



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y  
MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL  
TÍTULO DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**TEMA: MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN OBTENIDO DE  
TUBÉRCULOS NO CONVENCIONALES PARA SU USO COMO AGENTE  
CONTROLADOR DE FILTRADO EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN DE  
POZOS**

**AUTORA: CALVOPIÑA CASTELLANO, KATHERINE VIVIANA**

**DIRECTOR: Msc. LUNA ORTIZ, EDUARDO DAVID**

**LATACUNGA**

**2019**



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

### **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el trabajo de titulación, **“MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN OBTENIDO DE TUBÉRCULOS NO CONVENCIONALES PARA SU USO COMO AGENTE CONTROLADOR DE FILTRADO EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN DE POZOS”** fue realizado por la señorita **Calvopiña Castellano, Katherine Viviana** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 04 de Diciembre de 2019

Una firma manuscrita en tinta azul sobre una línea horizontal.

MSc. Eduardo D. Luna

C.C.: 180272491-2



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD**

Yo, **Calvopiña Castellano, Katherine Viviana**, declaro que el contenido de ideas y criterios del trabajo de titulación: **“MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN OBTENIDO DE TUBÉRCULOS NO CONVENCIONALES PARA SU USO COMO AGENTE CONTROLADOR DE FILTRADO EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN DE POZOS”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, 04 de Diciembre de 2019

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'KATHERINE CALVOPINA'.

Calvopiña Castellano, Katherine Viviana

C.C.: 0550017719



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**AUTORIZACIÓN**

Yo, **Calvopiña Castellano, Katherine Viviana** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **“MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN OBTENIDO DE TUBÉRCULOS NO CONVENCIONALES PARA SU USO COMO AGENTE CONTROLADOR DE FILTRADO EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN DE POZOS”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 04 de Diciembre de 2019

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'KATHERINE CALVOPINA'.

Calvopiña Castellano, Katherine Viviana

C.C.: 0550017719

## DEDICATORIA

El presente trabajo de investigación está dedicado a mi madre por haber sido mi apoyo a lo largo de toda mi carrera universitaria y a lo largo de mi vida, porque gracias a sus palabras de aliento y amor incondicional he podido alcanzar logros que jamás pensé obtenerlos, por ser una guerrera y siempre estar pendiente del bienestar de sus hijos y sobre todo por enseñarme que con esfuerzo y dedicación se puede lograr todas las metas propuestas.

A mis hermanos Byron, Víctor Hugo y Darwin por ser mi ejemplo a seguir, por todos los consejos y la ayuda brindada y sobre todo por cuidarme cuando era una bebe, siempre los voy a considerar como unos padres para mí.

A mi hermana Liliana por todo el amor, las risas, los consejos, peleas y alegrías que las hermanas comparten. Por ser ese pequeño remolino en mi vida que me sacudía y hacía que me esfuerce en ser una mejor persona. Gracias pequeña por enseñarme que una mujer puede conseguir todo lo que se proponga.

A mis sobrinos Andrew, Mateo, Sofía, Byron Jr., Sebastián, Benjamín y Micaela por ser esa chispa de luz en mi vida.

## **AGRADECIMIENTO**

Mi agradecimiento infinito a mi madre por permitirme contar con su apoyo y sacrificio para que al igual que mis hermanos pueda culminar esta carrera.

A mis profesores MSc. David Luna y PhD. Roman Rodríguez por compartir su tiempo y conocimientos que permitieron la culminación de este trabajo. Gracias por su paciencia, apoyo incondicional, dedicación y sobre todo gracias por esa amistad infinita

A mis amigos con los que he compartido buenos y malos momentos. Gracias Renata, Dannes, Dayana, Michelle, Mabel, Erick, Juanca F, Gaby M, Paúl R, Wilson S, porque hicieron más agradable esta etapa en la universidad y a mis amigos del cole que se han convertido en amigos de vida.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

### CARÁTULA

CERTIFICACIÓN .....	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....	ii
AUTORIZACIÓN .....	iii
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTO .....	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS .....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xii
ÍNDICE DE TABLAS .....	xiv
INDICE DE ECUACIONES.....	xv
RESUMEN .....	xvi
ABSTRACT .....	xvii

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Planteamiento del problema .....	3

1.3	Justificación e importancia .....	4
1.4	Objetivos.....	5
1.4.1	Objetivo General.....	5
1.4.2	Objetivos Específicos .....	5
1.5	Variables dependientes e independientes .....	6
1.5.1	Variables dependientes .....	6
1.5.2	Variables independientes .....	6
1.6	Hipótesis .....	6

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA**

2.1	Fluidos de perforación .....	7
2.2	Funciones del fluido de perforación .....	8
2.3	Composición y clasificación de los fluidos de perforación.....	8
2.3.1	Lodos a base de agua .....	9
2.3.2	Lodos a base de aceite .....	9
2.3.3	Lodos a base de derivados de petróleo .....	9
2.3.4	Lodos a base de emulsiones.....	9
2.4	Propiedades de los fluidos de perforación.....	10



2.4.1 Densidad .....	10
2.4.2 Viscosidad .....	10
2.4.3 Filtración.....	11
2.5 Polímeros naturales en fluidos de perforación como controladores de filtrado .....	12
2.6 Almidón .....	13
2.7 Fuentes de almidón .....	15
2.8 Gránulo de almidón .....	15
2.9 Mashua.....	15
2.10 Oca.....	17
2.11 Papa China.....	18
2.12 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	19

## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA**

3.1 Equipos, materiales y reactivos .....	21
3.1.1 Equipos .....	21
3.1.2 Materiales .....	22
3.1.3 Reactivos .....	22
3.2 Recolección de materia prima. ....	23

3.3 Extracción de almidón de mashua, oca y papa china .....	23
3.4 Modificaciones químicas del almidón.....	25
3.4.1 Entrecruzamiento.....	25
3.4.2 Carboximetilación .....	26
3.4.3 Doble modificación .....	27
3.5 Diseño Experimental .....	28
3.6 Filtración API .....	29
3.6.1 Preparación del fluido de perforación base agua con solución salina a 40g/L.....	29
3.6.2 Medición del volumen de filtrado. ....	30
3.6.3 Cálculo del volumen de filtrado de la solución salina de 40g/L .....	31
3.7 Medición de reología a 600rpm del fluido con menor cantidad de filtración .....	31
3.8 Caracterización del almidón .....	32
3.8.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	32
3.8.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	33

## **CAPÍTULO IV**

### **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

4.1 Materia prima .....	34
-------------------------	----

4.1.1 Caracterización del almidón de mashua, oca y papa china mediante espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier. ....	34
4.1.2 Caracterización del almidón de mashua, oca y papa china mediante calorimetría diferencial de barrido. ....	37
4.1.3 Rendimiento de la extracción de almidón .....	39
4.2 Diseño experimental .....	39
4.2.1 Filtración API con almidones nativos y modificados.....	39
4.3 Medición de reología a 600rpm.....	45
4.4 Comparación de parámetros reológicos y cantidad de filtrado entre almidones carboximetilados y un almidón comercial .....	46
4.5 Caracterización de los carboximetilalmidones mediante espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier. ....	46
4.6 Caracterización de los almidones modificados por entrecruzamiento, carboximetilación y doble modificación mediante calorimetría diferencial de barrido .	48
4.7 Microscopia Electrónica de Barrido .....	53

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

5.1 Conclusiones.....	58
5.2 Recomendaciones .....	60

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....61**

**ANEXOS.....69**

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ciclo del fluido de perforación. ....	7
<b>Figura 2.</b> Celdas de filtración API.....	12
<b>Figura 3.</b> Molécula de amilosa. ....	14
<b>Figura 4.</b> Molécula de amilopectina. ....	14
<b>Figura 5.</b> Mashua (tropaleoum toberosa).....	16
<b>Figura 6.</b> Oca (Oxalis tuberosa).....	18
<b>Figura 7.</b> Papa china (Colocasia Esculenta). ....	19
<b>Figura 8.</b> Mashua, Oca y Papa china después del lavado y pelado. ....	24
<b>Figura 9.</b> Sedimentación almidón de mashua.....	25
<b>Figura 10.</b> Entrecruzamiento almidón oca.....	26
<b>Figura 11.</b> Carboximetilación almidón mashua.....	27
<b>Figura 12.</b> Doble modificación almidón de papa china.....	28
<b>Figura 13.</b> Fluido de perforación formulado con carboximetil almidón de oca.....	30
<b>Figura 14.</b> Equipo de filtración API. ....	31
<b>Figura 15.</b> Espectrómetro FTIR (Perkin Elmer – Spectrum Two).....	32
<b>Figura 16.</b> Calorímetro diferencial de barrido. ....	33
<b>Figura 17.</b> Espectro FTIR del almidón de mashua sin modificación. ....	36
<b>Figura 18.</b> Espectro FTIR del almidón de oca sin modificación. ....	36
<b>Figura 19.</b> Espectro FTIR del almidón de mashua sin modificación. ....	37
<b>Figura 20.</b> Termogramas DSC de mashua, oca y papa china sin modificación. ....	38
<b>Figura 21.</b> Efectos principales para la filtración.....	43
<b>Figura 22.</b> Diagrama de pareto estandarizado para la filtración.....	44

<b>Figura 23.</b> Superficie de respuesta estimada. ....	44
<b>Figura 24.</b> Espectro FTIR carboximetilalmidón de mashua.....	47
<b>Figura 25.</b> Espectro FTIR carboximetilalmidón de Oca .....	47
<b>Figura 26.</b> Espectro FTIR carboximetilalmidón de Papa china. ....	48
<b>Figura 27.</b> Termogramas DSC de almidones entrecruzados. ....	50
<b>Figura 28.</b> Termogramas DSC de almidones con doble modificación.....	51
<b>Figura 29.</b> Termogramas DSC de almidones carboximetilados.....	52
<b>Figura 30.</b> Micrografías del almidón de mashua a) sin modificación, b)entrecruzado, c)doble modificación, d) carboximetilado.....	54
<b>Figura 31.</b> Micrografías del almidón de oca a) sin modificación, b)entrecruzado, c)doble modificación, d) carboximetilado.....	55
<b>Figura 32.</b> Micrografías del almidón de papa china a) sin modificación, b) entrecruzado, c)doble modificación, d) carboximetilado.....	56

**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1.</b> <i>Diseño factorial multinivel</i> .....	29
<b>Tabla 2.</b> <i>Asignación de bandas para los almidones sin modificación</i> .....	35
<b>Tabla 3.</b> <i>Rendimiento del almidón</i> .....	39
<b>Tabla 4.</b> <i>Datos recolectados para el diseño experimental.</i> .....	40
<b>Tabla 5.</b> <i>Análisis de varianza Anova para la filtración API</i> .....	42
<b>Tabla 6.</b> <i>Viscosidad medida a 600 rpm de almidones carboximetilados.</i> .....	45
<b>Tabla 7.</b> <i>Viscosidad y cantidad de filtrado de almidones carboximetilados y almidón comercial.</i> .....	46
<b>Tabla 8</b> <i>Temperaturas de gelatinización de almidones no modificados</i> .....	49

**ÍNDICE DE ECUACIONES**

<b>Ecuación 1.</b> Cálculo del volumen de filtrado.....	31
<b>Ecuación 2.</b> Modelo cuadrático para la obtención de la filtración. ....	43



## RESUMEN

En este trabajo se extrajo almidón de tres tubérculos no convencionales tales como: papa china, oca, y mashua con un rendimiento del 17.94%, 13.32% y 4.48% respectivamente. Se modificó el almidón mediante el entrecruzamiento con tripolifosfato de sodio, carboximetilación con ácido monocloroacético, y una combinación entre el entrecruzamiento y la carboximetilación, obteniendo un almidón soluble en agua a temperatura ambiente con la carboximetilación. En el diseño experimental se eligió el diseño factorial multinivel donde se estudió la funcionalidad del almidón como aditivo controlador de filtrado en fluidos de perforación de pozos siguiendo la norma *API Specification 13A: Specification for drilling fluids materials*. Se caracterizó el almidón antes y después de las modificaciones químicas mediante análisis por espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) donde se apreció los picos característicos del mismo y se afirmó la modificación de los almidones al presentarse la banda característica de la carboximetilación en un rango de 1400 a 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Además se determinó la morfología de los gránulos de almidón mediante espectroscopia electrónica de barrido (SEM) y se conoció la temperatura de gelatinización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

### **PALABRAS CLAVE:**

- **ALMIDÓN**
- **CARBOXIMETILALMIDÓN**
- **ADITIVOS (FILTRADO)**

## ABSTRACT

In this work, starch was extracted from three unconventional tubers, such as: Chinese potato, oca and mashua with a yield of 17.94%, 13.32% and 4.48% respectively. The starch was modified by crosslinking with sodium tripolyphosphate, carboxymethylation with monochloroacetic acid, and a combination between the crosslinked compound and carboxymethylation, obtaining a water-soluble starch at room temperature with carboxymethylation. In the experimental design the multi-level factorial design was chosen where the starch functionality as a filter control additive in well drilling fluids was studied, following API standard specification 13A: *Specification for drilling fluids materials*. The starch was characterized before and after them chemical modifications through Fourier Transformed Infrared Spectroscopy analysis (FTIR) where its characteristic peaks could be seen and the starch modification was confirmed when the characteristic band of the carboxymethylation was presented in a range of 1400 to 1460  $\text{cm}^{-1}$ . In addition, the morphology of starch granules was determined by scanning electron spectroscopy (SEM) and the gelatinization temperature was known by differential scanning calorimetry (DSC).

