

Concentrados de theobroma cacao como inhibidor de arcillas e incidencia sobre el fluido de perforación base agua polimérico

Theobroma cacao extracts as a clay inhibitor in water-based drilling fluids and impact on polymeric water-based drilling fluid

-  ² Andrea Paola Chávez Chamorro*
-  ² Bolívar Germán Enríquez
-  ^{1, 2} Henry Paúl Romero Cortez
-  ¹ Li Jun
-  ² David Gerardo Marín Alcívar
-  ² Natalia Monserrat Llanganate Caillamara

¹ CNPC Chuanqing Drilling Engineering Company Limited (CCDC), Laboratorio De Fluidos de Perforación y Completaión, Quito, Ecuador.

² Universidad Central del Ecuador, Facultad, Facultad de Ingeniería en Geología, Minas, Petróleos y Ambiental, Carrera de Ingeniería en Petróleos, Quito, Ecuador.

* eapchavez@uce.edu.ec

RESUMEN

La estabilidad del pozo depende del control de hidratación de arcillas en las formaciones geológicas, se evaluó las partes cacao como aditivo inhibidor en fluidos de perforación, sustituyendo al glicol.

Se utilizó el método científico experimental; evaluando la propiedad inhibitoria (hinchamiento lineal referencia bentonita en agua dulce) de las diferentes concentraciones del fruto de cacao y glicol, seleccionando los porcentajes más bajos. Se formularon cinco fluidos de perforación a $3 \frac{lbm}{bbf}$ de la pulpa, 3,6 y $9 \frac{lbm}{bbf}$ de cáscara del cacao y un fluido con $3 \frac{lbm}{bbf}$ de glicol correspondiente al fluido estándar, adicionalmente se determinan pruebas químicas en el filtrado del fluido.

La evaluación de formulaciones de fluidos de perforación con inhibidores naturales a $3 \frac{lbm}{bbf}$ se obtiene hinchamiento lineal de la pulpa 41,4 %, cáscara 56,35 % comparándolo con el inhibidor comercial glicol 45,07 %; al filtrado del fluido de perforación que se evalúa a través del contenido de calcio es de $2080 \frac{mg}{l}$ para la pulpa.

La pulpa de cacao tiene mejores propiedades inhibitorias que la cáscara y la semilla, sin embargo, al ser incorporada al fluido de perforación, el alto contenido de calcio interfiere en las propiedades físico químicas requeridas por un fluido de perforación.

Palabras claves: *Inhibidor, fluido de perforación, hidratación de arcillas, Theobroma cacao L, calcio, hinchamiento lineal.*

ABSTRACT

The stability of the well depends on the control of clay hydration in the geological formations; the cocoa parts were evaluated as an inhibitory additive in drilling fluids, replacing glycol. an additive in drilling fluids, replacing glycol (commercial clay inhibitor).

The experimental scientific method was used; evaluating the inhibitory property (linear swelling

reference bentonite in fresh water) of the different concentrations of the cocoa fruit and glycol, selecting the lowest percentages. Five drilling fluids were formulated at 3 $\frac{\text{lbm}}{\text{bbl}}$ of slurry. 3.6 and 9 $\frac{\text{lbm}}{\text{bbl}}$ of cocoa shell and a fluid with 3 lbm/bbl of glycol corresponding to the standard fluid, additionally chemical tests are determined in the fluid filtration.

The evaluation of drilling fluid formulations with natural inhibitors at 3 $\frac{\text{lbm}}{\text{bbl}}$ obtained linear swelling of the pulp 41.4 %, shell 56.35 % compared to the commercial inhibitor glycol 45.07 %; drilling fluid filtrate that is evaluated through calcium content is 2080 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$ for pulp.

Cocoa pulp has better inhibitory properties than the cocoa shell and seed, making it work as a clay inhibitor. However, when incorporated into the drilling fluid, the high calcium content interferes with the physical and chemical properties required by a drilling fluid.

Keywords: *Inhibitor, drilling fluid, clay hydration, Theobroma cacao L, calcium, linear swelling.*

I. INTRODUCCIÓN

La industria petrolera implica varios procesos, todos estos encaminados a la extracción y producción de petróleo, durante estos procesos la perforación es una actividad importante para la vida productiva del pozo, esta actividad se la realiza utilizando fluidos comúnmente conocidos como fluidos de perforación, diseñados en base a las características propias de cada pozo y con el objetivo de cumplir funciones tales como: enfriar la broca, mantener la presión de las paredes del pozo para frenar su colapso o evitar un influjo de fluidos al pozo. (1)

Es importante resaltar que el uso de un fluido de perforación inadecuado puede generar daño a la formación, impactando negativamente el índice de productividad del pozo (2). Los mecanismos de daño a la formación podrían ser generados mediante la migración del fluido de perforación hacia la formación, ya que las partículas finas en los fluidos pueden taponar la garganta de los poros, o el filtrado puede reaccionar químicamente con las arcillas presentes en la formación. Cualquiera de estos procesos puede reducir la permeabilidad de manera dramática ocasionando problemas como invasión de fluidos, revoque en la entrada de la garganta poral, así como formación de precipitados y emulsiones; atribuible a que los pozos han sido perforados con sobre balance (3).

Uno de los problemas generados en la perforación de pozos petroleros es la inestabilidad del pozo (4), causada por la interacción que se da entre las zonas de arcilla altamente reactiva y el fluido de perforación base agua (5), motivo por el cual se hace necesario el uso de aditivos como: inhibidores, controladores de filtrado, viscosificantes y otros

más, que ayuden a conservar las propiedades del fluido diseñado y por ende al óptimo desarrollo de las operaciones de perforación. (6,7)

El uso de aditivos especiales para inhibir la hidratación y dispersión de las arcillas se encuentra estrechamente relacionado con el mecanismo de control de filtrado el cual tienen como objetivo prevenir que el fluido de perforación invada en la formación, controlando la pérdida de fluido a lo largo de las paredes del pozo mediante la formación de un fino y resistente revoque, de esta manera el uso de inhibidores químicos ayuda a mantener o mejorar las características del fluido durante todo el proceso de perforación(8). El fluido de perforación más común está compuesto de agua y una sustancia coloidal, el lodo polimérico o PHPA. Este es uno de los más usados en operaciones de perforación, sin embargo, los aditivos empleados como el glicol o aminas cuaternarias son costosos; en consecuencia, el costo en la formulación de estos lodos resulta ser alto. Por otro lado, los residuos de cáscara de cacao generados en Ecuador no son aprovechados, lo que crea un impacto ambiental y un mayor uso de los rellenos sanitarios.

