020, 2019.

[19] R. API, "13B-1: Recommended Practice for Field Testing Water-Based Drilling Fluids, and ISO 10414-1," American Petroleum Institute, 2003.

[20] A.M.G. Noya, M.R. Bermejo, QUÉ SON OS PUNTOS CUÁNTICOS ( PC ) OU QUANTUM DOTS ( QD ), (n.d.) 1-8.

[21] D. Kosynkin and M. Kanj, "Reservoir Nanoagents: Tools of In-Situ Sensing and Intervention," in 20th World Petroleum Congress, 2011: World Petroleum Congress.

[22] S. Y. Lim, W. Shen, and Z. Gao, "Carbon quantum dots and their applications," Chemical Society Reviews, vol. 44, no. 1, pp. 362-381, 2015.