### KEYWORDS:

- **STARCH**
- **CARBOXYMETHYLSTARCH**
- **ADDITIVES (FILTER)**

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1 Antecedentes

Los polímeros, tales como: celulosa polianiónica (PAC), carboximetilcelulosa (CMC), almidón de maíz, entre otros se usan en fluidos de perforación desde el año 1930 para el control de filtrado (Caenn & Chillingar, 1996). La investigación realizada por Castro y colaboradores (2016), señala que al usar el almidón en fluidos de perforación como aditivo controlador de filtrado, presenta un rendimiento mayor en comparación con los productos aplicados comúnmente (PAC y CMC), debido al requerimiento en menor cantidad de estos que representa una reducción de costos.

De acuerdo con Ariza & Fajardo (2011), El almidón está compuesto por macromoléculas de amilosa y amilopectina, siendo la primera una fracción molecular lineal y la segunda ramificada. Estos componentes contribuyen a la optimización de los fluidos de perforación debido a que se puede aumentar la viscosidad del fluido, controlar las pérdidas de filtrado del lodo y mejorar las propiedades de la bentonita como agente potenciador de la viscosidad del lodo.

González, Martínez, Vega, & Otahola (2012), buscaron sustituir el maíz como fuente de almidón, puesto que, el amplio uso de este cereal ocasionó el aumento en los costos de los productos a base del mismo. De manera que, revelaron la viabilidad económica de utilizar almidón de yuca, como aditivo controlador de filtrado en lodos de perforación. Del mismo modo Ariza, Castro, & Gómez (2013), confirmaron la efectividad del almidón de achira como agente controlador de filtrado en lodos de perforación, con un rendimiento superior comparado con aditivos como: celulosa polianiónica y polisacárido preservado.

Por su parte Spychaj, Wilpiszewska, & Zdanowicz (2013), enuncian que los productos a base de almidón son potencialmente renovables, biodegradables y respetuosos con el medio ambiente. Sin embargo, las deficiencias del almidón de papa nativo, como la falta de propiedades de flujo libre, la insolubilidad en agua fría, la viscosidad apenas controlada después de la gelatinización y la sensibilidad del almidón cocido al cizallamiento limitan sustancialmente su uso. Es por ello que, debido a la presencia de grupos hidroxilo en la unidad recurrente de la cadena de polisacárido, el almidón podría modificarse químicamente.

La investigación realizada por Dias, Souza, & Lucas (2015), con almidón modificado químicamente, presenta propiedades reológicas y de filtración que están dentro de las especificaciones recomendadas por el Instituto Americano del Petróleo (API). Mientras que Amanullah & Yu (2005), trabajaron con almidón modificado físicamente, y comprobaron que el polímero evita la degradación térmica del fluido de perforación hasta una temperatura de 150 °C.

Tijsen, Kolk, Stamhuis, & Beenackers (2001), manifiestan que se puede obtener un almidón soluble en agua fría al sustituir los grupos hidroxilo con acetato monocloro sódico en presencia de un medio orgánico obteniendo carboximetilalmidón. Esta modificación química por eterificación del almidón se realiza con el objetivo de mejorar propiedades específicas, tales como viscosidad y solubilidad en agua, además se puede mantener la estructura granular del almidón sin alteraciones, para evitar el excesivo costo en secado y separación.

Mientras que Hernández & López (2007), enuncian que los derivados carboximetilados como carboximetilcelulosa o carboximetilalmidón, tienen características de materiales absorbentes, es decir, tienen una buena capacidad de absorción de agua, por lo que son usados generalmente en la

fabricación de productos higiénicos. Debido a estas características, este tipo de almidones eterificados podrían ser usados como aditivos de control de filtrado en lodos de perforación.

## **1.2 Planteamiento del problema**

El Ecuador tiene abundantes recursos naturales ricos en almidón que se pueden utilizar como sustitutos de aditivos en lodos de perforación, entre ellos se encuentra el almidón de papa china (*Colocasia Esculenta*), oca (*Oxalis tuberosa*) y mashua (*Tropaeolum tuberosum*). El almidón presente en la papa china se encuentra en un rango del 30 al 85% en base seca, mientras que la oca contiene entre 28 y 45 % y la mashua entre 20 y 79% (Barrera, Tapia, & Monteros, 2004), (Rosales, 2016).

En los últimos años la oca y mashua se han visto relegadas a pequeñas parcelas debido a la limitada demanda y un período prolongado de precios bajos. Por otro lado, la producción de papa china es destinada en su mayoría a la exportación debido a la baja demanda del mercado nacional. Para que este tubérculo sea llevado a diferentes continentes debe cumplir con características puntuales como: gran tamaño y buena apariencia física, es decir, sin defectos superficiales que afecten al aspecto y calidad del producto. Aquellos tubérculos que no cumplen con dichas características se convierten en un residuo sin valor. Perjudicando a la economía del agricultor (Barrera et al., 2004).

El fluido utilizado en las operaciones de perforación es una mezcla de agua o aceite con determinado porcentaje de sólidos, entre ellos polímeros. Se caracteriza por ser inerte a las contaminaciones de sales solubles o minerales, estable a altas temperaturas, no es tóxico, corrosivo ni inflamable, además está exento a cualquier tipo de degradación lo que genera un problema ambiental (Ariza et al., 2013).

Por consiguiente, es necesario buscar una alternativa para que los fluidos de perforación desechados sean más amigables con el medio ambiente sin perder su efectividad a la hora de perforar un pozo. De esta manera se propone la búsqueda de nuevas fuentes para obtener polímeros biodegradables como el almidón y se pretende contribuir a la valoración de los productos andinos, generando fuentes de ingreso para los agricultores que cultivan los tubérculos que contienen dicho polímero.

### **1.3 Justificación e importancia**

El fenómeno conocido como pérdida de filtrado es consecuencia del contacto entre la fase líquida del fluido de perforación y la formación porosa del pozo. En consecuencia, algunos autores proponen diversos aditivos y materiales para mitigar los problemas de pérdida de filtrado como: lignitos, materiales asfálticos, carbonato de calcio, y polímeros como el almidón, que forma partículas coloidales en suspensión, capaces de deformarse para bloquear los poros de la torta de filtro (Betancur, Alzate, & Cortés, 2014; Dias et al., 2015).

A pesar de las ventajas mencionadas, el almidón es incompatible con algunos solventes, lo que reduce su utilidad en aplicaciones industriales. Una alternativa para solucionar este problema, es la modificación del almidón mediante procesos químicos o físicos. De esta manera el almidón mejora sus propiedades funcionales y permite aumentar su utilidad en diferentes áreas (Pineda, Coral, Ramos, Rosales, & Rodríguez, 2011).

La modificación química del almidón está dirigida a cambiar las características funcionales como capacidad de retención y solubilidad en agua, aumento de viscosidad en un fluido, entre otras. Mientras que, la modificación física se realiza con el fin de cambiar la estructura granular, el tamaño físico o incrementar la solubilidad del almidón en agua fría (Arenas & Pedraza, 2017).

Actualmente, se busca la formulación de lodos de perforación bajo las premisas de disminuir costos y preservar el medio ambiente (Ariza & Fajardo, 2011). Por tanto, es importante implementar productos naturales para sustituir los existentes, mantener y optimizar las propiedades reológicas del lodo, que sean asequibles, amigables con el ambiente y que disminuyan los costos, lo que es rentable para las empresas que invierten en fluidos de perforación de pozos (Ariza et al., 2013).

De tal modo, la importancia en la propuesta de extraer almidón de recursos naturales producidos en Ecuador como son la papa china, mashua y oca, para ser usado como polímero que controle la pérdida de filtrado en los fluidos de perforación, radica en la posibilidad de incrementar el cultivo de dichos tubérculos y se agregaría valor a los mismos, beneficiando a los agricultores que los cultivan.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo General**

- Modificar el almidón obtenido de tubérculos no convencionales para su uso como agente controlador de filtrado en fluidos de perforación de pozos.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

- Extraer almidón de tres tubérculos: papa china (*Colocasia esculenta*), oca (*Oxalys tuberosa*) y mashua (*Tropaeolum tuberosum*).
- Modificar el almidón de forma química para obtener un almidón soluble en agua.
- Caracterizar el almidón nativo y modificado mediante análisis por espectroscopia infrarrojo (FTIR).

- Evaluar la funcionalidad del almidón como aditivo controlador de filtrado en fluidos de perforación base agua siguiendo la norma *API Specification 13A: Specification for drilling fluids materials*.
- Comparar la cantidad de filtrado obtenido del almidón nativo y modificado con almidón comercial modificado.

## **1.5 Variables dependientes e independientes**

### **1.5.1 Variables dependientes**

- Cantidad de filtrado obtenido de un fluido de perforación.

### **1.5.2 Variables independientes**

- Variación de materia prima: tipo de tubérculo.
- Variación en el tipo de modificación química: Entrecruzamiento, carboximetilación y una combinación de ambas modificaciones.

## **1.6 Hipótesis**

- ¿El almidón modificado obtenido de tres tubérculos no convencionales, funcionará como agente controlador de filtrado en fluidos de perforación de pozos de acuerdo a la norma *API Specification 13A: Specification for Drilling Fluids*?

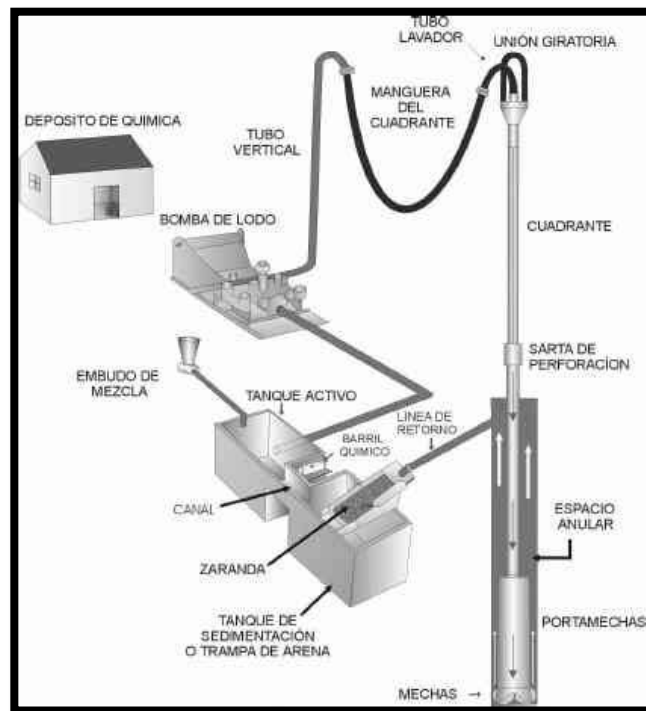


## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

#### 2.1 Fluidos de perforación

Los fluidos o lodos de perforación (llamados así por su apariencia) son líquidos circundantes necesarios en la perforación de pozos petroleros que trabaja conjuntamente con máquinas perforadoras de empuje, circula por la tubería de perforación alrededor de la broca y sube por el pozo mientras se realiza la perforación (Borchardt, 1989). Están conformados por una mezcla de un solvente con aditivos y productos. Esta mezcla permite al fluido cumplir con funciones específicas de acuerdo a lo requerido por la formación a perforar (Moreno Franco, 2010).



*Figura 1.* Ciclo del fluido de perforación.

Fuente: (Hawker, Vogt, & Allan, 2001)

En la *Figura 1* se puede apreciar el ciclo que cumple el fluido de perforación, inicia en el tanque de mezclado donde se colocan todos los aditivos que conformarán el lodo de perforación, luego el lodo es llevado a la sarta de perforación con el uso de diferentes bombas hasta llegar a la broca, inmediatamente empieza a ascender por el espacio anular que se crea entre las paredes del pozo y la sarta de perforación, transportando desde el fondo hacia la superficie los cortes suspendidos en el lodo. A continuación el lodo pasa por una zaranda donde los cortes más voluminosos son separados del fluido y se realiza el reacondicionamiento del mismo mediante centrifugación o trampas de arena para volver al tanque de mezclado donde el lodo es nuevamente recirculado.

## **2.2 Funciones del fluido de perforación**

Un fluido de perforación tiene el propósito de enfriar y lubricar la broca, suspender los cortes de formación y llevarlos a la superficie, controlar la presión de la formación reduciendo la presión que sube por el pozo (Borchardt, 1989), impedir la pérdida de fluido hacia las rocas permeables perforadas formando un revoque de baja permeabilidad y mantener estables las secciones no soportadas del pozo (Fernandez, 2003).

## **2.3 Composición y clasificación de los fluidos de perforación**

Están compuestos por tres partes principales que interactúan entre sí: parte líquida, parte sólida (compuesta por material insoluble que le brinda peso por ser de alta viscosidad y material soluble que le da características tixotrópicas) y material químico adicional que permite controlar las características deseadas. Los fluidos usados en la perforación son lodos a base de: agua, aceite, derivados del petróleo o emulsiones (Moreno Franco, 2010).

### **2.3.1 Lodos a base de agua**

Este tipo de lodo contiene agua como su principal componente, donde se suspenden sólidos reactivos e inertes. Están formulados usualmente con agua dulce por su bajo costo y abundancia. Sin embargo, hay una gran cantidad de lodos tipo sal formulados al usar salmueras naturales o comerciales, o agua de mar (Caenn & Chillingar, 1996). Esta última suele ser usada en perforación marina debido a que es asequible en el lugar.