Investigaciones a plantas encaminadas a minimizar el hinchamiento de arcillas es un área importante y de gran interés tanto para la academia como para la industria, tal es el caso del inhibidor obtenido a partir de semillas de Chía, el cual mediante la ejecución de pruebas de laboratorio han podido demostrar la veracidad de sus propiedades y cuyo desarrollo se ha realizado con el objetivo de generar una solución menos contaminante que iguale o supere al producto comercial. (9)

La industria de los hidrocarburos está en constante investigación e incorporación de nuevas tecnologías, por tanto, es importante implementar productos naturales para sustituir los existentes manteniendo y optimizando las propiedades reológicas del lodo, que sean asequibles, amigables con el medio ambiente y que disminuyan los costos, lo que es rentable para las empresas que invierten en perforación de pozos. (10)

Es clara la existencia de plantas cultivadas y de gran importancia en el Ecuador poseedoras de varios compuestos químicos cuyos componentes son aprovechados por las diferentes industrias, tal es el caso del cacao cuyo fruto es de gran importancia económica para la industria cacaotera (11), pero su producción implica un gran volumen de residuos, que de una u otra manera causa serios problemas ambientales. (12)

Los aditivos son sustancias que se agregan al fluido de perforación para ayudar a mantener o modificar las propiedades con las que fue diseñado, existe gran variedad de aditivos creados para satisfacer las condiciones operacionales cada vez más rigurosas. La preparación de un fluido de perforación involucra añadir aditivos de origen orgánico o inorgánico que controlen o sean capaces de disminuir la reactividad de las arcillas, para mantener de cierta manera un proceso de perforación eficiente. (13)

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó el método científico experimental; se realiza la prueba de hinchamiento lineal con bentonita (arcilla de referencia), a los concentrados de las partes del fruto del cacao (semilla, cáscara y pulpa) con relación al agua dulce de referencia, se selecciona los mejores resultados.

Se prepara concentraciones de 1, 2, 3 y 4 $\frac{lbm}{bbl}$ para la cáscara; 1, 2, 3 $\frac{lbm}{bbl}$ para la pulpa y glicol y de 3 $\frac{lbm}{bbl}$ para la semilla, comparando con el agua dulce como referencia en la prueba de hinchamiento lineal, se selecciona las concentraciones que tengan los porcentajes de hinchamiento lineal más bajos en referencia al agua.

En la segunda parte se formula un fluido de perforación polimérico estándar con el aditivo glicol y fluidos con aditivos que contienen las

partes de los frutos del cacao seleccionados, estableciendo las mismas concentraciones de todos los aditivos empleadas en la industria de fluidos de perforación. “los productos obtenidos del Theobroma cacao L fueron empleados en diferentes concentraciones utilizando las siguientes unidades de campo, lb de producto por cada bbl de mezcla que en unidades de laboratorio es equivalente a gramos de producto por cada 350 ml de mezcla” (14).

Se formulan cinco fluidos de perforación poliméricos, comparando el fluido patrón o base con 3lb/bbl de glicol (inhibidor comercial) con fluidos a los cuales reemplazamos con inhibidores naturales como son: pulpa a 3 $\frac{lbm}{bbl}$, cáscara a 3,6 y 9 $\frac{lbm}{bbl}$ tomando en consideración que se evalúa a la cáscara con 2 concentraciones superiores a las establecidas en la industria por ser residuo del fruto económicamente más rentable.

Se evalúan la reología y filtración antes y después de rolar (simular condiciones de pozo temperatura a 120°F y tiempo 16 horas). En los filtrados de los fluidos se realizan pruebas químicas de alcalinidad, cloruros y contenido de calcio, estos ensayos de laboratorio se ejecutaron según los procedimientos detallados en la norma API RP 13B-1, para el manejo de equipos se utilizaron los métodos estándar descritos en el manual del fabricante (15,16).

Pruebas de hinchamiento lineal

El equipo usado en el trabajo mide la variación longitudinal del espesor de la pastilla preparada con la muestra de lutita en el tiempo, este valor lo transforma automáticamente en porcentaje de hinchamiento, tomando como valor inicial el espesor original de la muestra de lutita (para $t=0$). (17)

Se evaluaron las propiedades inhibitorias de cada formulación, utilizando el equipo de hinchamiento lineal, como se indica a continuación: (18)

- Preparar las pastillas de bentonita en el compactador OFITE.
 - Pesar 15 g de bentonita.
 - Hidratar al 5% con agua dulce.
 - Tamizar en malla 200.
 - Colocar la bentonita hidratada en el compactador.
 - Someter a 6000 PSI de presión durante 30 minutos.

- Armar la celda del DSM (Dynamic Swell meter).
- Registrar el valor cero en el software con la celda en la termocupla.
- Retirar la celda de la termocupla.
- Colocar la pastilla de bentonita entre las mallas e insertar en la celda.
- Agregar 150 ml de fluido a evaluar, a la celda a través del orificio de la tapa.
- Colocar la celda en la termocupla.
- Agregar la información solicitada por el software e iniciar la prueba.
- Realizar la prueba durante 70 horas.
- Los resultados se interpretan con respecto al volumen que se incrementa en la muestra de arcilla al incorporar en agua.



Figura 1. Equipo de hinchamiento lineal.

Reología

La viscosidad plástica (PV) al ser la fricción mecánica, depende de la concentración, tamaño y forma de los sólidos presentes en el fluido siendo su control indispensable para mejorar el comportamiento reológico y para obtener altas tasas de penetración (ROP). Punto Cedente (Yp) es la fuerza de atracción electroquímicas o de atracción del lodo. Se relaciona con la capacidad de limpieza del fluido en condiciones dinámicas, sufre un incremento por la acción de contaminantes solubles.

Resistencia de gel ($\frac{lb}{100 pie^2}$) es la medida de atracción bajo condiciones estáticas o de no flujo. Está relacionada con la capacidad de suspensión del fluido. (19)

Con la ayuda de un reómetro se registró las velocidades con las que el rotor se mueve sumergido en el fluido de prueba como se indica

en los siguientes pasos:

- Encender el equipo.
- Colocar el fluido a evaluar en el vaso térmico hasta el nivel de referencia.
- Introducir el vaso térmico dentro de la termocupla.
- Sumergir el cilindro rotatorio (hasta el nivel marcado) dentro del fluido a evaluar con ayuda de la plataforma regulable.
- Agitar y calentar el fluido hasta una temperatura de equilibrio de 120 °F.
- Registrar la lectura constante a velocidades de 600, 300, 200, 100, 6 y 3 rpm.
- Calcular la viscosidad plástica y el punto cedente.

Para el cálculo de la viscosidad plástica (PV) y punto cedente (Yp) se emplearon las siguientes formulas:

$$PV [cP] = \theta_{600} - \theta_{300} (1)$$

$$YP \left[\frac{lbf}{100 pie^2} \right] = \theta_{300} (1) - PV (2)$$

Donde:

PV= Viscosidad Plástica (Cp)

YP= Yeild point $\frac{lbf}{100 pie^2}$

θ_{600} = Lectura a 600 RPM

θ_{300} = Lectura a 300 RPM

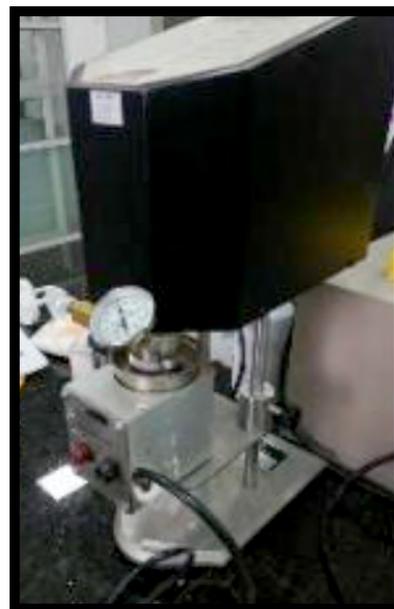


Figura 2. Reómetro

Filtrado.

Esta medida indica la cantidad relativa de líquido que se filtra a través del revoque hacia formaciones permeables, cuando el fluido está sometido a una presión diferencial.

La costra de lodo o revoque son los sólidos que se depositarán sobre las paredes del pozo, en un espesor que, idealmente, es de $\frac{1}{32}$ de pulgada aproximadamente.

Existen varios métodos para la obtención de filtrado, de acuerdo con las normas API:

- Filtrado API @100 psi y temperatura ambiente
- Alta presión y temperatura (HPHT)
- Permeability Plug Tester (PPT)

El volumen de filtrado se lo determino empleando El filtrado API @ 100 psi y temperatura ambiente, con ayuda de una unidad filtro prensa, utilizando el siguiente procedimiento: (20)

- Armar las celdas de prueba.
- Colocar los fluidos a evaluar dentro de las celdas hasta $\frac{1}{2}$ pulgada por debajo del borde superior.
- Ubicar las celdas en el marco, tapar y asegurar con el tonillo.
- Colocar una probeta graduada debajo de cada tubo de drenaje.
- Asegurarse que las válvulas sobre las celdas y las válvulas de alivio estén cerradas.
- Colocar una fuente de presión constante a 100 PSI durante 30 minutos.
- Medir el volumen de filtrado recolectado en la probeta.
- Desmontar el equipo.



Figura 3. Equipo de filtración

Pruebas Químicas.

Calcio

Cuando se agrega EDTA al agua o al filtrado de fluido de perforación que contiene calcio y magnesio, se combina primero con el calcio. El calcio se puede determinar con EDTA cuando el pH de la muestra es suficientemente alto. de modo que el magnesio precipita como hidróxido y se utiliza un indicador específico para el calcio en este caso el Calver II 6 o azul de hidroxinaftol.

Los indicadores dan cambios de color cuando todo el calcio ha sido complejado por EDTA a un pH de 12 a 13; el punto final oscurecido por componentes orgánicos se puede remediar oxidando con un reactivo como el hipoclorito de sodio. (15,16)

Se determina con la ecuación 3 descrita a continuación:

$$Ca = \frac{400 * V_{EDTA}}{V_f} \quad (3)$$

Donde:

Ca = Concentración de calcio expresada en mg por litro

V_{EDTA} = Volumen de la solución EDTA expresada en mililitros (1ml = 400mg Ca²⁺)

V_f = Volumen del filtrado de la muestra

Dureza Total

La dureza del agua o del filtrado de lodo se debe, básicamente, a la presencia de iones de calcio y magnesio. Cuando se agrega EDTA (ácido etilendiaminotetracético o su sal) al agua, éste se combina con el calcio y el magnesio y el punto final se determina utilizando un indicador apropiado. La dureza total del agua se expresa como miligramos de calcio por litro de agua. Si el punto final no se ve claramente debido a la presencia de componentes de color oscuro, esto se puede solucionar oxidando con un reactivo como el hipoclorito de sodio, se determina mediante la ecuación 4. (15,16)

$$Ca + Mg = \frac{400 * V_{EDTA}}{V_s} \quad (4)$$

Donde:

V_{EDTA} = Volumen de la solución de EDTA expresado en mililitros.

V_s = Volumen de la muestra expresada en mililitros.

Ion Cloruro

Se determina la concentración del ion cloruro en el filtrado de los fluidos de perforación, con el empleo de nitrato de plata y con fenolftaleína. (15,16)

Se determina el ion cloruro mediante la ecuación 5.

$$Cl = \frac{1000 * V_{sn}}{V_f} \quad (5)$$

Donde:

V_{sn} = Volumen de la solución de nitrato de plata, expresada en mililitros.

V_f = Volumen del filtrado del fluido de perforación, expresado en mililitros.

Nº	Prueba Químicas	Método
1	Calcio	API RP 13B-1
2	Dureza total	API RP 13B-1
3	Contenido de cloruros	API RP 13B-1

Tabla 1. Pruebas químicas.

En la Tabla 1, se muestra las pruebas químicas y el método empleado, que se realizan en el volumen del filtrado.



Figura 4. Pruebas químicas

Formulación de fluido de perforación

Se formuló cinco fluidos de perforación con fluido polimérico, utilizando los aditivos descritos en la Tabla 2.

Aditivos	unidades	Concentración					Función
		F1	F2	F3	F4	F5	
Alcalinizante	lbm/bbl	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	Controlador de pH
PAC LV	lbm/bbl	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	Controlador de Filtrado
Goma Xántica	lbm/bbl	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	Viscosificante
CaCO3 325	lbm/bbl	100	100	100	100	100	Densificante
Bactericida	lbm/bbl	0,2	0	0	0	0	Bactericida
Glicol	lbm/bbl	0	3	0	0	0	Inhibidor comercial
Concentrado pulpa de Cacao	lbm/bbl	3	0	0	0	0	Inhibidor Natural
Concentrado de cáscara de cacao	lbm/bbl	0	0	3	6	9	Inhibidor Natural

Tabla 2. Formulaciones de fluidos de perforación

Los inhibidores de arcillas utilizados fueron el inhibidor comercial (glicol) F2 y los seleccionados con mejores características inhibitorias de los concentrados (cáscara y pulpa de *Theobroma cacao* L) F1,F3,F4,F5.

III. RESULTADOS

Hinchamiento Lineal Concentrados

Los productos evaluados fueron: concentrados de semilla (CS), concentrado de cáscara (CC) y concentrado de pulpa (CP); con bactericida para evitar su degradación, y agua probados en pastillas de bentonita.

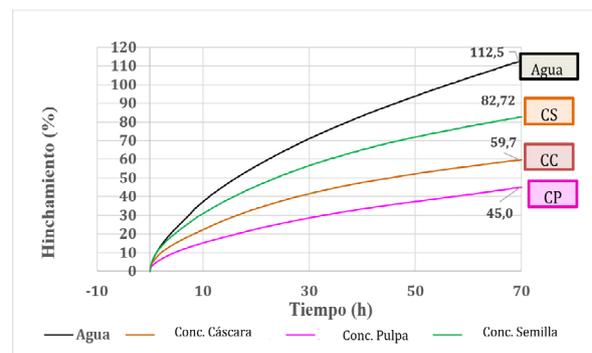


Figura 5. Curvas de hinchamiento lineal de los concentrados de semilla, pulpa y cáscara del cacao.

En la figura 5, se observa el hinchamiento de las pastillas de bentonita en función del tiempo, el porcentaje de hinchamiento máximo es para la pastilla de bentonita sumergida en agua dulce, de 112,5 %, el cual sirve como referencia del máximo hinchamiento posible, que indica que la bentonita sufrió su máxima hidratación.

Para los concentrados: CC, CP y CS, se obtuvieron valores de 59,7%, 45,0% y 82,7% respectivamente, todos por debajo del resultado con agua, siendo los mejores resultados el concentrado de cascara y pulpa, que representan aproximadamente el 50 % menos al valor referencial máximo obtenido con el agua, un indicador que nos permite la posibilidad de reducir los problemas en la operación.

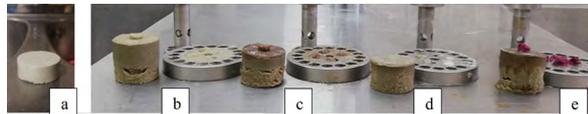


Figura 6. Hinchamiento de las pastillas de bentonita después de la prueba con concentrados del cacao. a) Pastilla Inicial, b) Pastilla Final con Agua, c) Pastilla Final con CC, d) Pastilla Final con CP, e) Pastilla Final con CS.