### **2.3.2 Lodos a base de aceite**

Su principal componente es una fase continua de aceite, donde se suspenden arcillas y otros sólidos. Los lodos a base de aceite son usados para operaciones a altas temperaturas y en formaciones altamente sensibles al agua (Borchardt, 1989).

### **2.3.3 Lodos a base de derivados de petróleo**

Este tipo de lodos son usados en general para el reacondicionamiento de pozos, donde la fase continua puede ser crudo liviano o en su mayoría diésel. En estos fluidos es necesario agregar asfalto para mantener en suspensión los sólidos que se añaden con el objetivo de obtener ciertas propiedades específicas (Moreno Franco, 2010).

### **2.3.4 Lodos a base de emulsiones**

Estos fluidos pueden contener hasta un 50% de agua en la fase interna (aceite) o un fluido a base de aceite que contiene poca agua, siendo estable a altas temperaturas. Es necesario tener cuidados ambientales a la hora de trabajar con este tipo de fluidos debido a su alto grado de contaminación ambiental (Borchardt, 1989).

## **2.4 Propiedades de los fluidos de perforación**

### **2.4.1 Densidad**

La densidad se define como el peso por unidad de volumen. Se expresa en libras por galón (lb / gal), libras por pie cúbico (lb / ft<sup>3</sup>), kilogramos por metro cúbico (Kg / m<sup>3</sup>), o en comparación con el peso de un volumen igual de agua, como gravedad específica (SG). La presión ejercida por una columna de lodo estática depende tanto de la densidad como de la profundidad; por lo tanto, es conveniente expresar la densidad en términos de libras por pulgada cuadrada por pie (psi / ft) o kilogramos por centímetro cuadrado por metro (kg / cm<sup>2</sup> / m). Es una de las propiedades más importantes de los fluidos de perforación porque controla la presión de formación y ayuda a que el hoyo mantenga su estabilidad. Esta propiedad influye directamente en la capacidad de arrastre de cortes hacia la superficie que varía debido a la cantidad de sólidos adheridos al fluido en el proceso de perforación. Para evitar la entrada de fluidos a la formación y obtener una torta de filtro delgada y de baja permeabilidad en las paredes del agujero, la presión de la columna de lodo debe superar la presión de poro (presión ejercida por los fluidos en los poros de la formación) por al menos 200 psi (Darley & Gray, 1988). Se utiliza una balanza de lodos, ya sea norma o presurizada, para medir esta propiedad.

### **2.4.2 Viscosidad**

La viscosidad se define como la resistencia del fluido al movimiento, en el caso de los fluidos de perforación, la viscosidad debe ser alta para poder arrastrar los cortes hasta la superficie y de esta manera obtener un pozo limpio (Hawker et al., 2001). Los fluidos con una viscosidad constante para todas las velocidades de corte se denominan fluidos newtonianos, mientras que en los fluidos no newtonianos el esfuerzo cortante no está relacionado linealmente con la velocidad

de corte, es decir la viscosidad varía con la velocidad de corte (Luckham & Rossi, 1999). La velocidad de corte expresa la intensidad de la acción de corte en la tubería, o el cambio de velocidad entre las capas de fluido a través de la ruta de flujo (Skalle, 2011).

### **2.4.3 Filtración**

Se define como el volumen del lodo de perforación que pasa a la formación a través de la torta de filtro formada. En la perforación de un pozo de petróleo intervienen dos tipos de filtración: la filtración estática, que tiene lugar cuando el lodo no circula y la torta de filtro crece sin perturbaciones, y la filtración dinámica, cuando circula el lodo y el crecimiento de la torta de filtro está limitado por la acción erosiva de la corriente de lodo. Las tasas de filtración dinámica son mucho más altas que las tasas estáticas, y la mayoría de las formaciones subterráneas que invaden el filtrado lo hacen bajo condiciones dinámicas. El control de la cantidad de filtración se realiza con el objetivo de minimizar el daño que se puede ocasionar a la zona de producción. Las propiedades de filtración de los fluidos de perforación generalmente se evalúan mediante la prueba de pérdida de filtro API, en la *Figura 2* se observa el equipo que se utiliza para realizar esta prueba (Darley & Gray, 1988). Además, para controlar este fenómeno se añade al fluido de perforación aditivos reductores de filtrado y sólidos arcillosos que forman revoques (torta de filtrado).



*Figura 2.* Celdas de filtración API

### **2.5 Polímeros naturales en fluidos de perforación como controladores de filtrado**

La década de 1990 ha visto un resurgimiento del interés en nuevos productos químicos y polímeros naturales para fluidos de perforación. Gran parte del resurgimiento se debe al impulso de las regulaciones ambientales dirigidas a restringir los materiales tóxicos y no biodegradables (Caenn & Chillingar, 1996). La elección de polímeros con aplicaciones en la industria petrolera dependen de las características estructurales y conformacionales y de la masa molar de estas sustancias, lo que permite la asociación de propiedades con otros aditivos (Waldmann, Martins, Aragão, & Lomba, 2004).

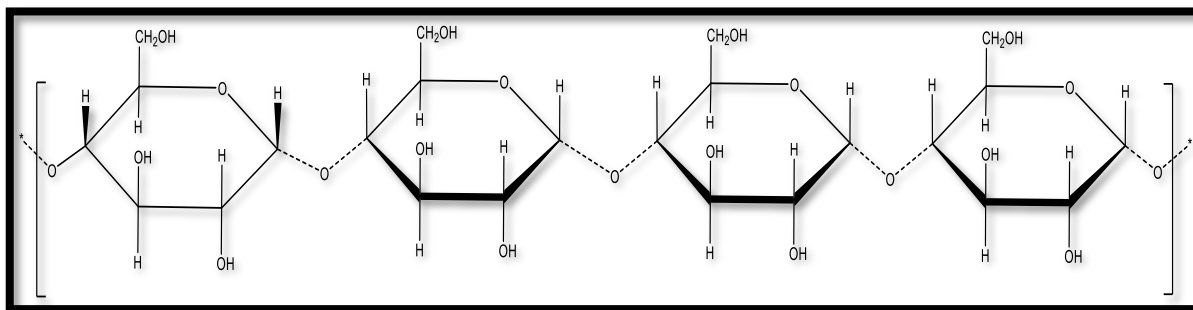
Se pueden agregar polímeros a los fluidos de perforación como aditivos insolubles o parcialmente solubles en agua, que cumplan con la reducción de pérdida de fluido desde el pozo a

la formación. Los aditivos para el control de filtrado incluyen bentonita y otras arcillas, almidón de varias fuentes, cascara de nuez trituradas, lignito tratado con cáustico o aminas, resinas de varios tipos, gilsonita y partículas cuidadosamente dimensionadas de borato de calcio y borato de sodio (Borchardt, 1989).

El almidón de maíz, el aditivo más utilizado, fue el primer polímero usado en un lodo de perforación de bentonita para controlar las características de filtración (Harry, Oduola, Ademiluyi, & Joel, 2017). Este polímero forma partículas coloidales en suspensión que pueden deformarse para bloquear los poros de la torta del filtro (Dias et al., 2015). Dentro de los aditivos solubles en agua que actúan como controladores de filtrado están: hidroxietilcelulosa de bajo peso molecular (HEC), carboximetilcelulosa (CMC), acrilato de sodio y carboximetilhidroxietilcelulosa (CMHEC) (Borchardt, 1989).

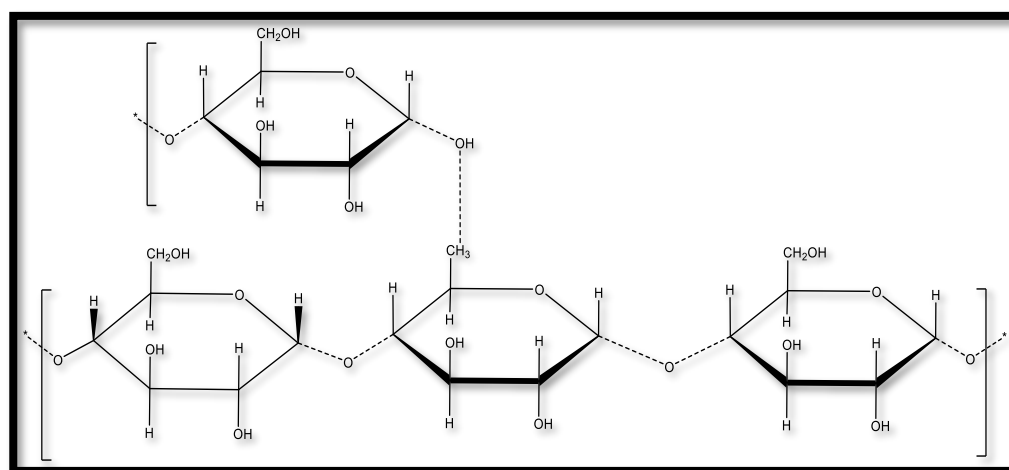
## **2.6 Almidón**

El almidón es uno de los ingredientes alimenticios más importantes pero flexibles, que posee atributos para innumerables aplicaciones industriales. Se distribuye ampliamente en forma de pequeños gránulos como el principal carbohidrato de reserva en tallos, raíces, granos y frutos de todas las formas de plantas de hojas verdes (Tharanathan, 2005). Es el segundo polímero de mayor presencia en la naturaleza después de la celulosa, considerado como una sustancia glucídica por su capacidad para almacenar grandes cantidades de D-glucosa, sintetizada por vegetales a partir de energía solar, sin romper el balance de agua en sus tejidos (Barrera et al., 2004).



**Figura 3.** Molécula de amilosa.

Está compuesto principalmente de dos polisacáridos, amilosa (*Figura 3*) y amilopectina (*Figura 4*) (Jane et al., 1999). La amilosa es definida como una molécula lineal de unidades de glucosa unidas por enlaces  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4). Mientras que la amilopectina es el componente altamente ramificado del almidón: contienen enlaces glucosídicos  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) con 5-6% de enlaces  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6) en los puntos de ramificación (Bulón, Colonna, Planchot, & Ball, 1998).



**Figura 4.** Molécula de amilopectina.



## 2.7 Fuentes de almidón

Existe una variedad de almidones debido a su constitución química, características físicas, tamaño de los gránulos y apariencia microscópica (Barrera et al., 2004). Los granos de cereales como: el maíz, el trigo, el sorgo y los tubérculos y las raíces como: la papa, la tapioca, el arrurruz, etc., son algunas de las fuentes comerciales de almidón para la explotación industrial (Tharanathan, 2005). Existen otras raíces y tubérculos andinos con contenido de almidón tales como la oca, melloco, jícama, mashua, zanahoria blanca, miso, achira, papa china que no tienen una alta demanda en el uso y consumo debido al desconocimiento sobre sus características físicas, nutricionales y funcionales (Barrera et al., 2004).

## 2.8 Gránulo de almidón

Los gránulos de almidón se presentan en todas las formas y tamaños (esferas, elipsoides, polígonos, plaquetas, túbulos irregulares) que varían con la fuente botánica del almidón al igual que sus dimensiones, que están en un intervalo de 0.1 a 200  $\mu\text{m}$ . Las diferencias en la morfología de gránulos externos son generalmente suficientes para proporcionar una caracterización inequívoca de la fuente botánica mediante microscopía óptica (Pérez, Baldwin, & Gallant, 2009).

## 2.9 Mashua

La mashua (*tropaeolum toberosa*) es una especie perenne cultivada en Colombia, Ecuador, Perú y Bolivia que pertenece a la familia de las Tropeoláceas. Tiene la capacidad de crecer en suelos pobres y temperaturas bajas, en lugares con elevaciones entre 1500 y 4200 m.s.n.m, siendo resistente a varias plagas, entre ellas los nematodos (Grau, Ortega Dueñas, Nieto Cabrera, & Hermann, 2003).

Este tubérculo se siembra por campesinos e indígenas procedentes de los Andes en pequeñas parcelas y forman parte de la dieta diaria de los mismos. Se le atribuye a la mashua propiedades fungicidas, bactericidas, insecticidas y nematicidas, por lo cual se cultiva intercalado con otros tubérculos como el melloco o la papa y no necesita el uso el uso de pesticidas y fertilizantes. Además se puede llegar a obtener alrededor de 750 quintales por hectárea de mashua sembrada (Suquilanda, 2009).

Sus tallos pueden trepar sobre cualquier soporte disponible alcanzando una altura de 2m o más. Los tubérculos como se muestran en la *Figura 5* miden de 5 a 15cm de largo y están cubierto por una epidermis con gruesas paredes exteriores, lo que le da un aspecto ceroso a la superficie. El contenido de almidón en este tubérculo es del 46,92 % en base seca, sin embargo el rendimiento obtenido después de la extracción es del 4,6 % (Barrera et al., 2004).



*Figura 5.* Mashua (*tropaleoum toberosa*).

## 2.10 Oca

La oca (*Oxalis tuberosa*) es un tubérculo andino perteneciente a las plantas herbáceas perennes, que crece en áreas con elevaciones entre 2800 y 4000 m, tolerante a temperaturas tan bajas como 5 °C y en suelos con un pH de 5.3 a 7.8 (T. Flores, Alape-Girón, Flores-Díaz, & Flores, 2002). Puede llegar a medir de 20-30 cm de altura, sus tallos son cilíndricos que varían en color de verde a rojo, y los tubérculos varían de cilíndricos a ovoides, con un promedio de 7 a 11 cm de longitud, en donde la acumulación de almidón aparece en el periodo de invierno. La textura de la piel del tubérculo varía de lisa a rugosa, y los colores son blanco, amarillo, rosa, rojo, morado o negro (H. E. Flores, Walker, Guimarães, Bais, & Vivanco, 2003).