En la figura 6, se compararon el estado inicial de las pastillas de bentonita, su cambio después de la exposición al agua y a los concentrados del cacao por 70 horas, se evidencia el aumento del volumen que experimentan las pastillas por la hidratación.

La exposición de las pastillas de bentonita con el concentrado de pulpa (CP) presenta el menor hinchamiento lineal expresado en un 45 % de hinchamiento lineal o hidratación evidenciado visualmente por el menor volumen de la pastilla.

Hinchamiento Lineal cascara Las siguientes pruebas fueron realizadas a la cascara sólida (CS1, CS2, CS3 y CS4) en diferentes concentraciones.

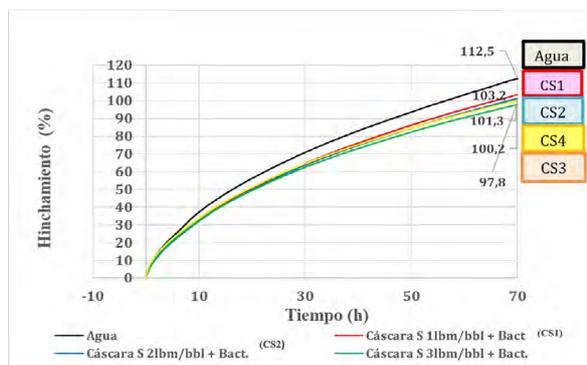


Figura 7. Curvas de hinchamiento lineal de la cascara sólida.

Se observa en la figura 7, el hinchamiento de la pastilla de bentonita en función del tiempo. Los valores de hinchamiento son: 103,2 %, 101,3 %, 97,8 % y 100,2 % para CS1 ($1\frac{lbm}{bbl}$) CS2 ($2\frac{lbm}{bbl}$) y CS3 ($3\frac{lbm}{bbl}$), CS4 ($4\frac{lbm}{bbl}$) respectivamente, todos por debajo del resultado con agua, siendo el CS3 el menor porcentaje de aproximadamente un 13 % bajo el agua.

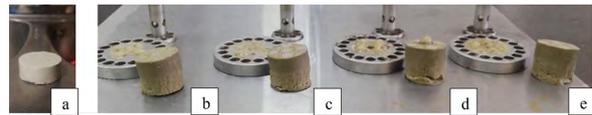


Figura 8. Hinchamiento de las pastillas de bentonita después de la prueba con la cascara sólida. a) Pastilla Inicial, b) Pastilla Final con CS1, c) Pastilla Final con CS2, d) Pastilla Final con CS3, y e) Pastilla Final con CS4.

En la figura 8, se compara el estado inicial de las pastillas de bentonita con agua y su cambio después de la exposición a las formulaciones con cascara sólida a cuatro concentraciones CS1 ($1\frac{lbm}{bbl}$) CS2 ($2\frac{lbm}{bbl}$) y CS3 ($3\frac{lbm}{bbl}$), CS4 ($4\frac{lbm}{bbl}$) observándose el aumento del volumen que experimenta la pastilla por la hidratación que para este caso fue casi imperceptible la diferencia entre cada concentración.

Hinchamiento Lineal pulpa sólida Las siguientes pruebas fueron realizadas a la pulpa sólida (PS1, PS2, PS3) en diferentes concentraciones.

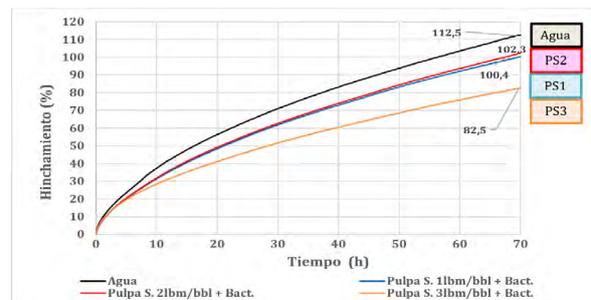


Figura 9. Curvas de hinchamiento lineal de la pulpa sólida.

En la Figura 9, se observa el hinchamiento de las pastillas de bentonita en función del tiempo, los valores obtenidos fueron: 100.4 %, 102.3 % y 82.5 % para PS1 ($1\frac{lbm}{bbl}$), PS2 ($2\frac{lbm}{bbl}$) Y PS3 ($3\frac{lbm}{bbl}$) respectivamente, todos por debajo del valor del agua.



Figura 10. Hinchamiento de las pastillas de bentonita después de la prueba con la cascara sólida. a) Pastilla Inicial, b) Pastilla Final con PS1, c) Pastilla Final con PS2, d) Pastilla Final con PS3.

En la figura 10, se compara el estado inicial de las pastillas de bentonita con agua y su cambio después de la exposición a las formulaciones con pulpa sólida por 70 horas a tres concentraciones PS1 PS1 ($1 \frac{lbm}{bbf}$), PS2 ($2 \frac{lbm}{bbf}$) y PS3 ($3 \frac{lbm}{bbf}$), observándose el aumento del volumen que experimenta la pastilla por la hidratación que para este caso fue casi imperceptible la diferencia entre cada concentración.

Hinchamiento Lineal semilla solida

Para finalizar con las partes del cacao se realizó la prueba de hinchamiento lineal a la semilla sólida (SS) y se comparó con agua.

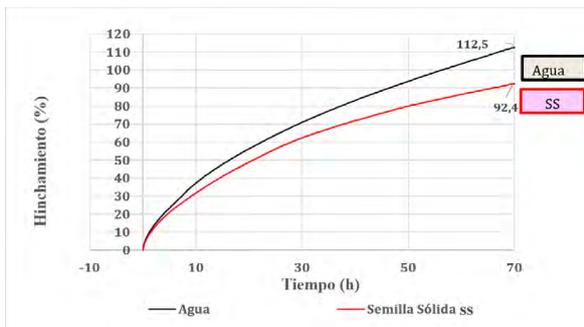


Figura 11. Curva de hinchamiento lineal de la semilla sólida.

En la Figura 11, se observa el hinchamiento de la pastilla de bentonita en función del tiempo (70 horas), obteniendo para semilla sólida 92.4%, valor por debajo al del agua indicando la presencia de propiedades inhibitorias, sin embargo, la obtención de este producto implicaría un alto costo debido a la gran importancia económica que tiene la semilla, además de la complejidad del proceso de separación de las semillas del fruto, por estos motivos deja de ser un objetivo de estudio en esta investigación.

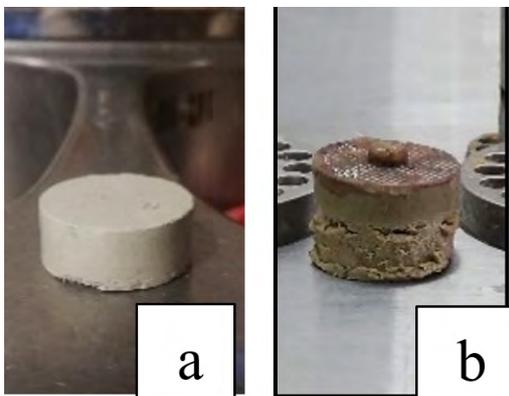


Figura 12. Hinchamiento de las pastillas de bentonita después de la prueba con la semilla sólida. a) Pastilla Inicial y b) Pastilla Final con SS.

Se compara el estado inicial de las pastillas de bentonita con agua y su cambio después de la exposición de agua con $3 \frac{lbm}{bbf}$ de semilla sólida, en la Figura 12, se puede reconocer visualmente el aumento del volumen que experimenta la pastilla por la hidratación.

Hinchamiento líneas con Inhibidor comercial

Ya finalizadas las pruebas a las partes del cacao (Theobroma cacao L) se realizó las pruebas de hinchamiento lineal al inhibidor comercial Glicol IG1 ($1 \frac{lbm}{bbf}$), IG2 ($2 \frac{lbm}{bbf}$) y IG3 ($3 \frac{lbm}{bbf}$) en diferentes concentraciones.

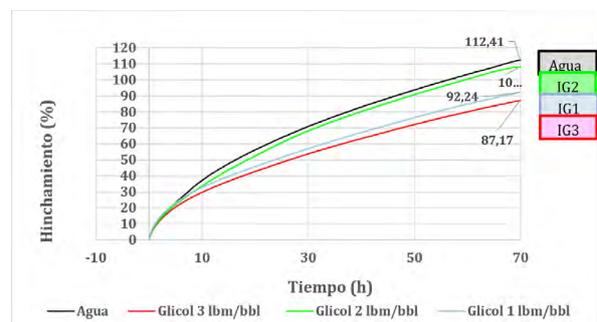


Figura 13. Curvas de hinchamiento lineal del inhibidor comercial – Glicol

Los valores obtenidos por IG1, IG2 e IG3 fueron de 92,24%, 107,96% y 87,17% respectivamente, como se observa en la Figura 13, con este resultado se obtuvo que la concentración IG3 de $3 \frac{lbm}{bbf}$ tiene la mayor capacidad de inhibición, por lo que es seleccionada para las pruebas posteriores.

Fluidos de perforación formulados.

Esta prueba se realizó en base a los productos escogidos con mejores propiedades inhibitorias, en las pruebas de hinchamiento lineal realizadas con agua y bentonita.

Las formulaciones evaluadas fueron F1, F2, F3, F4 y F5, descritas en la Tabla 3.

Tiempo	F1	F2	F3	F4	F5
	Fluido con Extracto de Pulpa	Fluido con Glicol	Fluido con Cáscara Seca		
Horas	% Hinchamiento				
0:00:00	0,00	0,00	00,00	00,00	00,00
10:00:00	15,58	18,83	21,55	16,76	18,25
20:00:00	22,94	26,26	31,53	24,01	26,36
30:00:00	28,62	31,69	38,37	29,32	31,81
40:00:00	32,98	35,67	43,86	33,51	36,48
50:00:00	36,44	39,27	48,46	36,99	40,52
60:00:00	39,09	42,33	52,76	40,01	43,94
70:00:00	41,37	45,14	56,36	42,74	47,47

Tabla 3. Porcentaje de hinchamiento de los fluidos formulados

En la tabla 3, se describe el hinchamiento lineal de los 4 fluidos en función del tiempo determinando valores cada 10 horas, y al finalizar la prueba a las 70 horas.

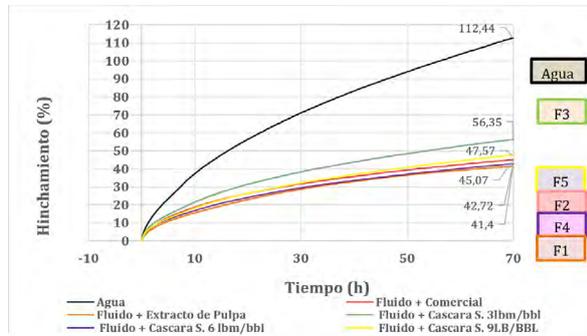


Figura 14. Curvas de hinchamiento lineal de fluidos de perforación formulados

Figura 14, se presentan los resultados del hinchamiento lineal realizado a los fluidos formulados: (F1, F3, F4 y F5) con inhibidor natural a base cacao (*Theobroma cacao* L), y F2 con inhibidor comercial (Glicol). Los valores de hinchamiento lineal obtenidos fueron: 41,4%, 45,1%, 56,3%, 42,7% y 47,4% para F1 (pulpa $3 \frac{lbm}{bbl}$

), F2 (glicol $3 \frac{lbm}{bbl}$), F3(cáscara $3 \frac{lbm}{bbl}$), F4(cáscara $6 \frac{lbm}{bbl}$) y F5 (cáscara $9 \frac{lbm}{bbl}$) respectivamente.

Comparando los resultados de hinchamiento lineal de la pulpa y cáscara con el inhibidor comercial a las mismas concentraciones de ($3 \frac{lbm}{bbl}$) se tiene la pulpa con 41,4% , la cáscara 56,35% y el inhibidor comercial Glicol de 45,07%, observando que los efectos inhibitorios tanto de la cáscara como de la pulpa se asemejan al inhibidor comercial, destacando que a mayores concentraciones de cáscara el efecto inhibitorio es mejor incluso superior al inhibidor comercial, con una diferencia porcentual del 11,29% entre el inhibidor comercial y la cáscara del cacao a ($3 \frac{lbm}{bbl}$).

Reología

Los fluidos de perforación formulados (F1, F2, F3, F4 y F5) fueron evaluados mediante reología y filtrado. Antes el Rolar (A. R) y Después de Rolar (D. R). considerándose como rolar a la simulación en un horno a las condiciones del pozo de temperatura a 120°F y presión en un tiempo de 16 horas.

	Unidad	Inhibidor natural pulpa de cacao		Inhibidor comercial Glicol		Inhibidor natural cáscara de cacao					
		F1		F2		F3		F4		F5	
		A.R	D.R	A.R	D.R	A.R	D.R	A.R	D.R	A.R	D.R
L600	RPM	109	111	45	41	50	58	54	63	58	72
L300	RPM	78	85	29	29	31	36	35	40	37	45
L200	RPM	62	69	22	22	23	28	26	31	29	34
L100	RPM	43	47	14	13	14	17	16	19	18	21
L6	RPM	10	12	3	2	2	3	3	4	4	3
L3	RPM	7	9	2	1	1	2	2	2	2	3
PV	cP	31	26	16	12	18	22	19	23	20	26
YP	lb/100 ft2	47	59	12	17	13	14	16	16	17	19
Filtrado	ml/30 min	4,9	27,0	28,0	40,0	23,0	38,1	15,4	35,3	16,5	46,1

Tabla 4. Pruebas físicas de fluidos de perforación

En la tabla 4, se puede observar que la viscosidad con la lectura de 600 rpm con la pulpa arroja valores que se duplican aproximadamente con respecto a todos los fluidos, siendo esto desfavorable para la operación ya que causa caídas de presión por la energía que se necesitaría para mover el fluido

A medida que aumenta la viscosidad del fluido en el medio, aumentan las fuerzas de arrastre sobre las partículas, por lo que será más fácil desprender las partículas si el fluido es más viscoso, esto es, su velocidad crítica será menor.