Se cultiva en mayor abundancia en las tierras altas de Ecuador, en provincias como: Cotopaxi, Tungurahua, Imbabura y Chimborazo. También es cultivada en países como: Perú, Bolivia, Chile, Argentina, Colombia y Venezuela. Además se ha comercializado en Nueva Zelanda, Australia, México, Francia y Gran Bretaña, ya sea como alimento básico o como planta ornamental de jardín doméstico (H. E. Flores et al., 2003).

El contenido de almidón es de 42,17% en base seca sin embargo el rendimiento obtenido después de la extracción del almidón es alrededor del 14% y el tamaño del gránulo de almidón varía entre 22 y 55  $\mu\text{m}$  (Barrera et al., 2004).



**Figura 6.** Oca (*Oxalis tuberosa*).

### **2.11 Papa China**

La papa china (*Colocasia esculenta*) es un tubérculo alimenticio perteneciente a la familia de las Aráceas. Se cultiva en regiones tropicales y subtropicales y se adapta principalmente a ambientes húmedos con temperaturas de 21 a 27°C y pH de 5.5 a 6.5 (Lim T. K., 2015). Posee almidón en un rango de 30 a 85% en base seca, proteínas de 1.4 a 7%, fibra de 0.6 a 0.8%, Vitamina A, C, calcio y fósforo (Rodríguez et al., 2011). Cultivado en el Ecuador en provincias como Santo Domingo de los Tsáchilas, Guayas, El Oro, Pastaza y Los Ríos. Sin embargo, esta planta es originaria del sureste de Asia, que llegó hasta las Islas Canarias, para después introducirse en el continente americano (A. Torres, Durán, & Montero, 2013).

Es una planta herbácea y perenne de 50-150 cm de altura, posee un tallo subterráneo llamado cormo, los cuales varían mucho en tamaño y son redondos, alargados o cilíndricos, de hasta 35 cm de largo y 15 cm de ancho. El cormo consiste en la piel, la corteza y el núcleo; la piel es áspera y fibrosa. La corteza y el núcleo pueden ser blancos, amarillos claros, amarillos oscuros, anaranjados, rosados y morados (Lim T. K., 2015).

Los gránulos de almidón de la papa china son los más pequeños observados en el reino vegetal, tienen un tamaño entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ , lo que les hace útiles en diversas aplicaciones como relleno en plásticos biodegradables o en la formulación de aerosoles (Moorthy, 2002) .



*Figura 7. Papa china (Colocasia Esculenta).*

### **2.12 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es utilizada como una herramienta para la identificación de grupos funcionales específicos ya que esta técnica se basa en la emisión o absorción de energía originada por la rotación o vibración de las moléculas a cierta longitud de onda al estar expuestas a radiación electromagnética (Warren, Gidley, & Flanagan, 2016). Para que dicha vibración se produzca es necesario la presencia de momentos dipolares cuando el haz de energía infrarroja incida en la molécula, de manera que existirá absorción de energía infrarroja cuando el momento dipolar no sea nulo.

Conjuntamente radiación tiene la facilidad de propagarse a través del vacío en comparación con los fenómenos ondulatorios como el sonido. Dicha propagación puede disminuir debido a la

interacción entre los electrones enlazantes del material estudia con el campo electromagnético proveniente de la radiación. Existen varios tipos de vibraciones como vibraciones de tensión o estiramiento y flexión o bandeo.

Además se ha utilizado como herramienta cuantitativa en algunos polisacáridos nativos, como la pectina y en algunos carbohidratos modificados, incluido el almidón y la celulosa. Sin embargo, la espectroscopia IR se utiliza en su mayoría para la identificación de grupos funcionales específicos (Yuen, Choi, Phillips, & Ma, 2009).

## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA**

#### **3.1 Equipos, materiales y reactivos**

El presente trabajo de investigación fue realizado en los laboratorios de Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE extensión Latacunga, así como también en el laboratorio de fluidos de perforación de la línea de Baroid en la empresa Halliburton base El Coca. Todos los reactivos utilizados en esta investigación son de grado analítico. A continuación se presenta la lista de equipos, materiales y reactivos empleados en este trabajo de titulación.

##### **3.1.1 Equipos**

- Balanza analítica digital BOECO BPS 51 PLUS
- Plancha de calentamiento Boeco MSH-420
- Balanza micro analítica BOECO BBY 21
- Agitador de hélice mecánico BOECO OSD-20.
- Estufa de cultivo ESCO ISOTHERM OEA.
- Agitador Hamilton Beach Model HB 936.
- Calorímetro diferencial de barrido – METTLER TOLEDO – Modelo DSC 1 STAR<sup>e</sup> system.
- Analizador termogravimétrico – Perkin Elmer – Modelo Pyris 1 TGA.
- Espectrómetro infrarrojo FT-IR – Perkin Elmer – Spectrum Two.
- Analizador de tamaño de partícula por difracción láser MALVERN 2000MU.
- Filtro Prensa API

- Viscosímetro Fann VG35.
- Termo copa Fann 50341.

### **3.1.2 Materiales**

- Embudos de decantación de 500ml y 1000ml.
- Tamiz de tela de 75 micras.
- Licuadora.
- Bandejas de acero inoxidable.
- Mortero y pistilo
- Tamiz mesh 60.
- Vasos de precipitación.
- Espátula.
- Agitador magnético.
- Fundas con sellado hermético.
- Termómetro.
- Cronómetros.
- Probetas graduadas de 10 y 25 ml.

### **3.1.3 Reactivos**

- Hidróxido de sodio - CAS-No: 1310-73-2.
- Tripolifosfato de sodio - CAS-No: 7758-29-4.
- Metanol - CAS-No: 67-56-1.
- Ácido monocloroacético - CAS-No: 79-11-8.



- Agua destilada.
- Cloruro de sodio - CAS-No: 7647-14-5.
- Bicarbonato de sodio - CAS-No: 144-55-8.
- Arcilla de evaluación estándar API.
- Almidón de maíz comercial.

### **3.2 Recolección de materia prima.**

La oca y mashua al ser cultivos que crecen en la región andina, fueron adquiridos en el mercado de la ciudad de Latacunga ubicado en la provincia de Cotopaxi, mientras que la papa china al ser un tubérculo que crece en climas cálidos, fue obtenido en el mercado “Centro Agrícola” de la ciudad del Puyo.

### **3.3 Extracción de almidón de mashua, oca y papa china**

Para extraer almidón de las tres fuentes planteadas se utilizó la metodología propuesta por (Valcárcel-Yamani, Rondán-Sanabria, & Finardi-Filho, 2013) con algunas modificaciones. Los tubérculos fueron lavados de forma manual con agua potable para la eliminación de tierra presente en la materia prima. Se retiró la cascara del tubérculo con un cuchillo (para la mashua y oca este paso no fue necesario) y se cortaron en pequeños trozos como se indica en la *Figura 8*.



**Figura 8.** Mashua, Oca y Papa china después del lavado y pelado.

A continuación se pesó la materia prima para determinar el peso de los tubérculos sin cascara y más adelante determinar el porcentaje de recuperación del almidón. Posteriormente los tubérculos fueron reducidos de tamaño en una licuadora con agua destilada en una relación (1:2) con el fin de liberar los gránulos de almidón. El homogenizado se filtró mediante una malla de tela y el residuo fue lavado tres veces más, con agua destilada, para asegurar un mayor porcentaje de extracción de almidón. La pulpa que se genera en este proceso es desechada.

El siguiente paso es la sedimentación (Ji, Seetharaman, & White, 2004) que se realizó en lapsos de 3 horas, al cabo de los cuales se eliminó el sobrenadante y se lavó con agua destilada para remover y diluir el almidón, se dejó sedimentar nuevamente y se repitió este paso dos veces más para luego dejarlo en reposo toda la noche. Más adelante, se eliminó el sobrenadante y se llevó a la estufa a 40 °C durante 12h. Pasado dicho tiempo, se molió y tamizó con una malla 60 mesh para conseguir un homogenizado. Por último, la muestra resultante se pesó para calcular el porcentaje de recuperación y se guardó en una bolsa de polietileno para su posterior uso.



*Figura 9.* Sedimentación almidón de mashua.

### **3.4 Modificaciones químicas del almidón**

#### **3.4.1 Entrecruzamiento**

Para esta modificación química, que consiste en el entrecruzamiento del almidón con tripolifosfato de sodio, se utilizó la metodología propuesta por (Ramos, Santamaría Osorio, Mendoza Leiva, Uribe, & Polanco, 2013). Se preparó una solución que contiene 12.6 g de tripolifosfato de sodio en 100ml de agua destilada y se agregó 100 g de almidón para crear una suspensión. Se dejó reaccionar por 50 minutos en agitación constante con un pH de 10.5 como se indica en la *Figura 10*. Después de transcurrir dicho tiempo, el almidón modificado se filtró al vacío y se secó en una estufa a 45 °C por 24 horas. El producto final se molió y tamizó.



*Figura 10.* Entrecruzamiento almidón oca.

### **3.4.2 Carboximetilación**

Para esta modificación química, que se basa en una síntesis de Williamson, se utilizó la metodología propuesta por (Zhou, Yang, Qian, & Qu, 2010). Se disolvió hidróxido de sodio en metanol para obtener metóxido de sodio, luego se creó una suspensión entre el metóxido y 100g de almidón, se agitó durante 20 minutos como se indica en la *Figura 11* y se agregó ácido monocloroacético en una relación molar ácido monocloroacético/almidón = 1. Se dejó reaccionar durante 2 horas a 50 °C con agitación constante. Transcurrido dicho tiempo, el almidón modificado se purificó por filtración y lavado con metanol. Por último, se dejó secar en una estufa a 40°C por 4 horas. Se molió, tamizó y almacenó el almidón modificado.



*Figura 11.* Carboximetilación almidón mashua.

### **3.4.3 Doble modificación**

Se realizó una doble modificación utilizando las anteriores metodologías propuestas. Primero se realizó el entrecruzamiento con tripolifosfato de sodio a 100g de almidón, una vez obtenido el almidón modificado, se realizó una carboximetilación con las mismas condiciones planteadas anteriormente.



*Figura 12.* Doble modificación almidón de papa china.

### 3.5 Diseño Experimental

Se utilizó un diseño factorial constituido por dos factores, el factor A es el tipo de tubérculo de donde se extrajo el almidón y consta de tres niveles: mashua, oca y papa china; mientras que el factor B es el tipo de modificación que consta de cuatro niveles: entrecruzamiento, carboximetilación, doble modificación y sin modificación como se indica en la Tabla 1. De este diseño se obtuvo un total de 12 tratamientos con los que se determinó cuál de estos almidones proporcionó una menor cantidad de filtrado en un fluido de perforación base agua.

La variable de respuesta es la cantidad de filtrado de acuerdo a la norma *API Specification 13A: Specification for Drilling Fluids Materials*. Se realizó dos réplicas a cada tratamiento para la validación de los datos obtenidos. La tabla n explica gráficamente el diseño factorial realizado.

**Tabla 1.**  
*Diseño factorial multinivel*

		<b>FACTOR A (Tipo de tubérculo para la extracción de almidón)</b>		
		(-1) Mashua	(0) Oca	(1) Papa china
<b>FACTOR B</b> (Tipo de modificación)	(-1) Sin modificación	-1:-1	-1:0	-1:1
	(-0,333) Entrecruzamiento	-0,333:-1	-0,333:0	-0,333:1
	(0,333) Doble modificación	0,333:-1	0,333:0	0,333:1
	(1) Carboximetilación	1:-1	1:0	1:1

### 3.6 Filtración API

Se realizó la prueba de filtración API basado en la norma *API Specification 13A: Specification for Drilling Fluids Materials* (American Petroleum Institute, 2010).

#### 3.6.1 Preparación del fluido de perforación base agua con solución salina a 40g/L

Se preparó una solución de 40g/L de agua salada, agregando 40g de cloruro de sodio a un matraz volumétrico de 1000ml y diluyendo con agua destilada a la marcar inscrita en el matraz. Después, se preparó una suspensión de arcilla, agregando 350ml de la solución de 40g/L de agua salada a un recipiente, seguidamente de 1g de bicarbonato de sodio para ser agitado durante 1 minuto con ayuda de un mixer. Luego, se agregó lentamente 35g de una base de arcilla API (Aquagel) y se agitó durante 20 minutos, procurando que toda la arcilla adherida a las paredes del recipiente se incorpore a la suspensión. Después, se agregó 3.5 g de almidón y se agitó durante 20 minutos más.

Se dejó envejecer la suspensión por 24 horas en un recipiente sellado a temperatura ambiente como se indica en la *Figura 13*.



**Figura 13.** Fluido de perforación formulado con carboximetil almidón de oca.

### **3.6.2 Medición del volumen de filtrado.**

Transcurridas las 24 horas de envejecimiento del fluido se realizó la medición del volumen de filtrado. Primero, se aseguró que cada parte de la celda del filtrado esté seca y que ninguna de las juntas esté distorsionada o desgastada. Se vertió la suspensión en la celda de la prensa filtro hasta aproximadamente 13 mm de la parte superior de la celda y se completó el ensamblaje de la misma. Se colocó una probeta debajo del tubo de drenaje de la celda y se estableció un temporizador de 7.5 minutos y otro de 30 minutos. Se arrancaron ambos temporizadores al momento de ajustar la presión de la celda a 690 kPa (100 psi). La presión se suministró usando nitrógeno.

Transcurridos los 7.5 minutos del primer temporizador se retiró la probeta junto con cualquier líquido adherido al tubo de drenaje y se descartó el filtrado. Luego, se colocó una probeta seca de 10ml debajo del tubo de drenaje y se continuó recogiendo el filtrado hasta el final del segundo temporizador programado a los 30 min.





*Figura 14.* Equipo de filtración API.

### 3.6.3 Cálculo del volumen de filtrado de la solución salina de 40g/L

Se calculó el volumen de filtrado,  $V$ , en mililitros de la suspensión de arcilla como se indica en la ecuación 1.

$$V = 2V_C$$

**Ecuación 1.** Cálculo del volumen de filtrado.

Fuente: (American Petroleum Institute, 2010)

Donde  $V_C$  es el volumen de filtrado, expresado en mililitros, recolectado entre 7.5 min y 30 min.

### 3.7 Medición de reología a 600rpm del fluido con menor cantidad de filtración

Luego de seleccionar el almidón que desempeña la capacidad de retención de filtrado, se agitó la suspensión elaborada en 3.6.1 en un mixer durante 5 minutos. Inmediatamente, la suspensión se

colocó en la copa del viscosímetro para realizar una lectura del dial en el ajuste de velocidad del rotor de 600 rpm. Dicha lectura se registró a una temperatura de 77 °F (25 °C).

### **3.8 Caracterización del almidón**

#### **3.8.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros IR de los almidones nativos y modificados se obtuvieron en un Espectrómetro Infrarrojo de transformada de Fourier (Perkin Elmer – Spectrum Two) como se observa en la *Figura 15*.



*Figura 15.* Espectrómetro FTIR (Perkin Elmer – Spectrum Two).

Los espectros se registraron en un rango de longitud de onda de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . Se utilizó el software Spectrum para el procesamiento de los espectros obtenidos con reflexión total atenuada, línea base y normalización al 10%T.

### 3.8.2 Calorimetría diferencial de barrido

Este análisis se llevó a cabo por medio del calorímetro diferencial de barrido – METTLER TOLEDO – Modelo DSC 1 STAR<sup>®</sup> system como se muestra en la *Figura 16*. Inicialmente se prepararon muestras con un contenido de humedad del 80%, que fueron pesadas entre 20-30 mg en una balanza Semi micro analítica BOECO BBY 21 y colocadas en cápsulas de aluminio. Se utilizó una capsula vacía de aluminio como referencia. Las muestras se calentaron de 25 a 200 °C con una velocidad de 5 °C/min y se utilizó una atmosfera de nitrógeno con un flujo controlado de 50 mL/min.



*Figura 16.* Calorímetro diferencial de barrido.

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

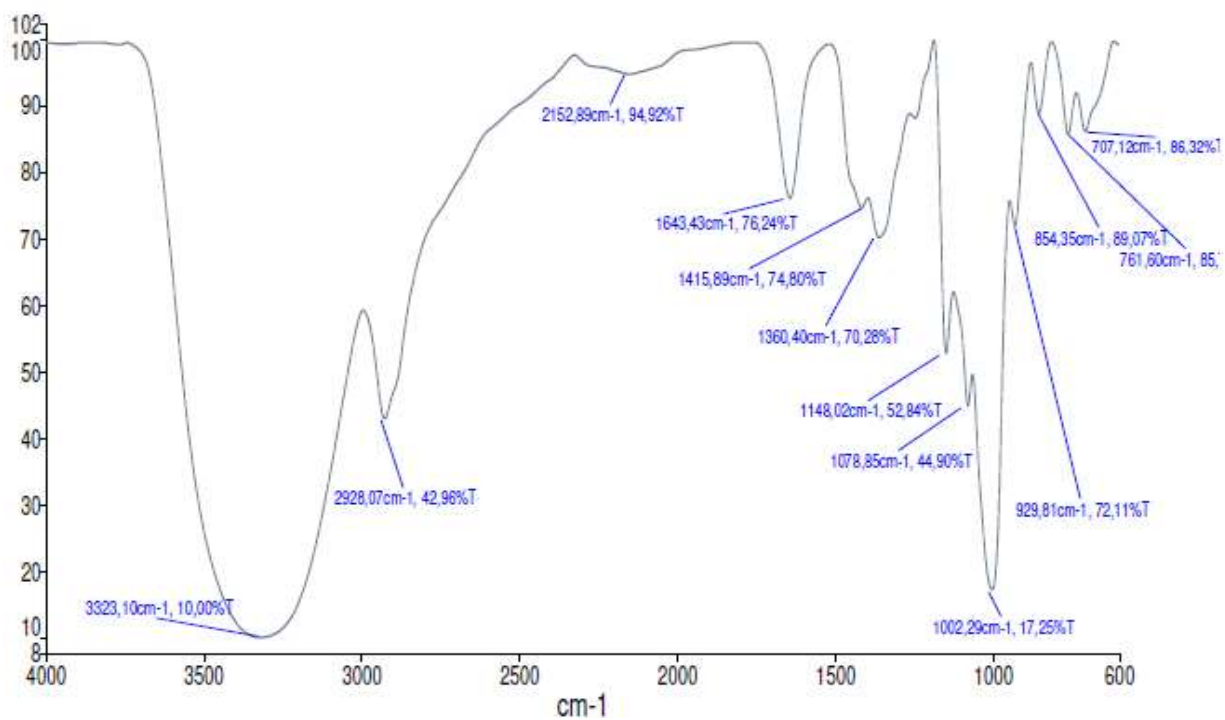
#### 4.1 Materia prima

##### 4.1.1 Caracterización del almidón de mashua, oca y papa china mediante espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier.

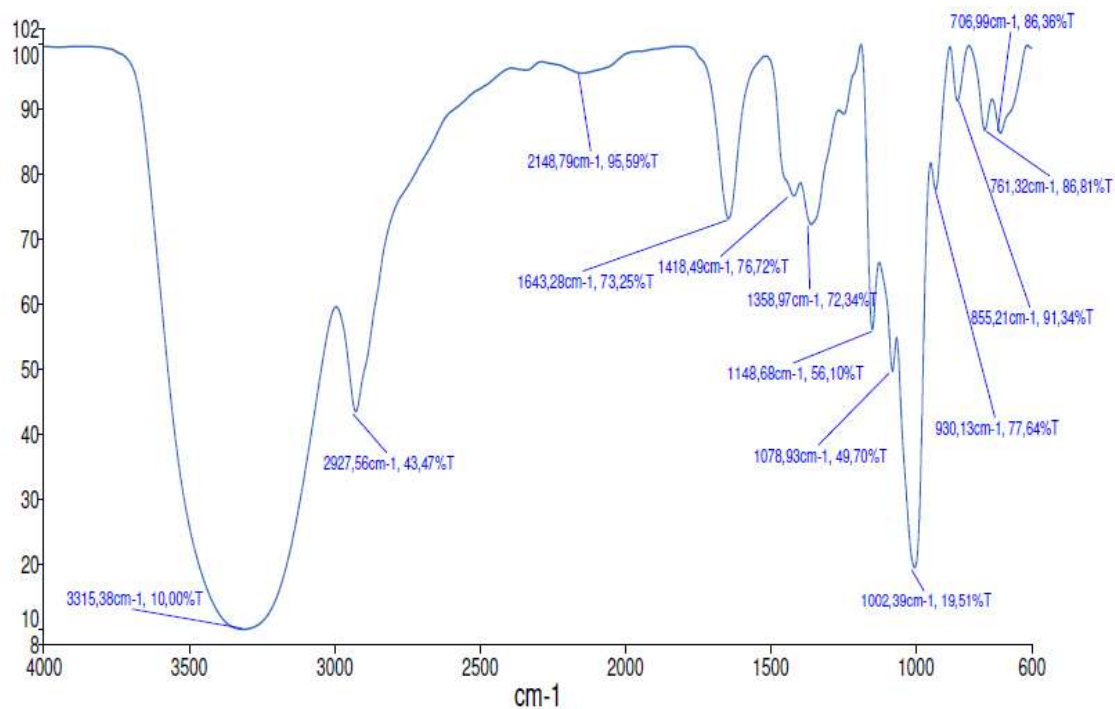
Las Figuras 17,18 y 19 representan los espectros obtenidos del almidón de mashua, oca y papa china respectivamente y en la Tabla 2 se observan las asignaciones para cada banda, donde se evidencia las siguientes señales características del almidón según (Hernández, Guillarte, & Ortiz del toro, 2015),(Warren et al., 2016), (M. Torres, Carmona, & Aguirre, 2015): las bandas entre  $3325-3310\text{cm}^{-1}$  de los tres tipos de almidón se debe a la vibración de los enlaces H-O de los grupos hidroxilos pertenecientes a las unidades de anhidroglucosa que constituyen las cadenas de amilopectina y amilosa. Las señales a números de onda entre  $2935-2925\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento del enlace C-H de los grupos metilos (Joshi et al., 2013), mientras que las señales de absorción entre  $2155-2145\text{ cm}^{-1}$  se asocian a la presencia de agua en la molécula de almidón. La señal a  $1644\text{ cm}^{-1}$  es denominada banda de deformación por agua enlazada (Muscat, Adhikari, Adhikari, & Chaudhary, 2012), también se puede observar bandas entre  $1420-1340\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a la deformación angular del enlace C-H y C-O-H. La señal observada a  $1148\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los estiramientos de enlaces C-O y C-C. Las señales entre  $1078\text{ y }1002\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento del enlace C-O del anillo de anhidroglucosa. Además las señales a números de onda entre  $930-705\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a las vibraciones de estiramiento del enlace (C-O-C) del anillo de anhidroglucosa.

**Tabla 2.**  
*Asignación de bandas para los almidones sin modificación.*

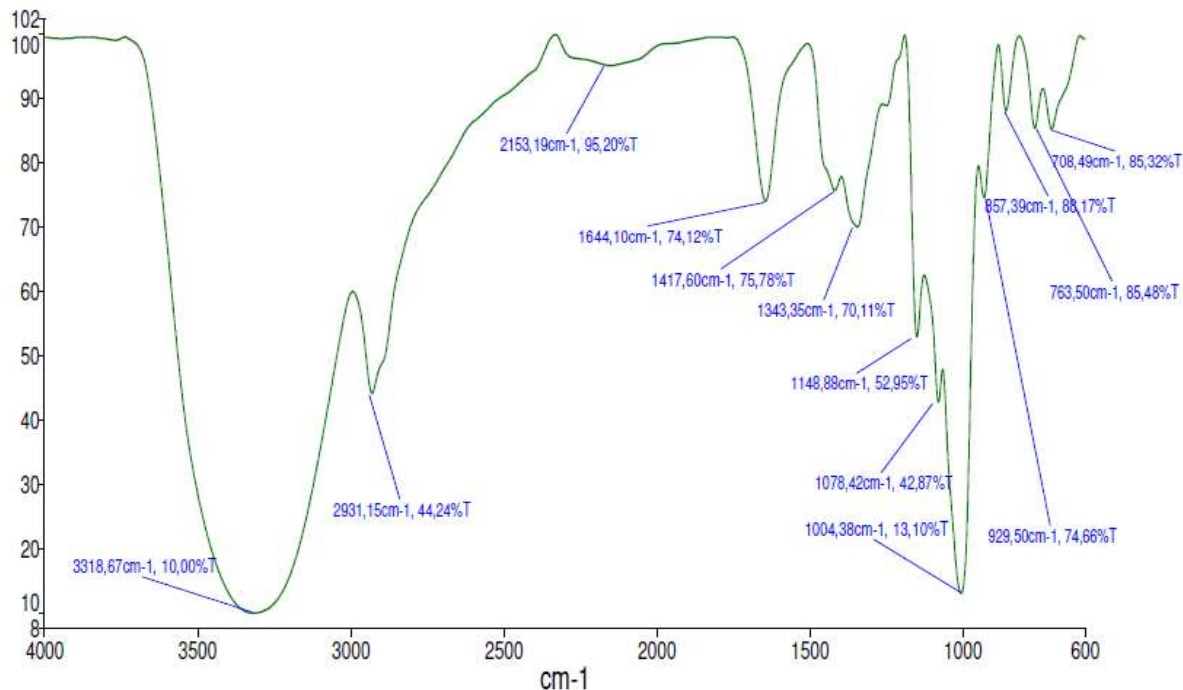
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			Asignación
Almidón de mashua	Almidón de oca	Almidón de papa china	
3323	3315	3318	Estiramiento de O-H
2928	2927	2931	Estiramiento de C-H de los grupos metilo
2152	2148	2153	Agua presente en la molécula
1643	1643	1644	Banda de deformación por agua enlazada
1415	1418	1417	Deformación angular del enlace C-H
1360	1358	1343	Deformación angular del enlace C-O-H
1148	1148	1148	Estiramiento del enlace C-O y C-C
1078	1078	1078	Estiramiento de C-O en el anillo de anhidroglucosa
1002	1002	1004	Estiramiento de C-O en el anillo de anhidroglucosa
929	930	929	Vibración enlace glucosídico C-O-C