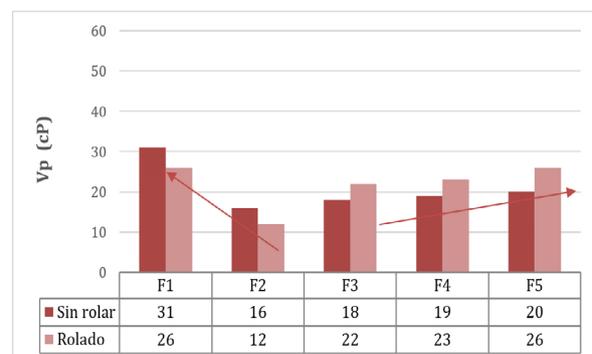


Figura 15. Viscosidad plástica de los fluidos de perforación formulados

En la Figura 15, se muestra los valores de viscosidad plástica antes y después del rolado, esta propiedad nos indica la cantidad, forma, tamaño de sólidos presente en el fluido de perforación.

Para F1 y F5 se obtiene el mismo valor de viscosidad plástica más alto (26 cP) y para F2 se obtiene el menor valor de viscosidad (12 cP) siendo del fluido referente con el inhibidor comercial glicol, si se compara F3, F4 y F5 se observa que le incremento de la viscosidad plástica no es significativa.

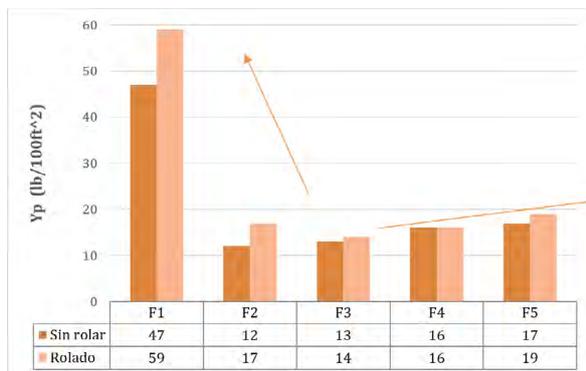


Figura 16. Punto cedente fluido de perforación formulado

Los valores de punto cedente antes y después del rolado, se observan en la Figura 16. El Yp (yeld point) es un valor que indica la capacidad del fluido en la limpieza del pozo, sin embargo, valores demasiado altos no permiten al fluido cumplir con esta función, como es el caso de F1 con $59 \frac{lbm}{100pies^2}$

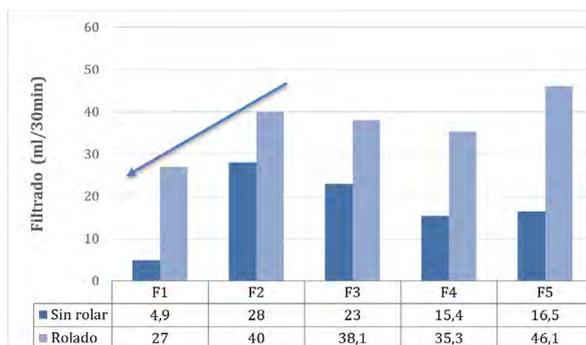


Figura 17. Filtrado fluido de perforación formulado

En la figura 17, se muestran el volumen de filtrado. F1 (con concentrado de pulpa) comparado con F2 (con inhibidor comercial glicol) tiene el menor valor de volumen de filtrado (27 ml) y para los

fluidos; F3, F4 y F5, (con cáscara sólida) se tiene valores con una tendencia no significativa por debajo de los 50 ml.

Los productos que tienen propiedades inhibitorias no suelen afectar al filtrado, en los resultados podemos observar un efecto positivo con la pulpa de cacao ya que sus valores son bajos siendo posiblemente favorables sin tomar en cuenta otros parámetros.

Pruebas Químicas

Se realizaron pruebas químicas a los fluidos de perforación formulados (F1, F2, F3, F4 y F5).

		F1	F2	F3	F4	F5
	Unidad	Inhibidor natural Pulpa de cacao	Inhibidor Comercial Glicol	Inhibidor natural Cáscara de cacao		
Cloruros	mg / l	1400	1600	1640	2000	1860
Calcio	mg / l	2080	72	60	184	440
Dureza	mg / l	2120	96	96	188	480

Tabla 5. Resultados de pruebas químicas

En la Tabla 5, se puede observar los resultados de las pruebas químicas realizadas a los fluidos formulados.

Para el fluido de perforación con extracto de pulpa (F1) se obtiene el mayor valor de contenido de calcio, en cuanto a los fluidos de perforación con cáscara sólida (F3, F4 y F5) se tiene una tendencia a incrementar conforme la concentración aumenta.

Los fluidos que superen los 400 ppm (Ca²⁺) Calcio provocaran una destrucción de los polímeros, observando en la pulpa de cacao valores de 2080 ppm de calcio, por lo cual se descarta el uso de la pulpa en este tipo de fluidos.

IV. DISCUSIÓN

- El fruto del cacao contiene cáscara, mucílago y cascarilla. La industria del cacao genera grandes cantidades de estos materiales diferenciados, los cuales contienen compuestos de interés para diferentes industrias (21). Así como, la biomasa residual que representan un riesgo ambiental llegando a afectar la salud humana

y animal (22).

En la industria petrolera específicamente en la etapa de perforación los aditivos empleados en los fluidos de perforación son un factor crítico en la contaminación ambiental, lo que ha despertado el interés en buscar alternativas y metodologías ambientalmente sostenibles como es el empleo de residuos orgánicos, en esta investigación se encontró que los desechos de cacao como la cáscara y la pulpa tienen propiedades inhibitorias que se compararon con productos empleados en la industria como son los glicoles.

- En estudios realizados al cacao en cuanto a su contenido de Calcio ($\frac{mg}{100g}$), “se obtuvieron los valores de concentración más altos CVH6 ($108,80 \frac{mg}{100g}$), CVH15 ($108,63 \frac{mg}{100g}$) y CVH12 ($108,57 \frac{mg}{100g}$). Las muestras no cumplen con las concentraciones obtenidas por Moreiras et al. (2019) de $106 \frac{mg}{100g}$. Dichas muestras se aproximan a lo referenciado por Perea et al. (2011) quienes en su investigación con muestras de cacao en Colombia observaron un rango entre 100, 20 y $113,43 \frac{mg}{100g}$. La muestra con la menor concentración de calcio dentro de esta investigación es la CVH3 con $85,67 \frac{mg}{100g}$ la cual está por debajo de lo recomendado por los autores mencionados”. (23)

El contenido de calcio depende del tipo de cacao, región donde se ubica y de la parte del cacao analizado. Como se evidencia en esta investigación el cacao analizado contiene $208 \frac{mg}{100g}$ de calcio soluble en catión Ca+2.

- El grado del aumento de volumen depende de la arcilla que se hidrata y el tipo de catión y concentración en el agua que lo rodea. Las arcillas sódicas dan la más grande hidratación. Debido a la disociación de los cationes sodio, las fuerzas atractivas las cuales enlazan las plaquetas juntas son debilitadas para extender las hojas individuales literalmente flotan a través una de otra y se dispersan en el ambiente acuoso. Esta dispersión es aún más grande con agitación y un alto pH. Por otro lado, las arcillas cálcicas exhiben considerablemente menos hidratación debido al ion calcio (24). Como se muestra en la (Tabla 6) los diámetros de los iones con hidratación y sin hidratación. Los iones calcio calzaran en los huecos hexagonales de la capa de Silicio y muy efectivamente neutraliza la deficiencia

de carga en esa capa. De esta manera, las capas sucesivas están unidas fuertemente y una estructura no-expandible es producida minimizando el hinchamiento de las arcillas (25).

Átomo	Ion deshidratado Diámetro en Angstroms	Ion hidratado diámetro en Angstroms
Na- Sodio	1,90	5,5 - 11,2
K- Potasio	2,66	4,64 7,6
Cs- Cesio	3,34	4,6 7,6
Mg- Magnesio	1,3	21,6
Ca- Calcio	1,90	19

Tabla 6. Radio iónico antes y después de la hidratación

La cantidad elevada de calcio limita la aplicación en fluidos poliméricos ya que este interactúa con los polímeros y los degrada, al interactuar con la arcilla las flocula, incrementando los valores reológicos que se evidencia en la viscosidad plástica de 26 cP y modificando las propiedades de filtrado a 27 ml, comparados con el fluido que contiene glicol que es 12 cP de reología y 40 ml de filtrado; sin embargo su aplicación a fluidos de perforación calados o del tipo nitrato de calcio es idóneo, ya que funciona como inhibidor en un ambiente con alto contenido de calcio por su propiedad de Intercambio Catiónico; la cual consiste en intercambiar un catión de mayor radio iónico por un catión de menor radio iónico. Cuando ocurra este intercambio en la estructura de las arcillas, se logrará minimizar el hinchamiento. El catión de intercambio que se analizó en este estudio es el Calcio.

- Los problemas generados en la perforación de pozos petroleros como consecuencia de la interacción entre el fluido de perforación y las formaciones arcillosas, hace evidente la necesidad de plantear posibles soluciones que permitan disminuir los problemas asociados con pegas de tubería, embolamiento de la broca y pérdidas de circulación, los cuales se traducen en aumento de tiempo no productivo, costos y la inestabilidad del pozo. Las formaciones arcillosas presentan gran complejidad en su estructura química y su entendimiento hace posible la selección de fluidos de perforación con inhibidores (26)

La búsqueda de inhibidores que mejoren las propiedades de los fluidos de perforación ha llevado a la ciencia a ensayar con desechos de productos naturales, como es el cacao que

al ser analizado en el fluido de perforación como inhibidor de arcillas se determinan propiedades que evitan los problemas en los pozos mencionadas con antelación, en el hinchamiento lineal presenta mejor rendimiento la pulpa del cacao comparada con la cáscara, sin embargo al existir una sinergia entre las propiedades como la viscosidad plástica, geles, filtrado, propiedades químicas, la cáscara cumple con todas las propiedades requeridas para su efectivo funcionamiento en el pozo.

V. CONCLUSIONES

- En la evaluación de las partes del cacao incorporados a $3 \frac{lbm}{bbf}$ en las formulaciones de los fluidos poliméricos de perforación se encontró el mejor resultado con la pulpa a un 41,4 % de hinchamiento lineal, la cascara con un 56,35 % y comparado con el glicol con un 45,07 %, siendo esta prueba un indicativo que la pulpa y la cáscara de cacao pueden ser sometidos a pruebas de campo a condiciones de pozo (P,T°).
- La viscosidad plástica para la pulpa es de 26 cP, para la cascara de 22 cP en comparación con el obtenido con el inhibidor comercial glicol que es de 12 cP, esta propiedad representa la capacidad que tiene el fluido para arrastrar los sólidos del hoyo, operacionalmente se trabaja con viscosidades plásticas para las sección $12 \frac{1}{4}$ en rangos de (10 a 23 cP) que ira variando en función de la profundidad (4500-12000 ft), cuando se pasa este rango se provoca la disminución del ROP, incrementa el punto cedente lo que ocasiona un mayor esfuerzo para romper los geles pudiendo provocar sobrecarga para los motores.
- Los valores de filtrado obtenidos específicamente después de rolar (simulación de las condiciones del pozo); el fluido polimérico con pulpa tiene un filtrado de 27 ml, la cáscara con un valor de 38,1 ml comparado con el glicol inhibidor comercial de 40 ml como se puede apreciar las diferencias no son significativas siendo el fluido con la cáscara el más cercano al comercial abriéndose las posibilidades de ser tomado en consideración para pruebas piloto en campo, ya que al tener valores muy cercanos al de referencia se podría estimar que va a cumplir con ciertas propiedades como impermeabilización del pozo.
- En las pruebas químicas el valor alto de calcio determinados en el filtrado del fluido de perforación incorporando la pulpa de cacao es de $2080 \frac{mg}{lt}$ comparado con el filtrado del fluido de perforación incorporado el inhibidor comercial glicol que tiene $72 \frac{mg}{lt}$, esta cantidad de iones calcio incorporados en los fluidos poliméricos provocan floculación del fluido perdiendo propiedades como la viscosidad, propiedades tixotrópicas que afectarían en el rendimiento de un fluido polimérico en la perforación de un pozo, sin embargo la cantidad de iones calcio en la cáscara es de $60 \frac{mg}{lt}$ incluso menor al referencial, siendo una opción de prueba piloto en el campo a condiciones reales de perforación.
- Los resultados de hinchamiento lineal, viscosidad plástica, calcio, cloruros y filtrado realizado al fluido de perforación que contiene el aditivo a $3 \frac{lbm}{bbf}$ de cáscara de cacao como inhibidor de arcillas, se encuentran dentro del rango que está estimado por el inhibidor arcillas comercial, siendo posible pasar a la evaluación del fluido en campo, en pozos a condiciones reales.
- Para el fluido de perforación que contiene el aditivo pulpa del cacao a $3 \frac{lbm}{bbf}$ los resultados de hinchamiento lineal y cloruros de encuentran dentro del rango que está determinado por el inhibidor comercial, sin embargo, la viscosidad plástica, filtrado y calcio no cumplen con rangos establecidos operacionalmente y por el referente inhibidor comercial, por lo que va a dificultar corregir con otros aditivos y poder ser probado en pozo.

V. REFERENCIAS

1. Guarachi F, Guía de Fluidos de Perforación y Laboratorio; [Internet]. 2021, Sep. [citado el 13 de febrero 2024]. Disponible desde: <https://www.geologiaviva.info/wp-content/uploads/2021/09/97491115-GUIA-DE-FLUIDOS-DE-PERFORACION.pdf>
2. Condit, G. Análisis de los fluidos de Completación y reacondicionamiento de pozos para determinar