**Figura 17.** Espectro FTIR del almidón de mashua sin modificación.



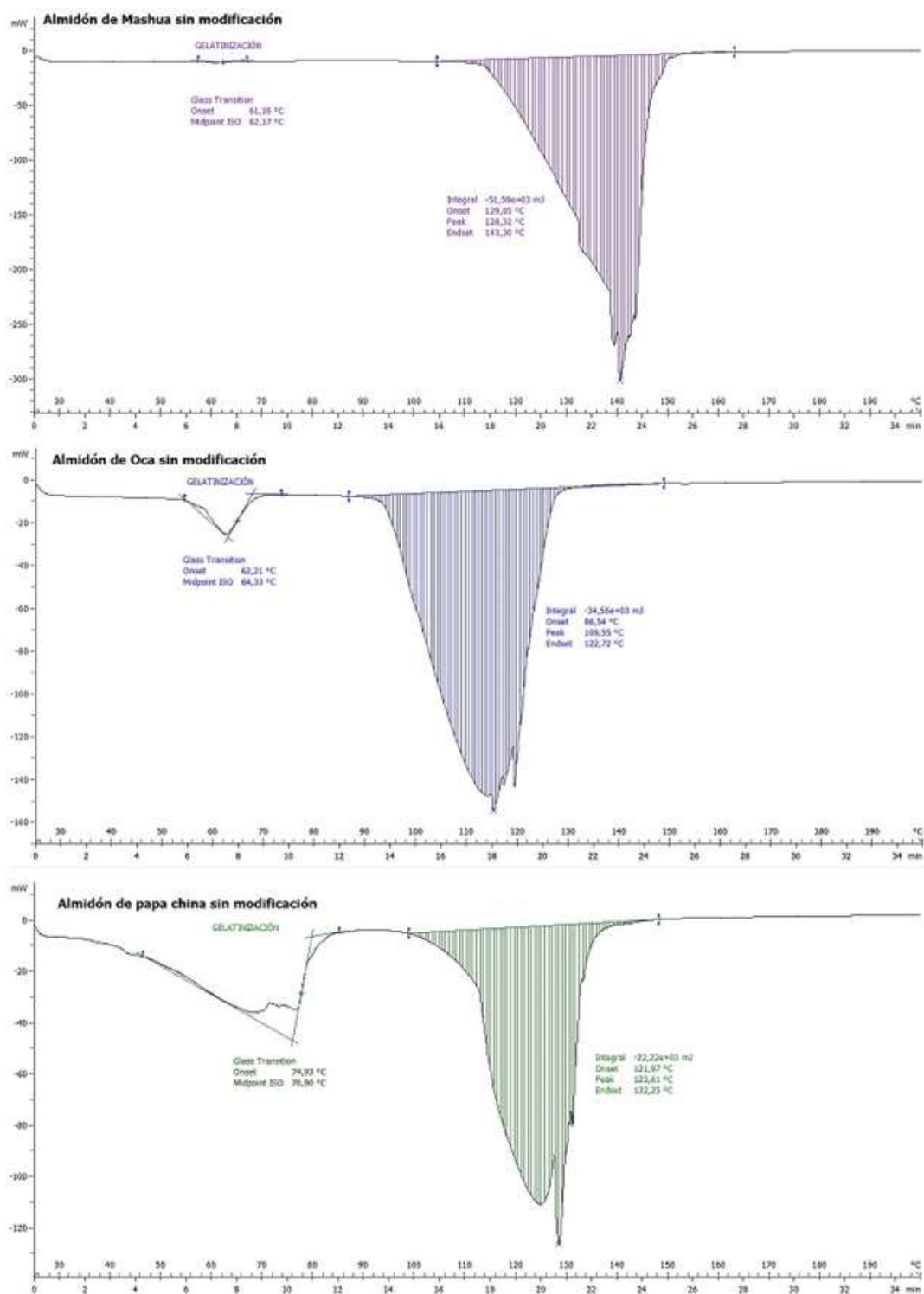
**Figura 18.** Espectro FTIR del almidón de oca sin modificación.



**Figura 19.** Espectro FTIR del almidón de mashua sin modificación.

#### 4.1.2 Caracterización del almidón de mashua, oca y papa china mediante calorimetría diferencial de barrido.

En la *Figura 20* se presenta los termogramas DSC del almidón de mashua, oca y papa china respectivamente, donde se evidencia dos transiciones de fase. La primera transición ocurre a 62,47 °C para la mashua; 64,33 °C para la oca y 76,90°C para la papa china, esto debido a la separación de las moléculas de amilosa del gránulo de almidón generando el proceso llamado gelatinización. A medida que aumenta la temperatura, empieza el colapso de los gránulos de almidón, hasta conseguir la solubilidad total de la parte amorfa que es la amilosa, mientras se mantiene en todo momento la parte cristalina en la solución acuosa (Rodríguez, San Martín, & González de la Cruz, 2001). El segundo pico endotérmico hace referencia al fenómeno de fusión de la parte cristalina del almidón (amilopectina) que empieza a 129,05 °C para la mashua, 86,54 °C para la oca y 121,97 °C para la papa china.



**Figura 20.** Termogramas DSC de mashua, oca y papa china sin modificación.



### 4.1.3 Rendimiento de la extracción de almidón

**Tabla 3.**

*Rendimiento del almidón*

<b>Tipo de tubérculo</b>	<b>Cantidad de Tubérculo (g)</b>	<b>Cantidad de almidón (g)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
<b>Mashua</b>	9066	406,32	4,48
<b>Oca</b>	3516	468,33	13,32
<b>Papa China</b>	2714	486,96	17,94

El porcentaje de rendimiento de almidón obtenido para la mashua y oca fue de 4,48% y 13,32% respectivamente, estos valores son similares a los reportados en (Barrera et al., 2004). Además, como se evidencia en la Tabla 2, el tubérculo que proporcionó mayor rendimiento al momento de extraer el almidón fue la papa china con 17,94 %.

## 4.2 Diseño experimental

### 4.2.1 Filtración API con almidones nativos y modificados

Para conocer que factor afecta al desempeño del almidón como controlador de filtrado, se estableció un diseño factorial multinivel con dos repeticiones, los datos obtenidos se muestra a continuación en la Tabla 4.

**Tabla 4.**  
*Datos recolectados para el diseño experimental.*

<b>Bloque</b>	<b>Tipo de tubérculo</b>	<b>Tipo de modificación</b>	<b>Cantidad de filtrado (ml)</b>
1	Papa china	Entrecruzamiento	41
1	Papa china	Sin modificación	48,6
1	Oca	Entrecruzamiento	40
1	Mashua	Carboximetilación	10,4
1	Mashua	Doble modificación	25
1	Mashua	Entrecruzamiento	39
1	Papa china	Carboximetilación	8,4
1	Mashua	Sin modificación	42,6
1	Oca	Sin modificación	39,6
1	Oca	Carboximetilación	10,4
1	Papa china	Doble modificación	18
1	Oca	Doble modificación	22,8
2	Oca	Carboximetilación	10,8
2	Papa china	Carboximetilación	8
2	Mashua	Sin modificación	42,3
2	Oca	Doble modificación	22
2	Papa china	Doble modificación	20
2	Papa china	Sin modificación	45,6
2	Mashua	Doble modificación	27

**CONTINÚA**



---

2	Mashua	Entrecruzamiento	39
2	Oca	Entrecruzamiento	39
2	Oca	Sin modificación	40,3
2	Papa china	Entrecruzamiento	41
2	Mashua	Carboximetilación	11,6
3	Mashua	Sin modificación	42,6
3	Mashua	Entrecruzamiento	39
3	Oca	Carboximetilación	10,4
3	Mashua	Carboximetilación	11,6
3	Oca	Entrecruzamiento	40
3	Papa china	Carboximetilación	8,4
3	Papa china	Sin modificación	46,6
3	Oca	Sin modificación	40,6
3	Mashua	Doble modificación	24
3	Oca	Doble modificación	22,4
3	Papa china	Entrecruzamiento	40
3	Papa china	Doble modificación	20

---

**Tabla 5.**  
*Análisis de varianza Anova para la filtración API.*

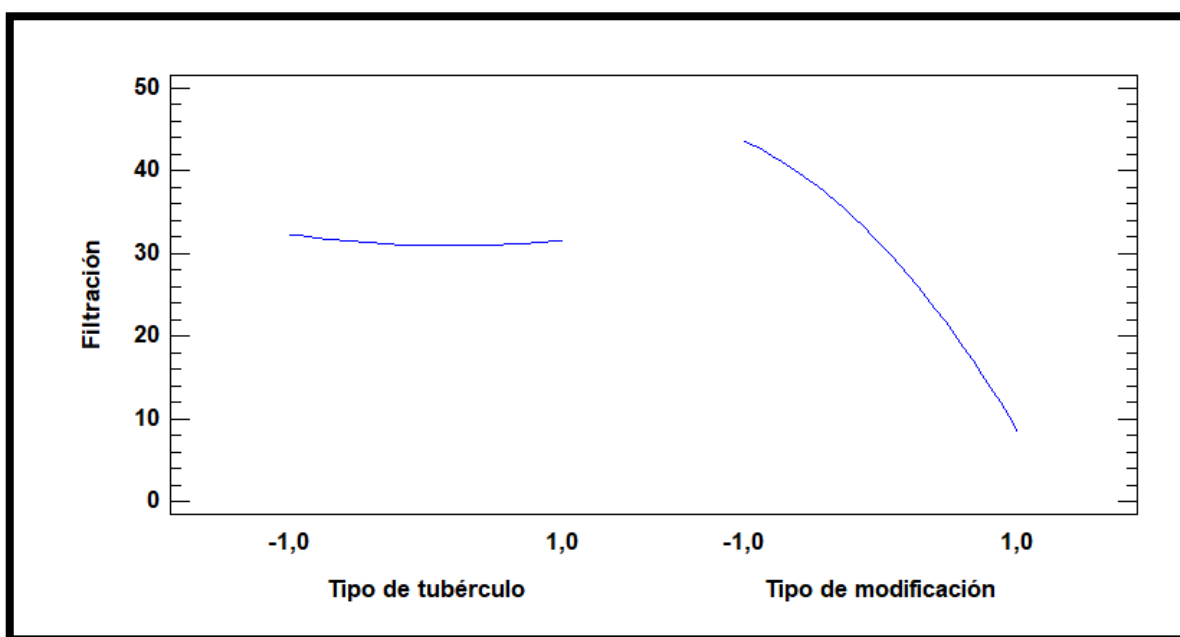
<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Gl</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
<b>A: Tipo de tubérculo</b>	3,01042	1	3,01042	0,34	0,5625
<b>B:T Tipo de modificación</b>	6162,39	1	6162,39	703,16	0,0000
<b>AA</b>	7,41125	1	7,41125	0,85	0,3656
<b>AB</b>	66,4541	1	66,4541	7,58	0,0102
<b>BB</b>	179,56	1	179,56	20,49	0,0000
<b>Bloques</b>	0,0466667	2	0,0233333	0,00	0,9973
<b>Error total</b>	245,388	28	8,76386		
<b>Total (corr.)</b>	6664,26	35			

A continuación se presenta la Tabla 5 Anova obtenida con el software statgraphics. Los parámetros estadísticamente significativos ( $p < 0,05$ ) con un nivel de confianza del 95% son: el efecto lineal del tipo de modificación, el efecto cuadrático del tipo de modificación y la relación del efecto del tipo de modificación y el tipo de almidón. Los efectos incluidos en el modelo estadístico propuesto representan el 96,3179% de la varianza en la variable filtración. Mientras que el  $R^2$  ajustado es 95,3973%, el error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 2,96038 y el error medio absoluto (MAE) que representa el valor promedio de los

residuos es 2,19451. No existe indicación de autocorrelación serial en los residuos debido a que el valor-P ( $P=0,1499$ ) del estadístico de Durbin- Watsn (DW) es menor a 5%. La ecuación 2 representa la regresión que se ajusta a los datos del modelo planteado.

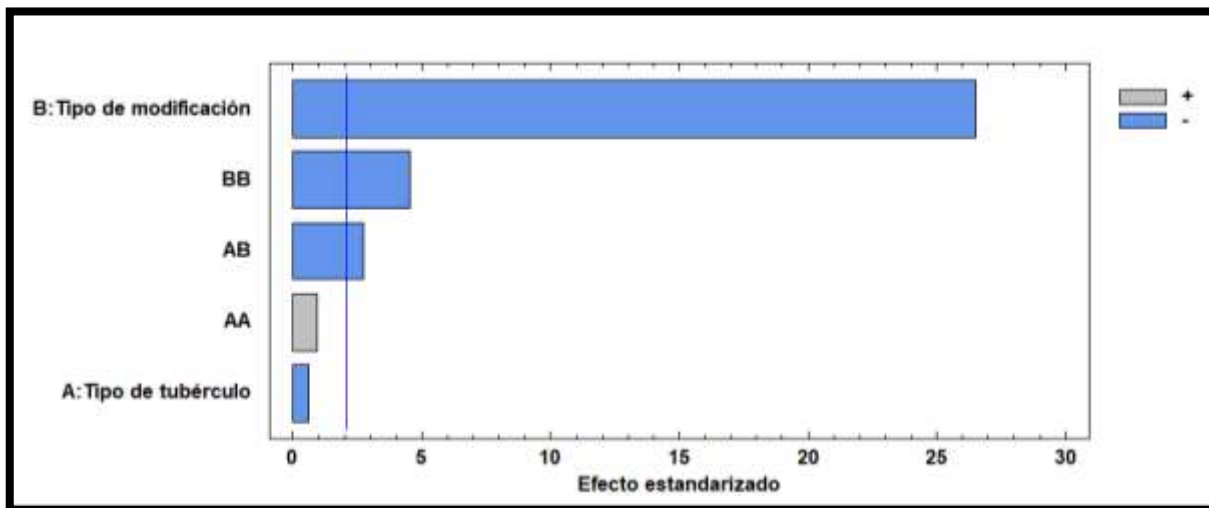
$$\text{Filtración (mL)} = 30,9833 - 0,354167 * \text{Tipo de tubérculo} - 17,5533 * \text{Tipo de modificación} + 0,9625 * \text{Tipo de tubérculo}^2 - 2,2325 * \text{Tipo de tubérculo} * \text{Tipo de modificación} - 5,025 * \text{Tipo de modificación}^2.$$

**Ecuación 2.** Modelo cuadrático para la obtención de la filtración.



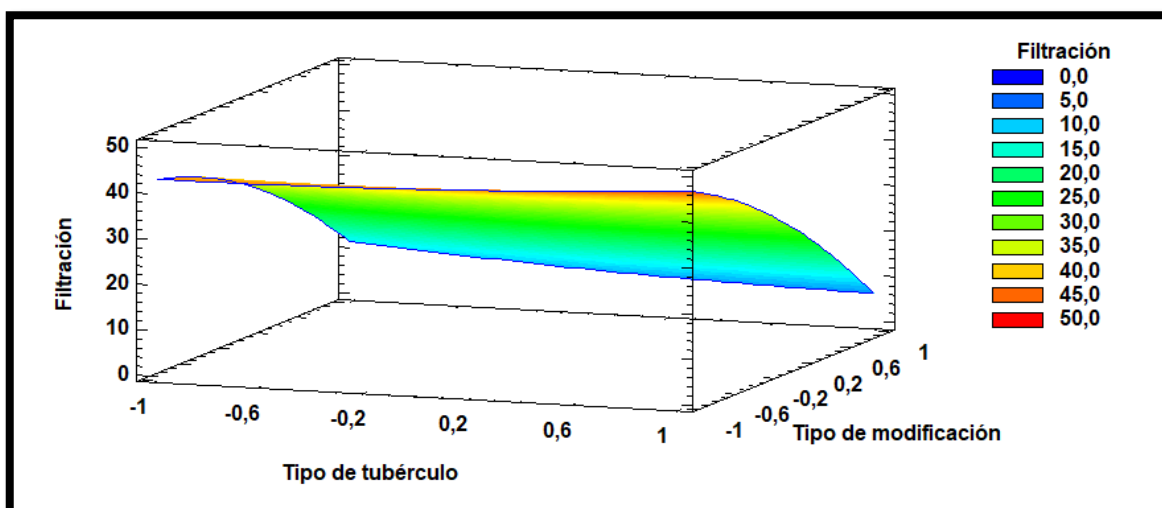
**Figura 21.** Efectos principales para la filtración.

En la *Figura 21* se aprecia el efecto de los factores en la cantidad de filtración obtenida, donde se observa que para el tipo de tubérculo no existe una correlación lineal muy marcada a diferencia del tipo de modificación, donde los almidones no modificados son los que menos aportan al control de filtrado, seguido del entrecruzamiento, doble modificación y por último la carboximetilación siendo la más efectiva.



**Figura 22.** Diagrama de Pareto estandarizado para la filtración

Como se aprecia en el gráfico de Pareto, representado en la *Figura 22*, las barras del factor B y las interacciones BB y AB se extienden más allá de la línea, esto indica que dichos efectos son estadísticamente significativos. Mientras que el factor A y la interacción AA no tienen efectos significativos sobre el desempeño del almidón como controlador de filtrado.



**Figura 23.** Superficie de respuesta estimada.

En la *Figura 23* se observa el gráfico de superficie de respuesta que muestra la estimación de la cantidad de filtración en función del tipo de tubérculo y el tipo de modificación. En este gráfico se evidencia como el tipo de tubérculo influye en la cantidad de filtración obtenida al relacionarse con el tipo de modificación, mientras que el tipo de modificación influye directamente en la variable dependiente.

### 4.3 Medición de reología a 600rpm

Los datos de viscosidad medidos a los fluidos constituidos por almidones modificados mediante carboximetilación se evidencian en la *Tabla 6*. Donde se observa que el valor de viscosidad más alto se obtiene con el uso del Carboximetil almidón de papa china en el fluido de perforación.

**Tabla 6.**

*Viscosidad medida a 600 rpm de almidones carboximetilados.*

<b>Almidón</b>	<b>Viscosidad (cP) medida a 600 rpm</b>
<b>CMS Mashua</b>	26
<b>CMS Oca</b>	23
<b>CMS Papa china</b>	38

#### 4.4 Comparación de parámetros reológicos y cantidad de filtrado entre almidones carboximetilados y un almidón comercial.

**Tabla 7.**

*Viscosidad y cantidad de filtrado de almidones carboximetilados y almidón comercial.*

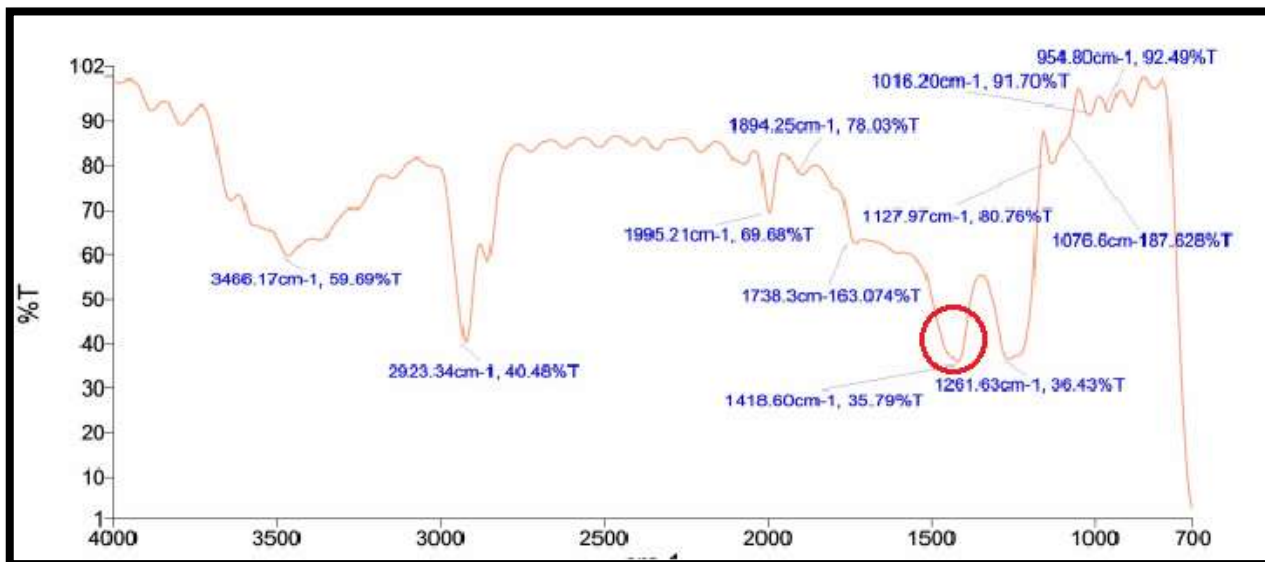
<b>Almidón</b>	<b>Viscosidad (cP) a 600rpm</b>	<b>Cantidad de filtrado (ml)</b>
<b>Maíz Comercial</b>	16	14
<b>CMS Mashua</b>	26	11,2
<b>CMS Oca</b>	23	10,53
<b>CMS Papa china</b>	38	8,26

Como se evidencia en la Tabla 7. Los almidones extraídos de tubérculos no convencionales y modificados mediante carboximetilación presentan un mejor control de filtrado y un mayor valor de reología en comparación con un almidón de maíz comercial usado en la industria de la perforación de pozos petroleros.

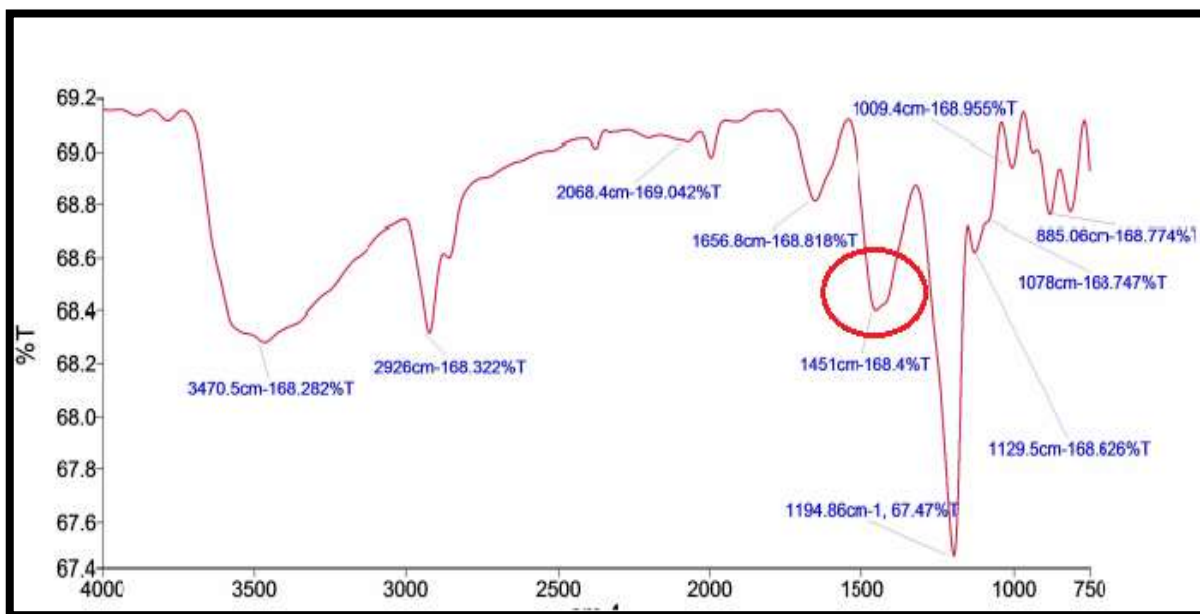
#### 4.5 Caracterización de los carboximetilalmidones mediante espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier.

Las Figuras 24, 25 y 26, representan los espectros obtenidos de los almidones carboximetilados de mashua, oca y papa china respectivamente, donde se evidencia las bandas características de los almidones discutidas en la sección 4.1.1 y se aprecia la aparición de una banda más intensa en comparación con los almidones no modificados en el pico  $1418.60\text{ cm}^{-1}$  para la mashua,  $1451\text{ cm}^{-1}$  para la oca y  $1419.55\text{ cm}^{-1}$  para la papa china que se atribuyen a los grupos COO, lo cual es un indicativo de que los grupos hidroxilo de las moléculas de almidón se carboximetilaron (Sen & Pal, 2009) (Zhang & Li, 2014).

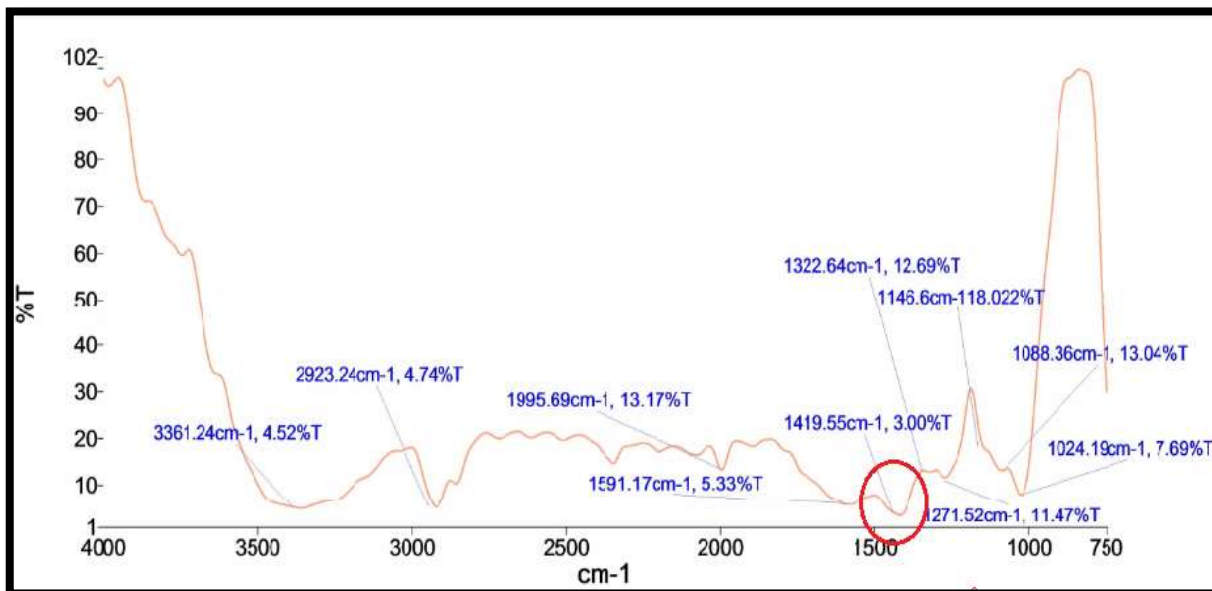




*Figura 24.* Espectro FTIR carboximetilalmidón de mashua.