- si previene el daño de formación en los campos Fanny y Dorine. [Tesis de pregrado]. Ecuador. Escuela Politécnica del Litoral, Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, Guayaquil, Ecuador. 2008. Recuperado a partir de: <https://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/6172/2/Presentacion%20de%20Tesis%20%282%29.pdf>
3. Herrera, G. Estudio técnico-económico post-fractura en el campo Conanaco. [Tesis de pregrado]. Ecuador. Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería en Geología y Petróleos, Quito, Ecuador, 2009. Recuperado a partir de: <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/1182/1/CD-2031.pdf>.
 4. Flórez Ardila DC, Villamizar Serrano M, Loza JA, Calderón ZH. Determinación Del Hinchamiento Lineal En Cortes De Perforación Utilizando Strain Gages. Revue [Internet]. 20 de diciembre de 2011 [citado 15 de febrero de 2024];9(2). Disponible en: <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/2610>
 5. Muhammed NS, Olayiwola T, Elkhatny S. A review on clay chemistry, characterization and shale inhibitors for water-based drilling fluids. J Pet Sci Eng [Internet]. 2021;206(109043):109043. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109043>
 6. Anderson, R., Ratcliffe, I., Greenwell, H., Williams, P., & Cliffe, S. Clay swelling. A challenge in the oilfield. Earth-Science Reviews [Internet]. 2010. [citado 15 de febrero de 2024] 98(3-4): pp. 201–216. Disponible a partir de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0012825209001780?via%3Dihub>
 7. Heikal A, Banna ME, Manescu G, Mulaifi MA, Mohammed I. High-Performance Water-Base Fluid Performs As An Environmentally Friendly Alternative To Oil-Base for Drilling Challenging Intervals In North Kuwait. Documento presentado en la Conferencia y Exposición de Petróleo y Gas de la SPE Asia Pacífico. [Internet]. 2013 [citado 15 de febrero de 2024]. Disponible en: <https://doi.org/10.2118/163502-MS>
 8. Romai, Y. Fluidos de Perforación. Manual de fluidos de perforación. [Internet]. 2008. [citado 16 de febrero 2024]. Disponible a partir de: <https://www.studocu.com/ec/document/instituto-politecnico-nacional/construccion-de-instalaciones-petroleras/manual-de-fluidos-de-perforacion/8129803>
 9. Bedoya, G. Obtención de un inhibidor de arcillas PHPA (Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada) para fluidos de perforación base agua a partir de la semilla de chíá (Salvia hispanica L.) tamizada con malla 200 y estudio de su comportamiento mediante pruebas de labor. [Internet]. Quito : UTE; 2018 [citado: 2024, febrero] 51 páginas. Disponible en: <http://repositorio.ute.edu.ec/>
 10. MI SWACO Schlumberger Company. Drilling Fluids engineering Manual. [Internet]. USA; 2006. [citado: 2024, febrero]; Disponible a partir de: <https://www.slb.com/-/media/files/mi/catalog/drilling-fluids-catalog.ashx>
 11. García A, Pico B, Jaimez R. La cadena de producción del Cacao en Ecuador: Resiliencia en los diferentes actores de la producción. Novasinergia [Internet]. 1 de diciembre de 2021 [citado 15 de febrero de 2024];4(2):152-7. Disponible en: <https://novasinergia.unach.edu.ec/index.php/novasinergia/article/view/261>
 12. Ortiz Valbuena KL, Álvarez León R. Efecto del vertimiento de subproductos del beneficio de cacao (Theobroma cacao L.) sobre algunas propiedades químicas y biológicas en los suelos de una finca cacaotera, municipio de Yaguará (Huila, Colombia). Bol. cient. mus. hist. nat. univ. caldas [Internet]. 1 de enero de 2015 [citado 14 de febrero de 2024];19(1):65-84. Disponible en: <https://revistasojs.ucaldas.edu.co/index.php/boletincientifico/article/view/3934>
 13. Marín D., Llanganate N. Obtención de un inhibidor de arcillas para fluidos de perforación base agua a partir de cacao (Theobroma Cacao L.). [Tesis de pregrado]. Ecuador. Universidad Central del Ecuador; 2022. Recuperado a partir de: <https://www.dspace.uce.edu.ec/server/api/core/bitstreams/5629b4b8-bafb-4ab0-a017-f484e4f740af/content>.

14. Baker Hughes. Drilling Fluids reference manual. Vol 1. Baker Hughes - Drilling Fluids; 2006.
15. Instituto Americano del Petróleo. API Recomendado 13 B-1. Recommended Practice for Field Testing Water-based Drilling Fluids. [Internet]. Texas: API Publishing Services. 2009 [citado: 2024, febrero]. Disponible en: https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?&input_doc_number=&input_doc_title=&document_name=API%20RP%2013B%2D1&item_s_key=00116814&item_key_date=761130&origin=DSSC.
16. Instituto Americano del Petróleo. Manual de Fluidos de Perforación. Procedimiento Estándar para las Pruebas de Fluidos de Perforación. Texas: API; 2001.
17. Br. Rausseo U, Carlos M. Pruebas de hinchamiento lineal utilizando el aditivo Z – trol 100 como inhibidor de arcillas en fluidos de Perforación. [Tesis de pregrado]. Venezuela. Universidad Central de Venezuela; 2002. Recuperado a partir de: <http://saber.ucv.ve/bitstream/10872/217/1/trabajo%20final.pdf>.
18. OFITE. Instruction Manual Dynamic Linear Swell Meter with Compactor. Texas: OFITE; 2015. Obtenido de https://www.ofite.com/doc/150-80_instructions.pdf
19. Mendez V., Análisis de la selección de los fluidos de perforación utilizados en pozos petroleros de un campo de la Cuenca Oriente. [Tesis de pregrado]. Ecuador: Universidad Estatal “Península de Santa Elena”; 2020. Recuperado a partir de: <https://repositorio.upse.edu.ec/bitstream/46000/6507/1/UPSE-TIP-2021-0026.pdf>
20. Agila C. Optimización de un fluido “Drill-In” para perforar zonas hidrocarburíferas. [Tesis de pregrado]. Ecuador. Escuela superior politécnica del Litoral; 2008. Recuperada a partir de: <https://www.dspace.espol.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/123456789/6237/TESIS.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
21. Mendoza C, Meneses J, Feregrino A, Pérez A, Gutiérrez C. Potential Use of Industrial Cocoa Waste in Biofuel Production. Journal of Chemistry. [Internet]. 2021. [citado el 16 de febrero 2024]. Disponible a partir de: <https://doi.org/10.1155/2021/3388067>
22. Rosas D, Ortiz H, Herrera J, Leyva O. Revalorización de algunos residuos agroindustriales y su potencial de aplicación a suelos agrícolas. Agroproductividad, [Internet]. 2016. [citado el 16 de febrero 2024]; 9(8), 18–23. Disponible en: <https://revista-agroproductividad.org/index.php/agroproductividad/article/view/796>
23. Luis C, Daniel T. Estudio de los problemas de inhibición y dispersión de arcillas para mejorar un lodo de perforación aplicado en muestras de las formaciones orteguaza, tiyuyacu y tena del bloque. [Internet]. 2003. [citado el 16 de febrero 2024]; Recuperado a partir de: <https://dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/110/1/101.pdf>
24. Elizabeth S, Cesar V. Estudio para optimizar las operaciones de Perforación de pozos de largo alcance utilizando un Sistema de fluido de perforación de alto rendimiento base agua. [Tesis de pregrado]. Ecuador. Escuela Politécnica Nacional; 2014. Recuperada a partir de: <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/8942/1/CD-5990.pdf>
25. Morales Rodríguez WJ, Carlosama Martínez JM, Sinchi Rivas CA, Alderete Rendón AJ, Vallejo Torres CA, Morales Cedeño WJ. Calidad química del cacao (Theobroma Cacao L.) tipo nacional de la parroquia Valle Hermoso – Ecuador. Cienc y Tecnol. 2024;17(1):38–49.
26. Flórez Ardila DC, Villamizar Serrano M, Loza JA, Calderón ZH. Determinación del hinchamiento lineal en cortes de perforación utilizando strain gages. revfue [Internet]. 20 de diciembre de 2011 [citado 25 de marzo de 2024];9(2). Disponible en: <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/2610>