*Figura 25.* Espectro FTIR carboximetilalmidón de Oca



*Figura 26.* Espectro FTIR carboximetilalmidón de Papa china.

#### 4.6 Caracterización de los almidones modificados por entrecruzamiento, carboximetilación y doble modificación mediante calorimetría diferencial de barrido

En las *Figuras 27, 28 y 29* se presentan los termogramas DSC para los almidones modificados mediante el entrecruzamiento con tripolifosfato de sodio, doble modificación y carboximetilación. Al recolectar los datos presentados en la Tabla 8, se evidencia en el primer pico endotérmico que el almidón entrecruzado tiene una temperatura de gelatinización superior a los 85 °C, es decir, con esta modificación la primera transición ocurre a valores de temperatura más altos en comparación con los almidones no modificados, esto podría deberse al fortalecimiento de la estructura de las cadenas poliméricas en consecuencia de la reacción de entrecruzamiento. Mientras que para los almidones con doble modificación y carboximetilados, la temperatura de gelatinización no superó

los 28 °C, dicho de otra manera, con estas dos modificaciones se pudo obtener un almidón soluble en agua a temperatura ambiente. Una posible explicación podría ser que la carboximetilación genera una desorganización en el interior del gránulo de almidón permitiendo alcanzar el punto de gelatinización a una temperatura menor al de los almidones sin modificación.

**Tabla 8**

*Temperaturas de gelatinización de almidones no modificados.*

<b>Pico endotérmico 1 (°C)</b>				
<b>Almidón</b>	<b>Sin modificación</b>	<b>Entrecruzado</b>	<b>Doble modificación</b>	<b>Carboximetilación</b>
<b>Mashua</b>	62,47	89,72	26,02	26,52
<b>Oca</b>	64,33	88,50	26,19	27,33
<b>Papa china</b>	76,90	90,44	26,51	27,12

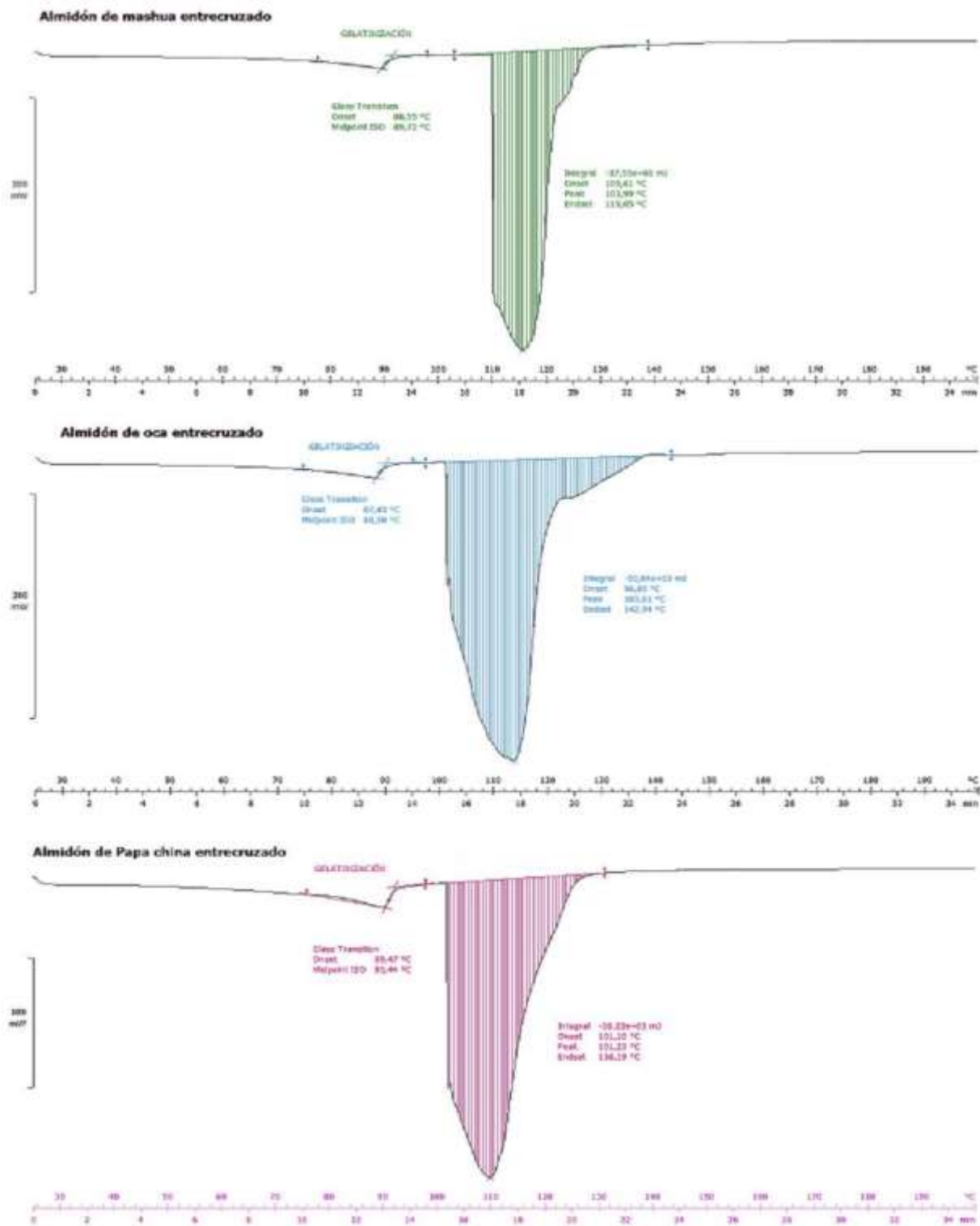
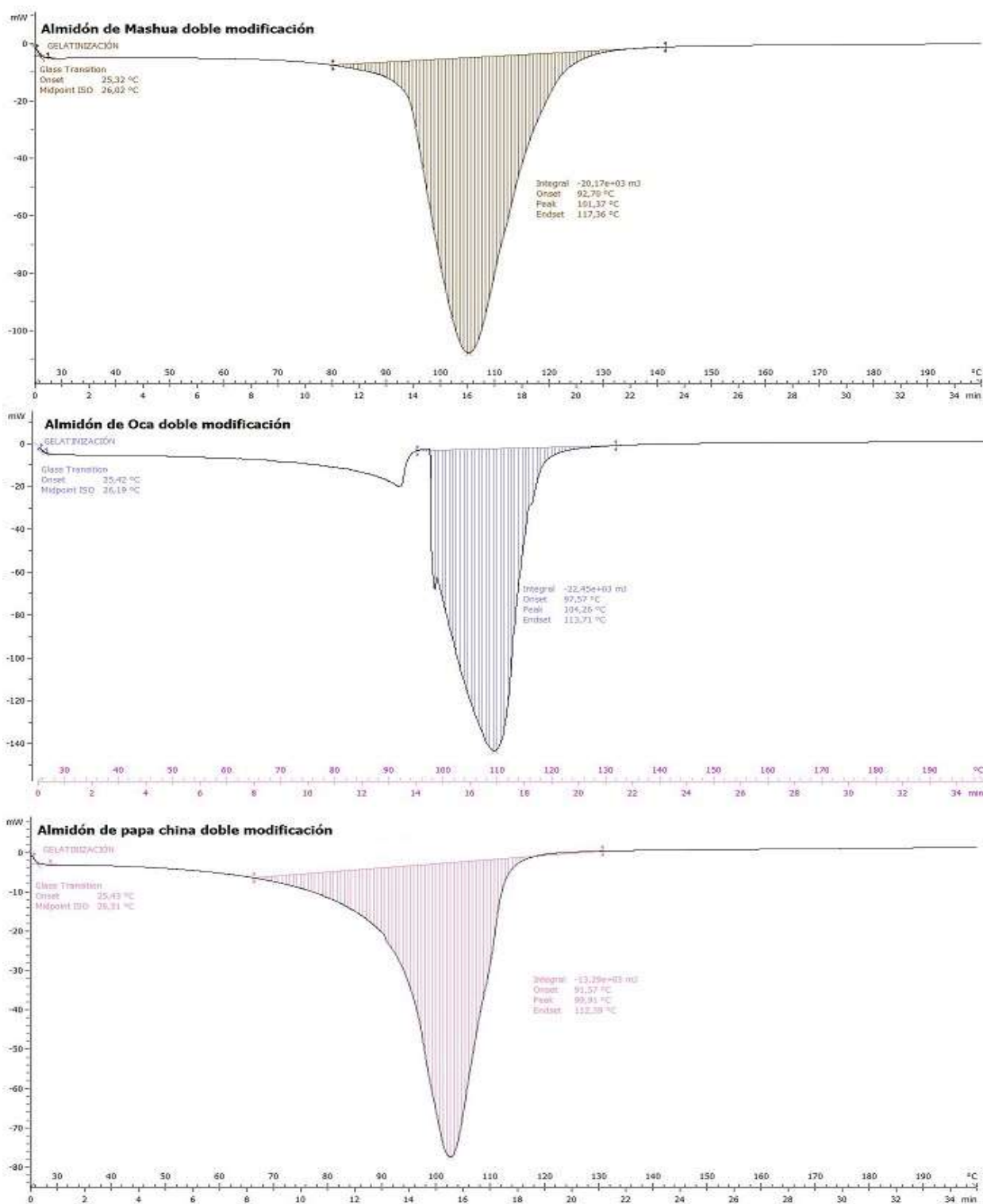
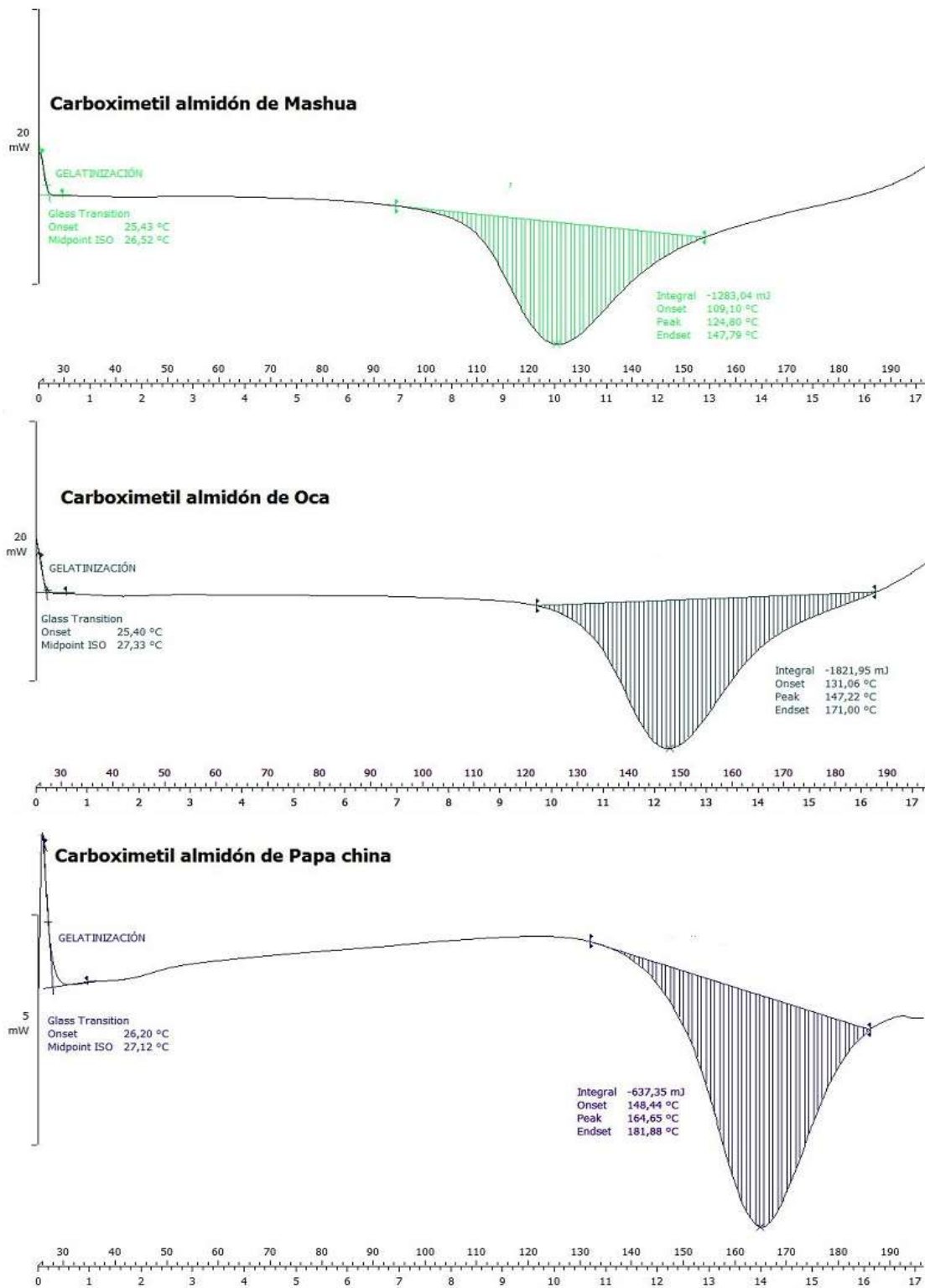


Figura 27. Termogramas DSC de almidones entrecruzados.



*Figura 28.* Termogramas DSC de almidones con doble modificación.



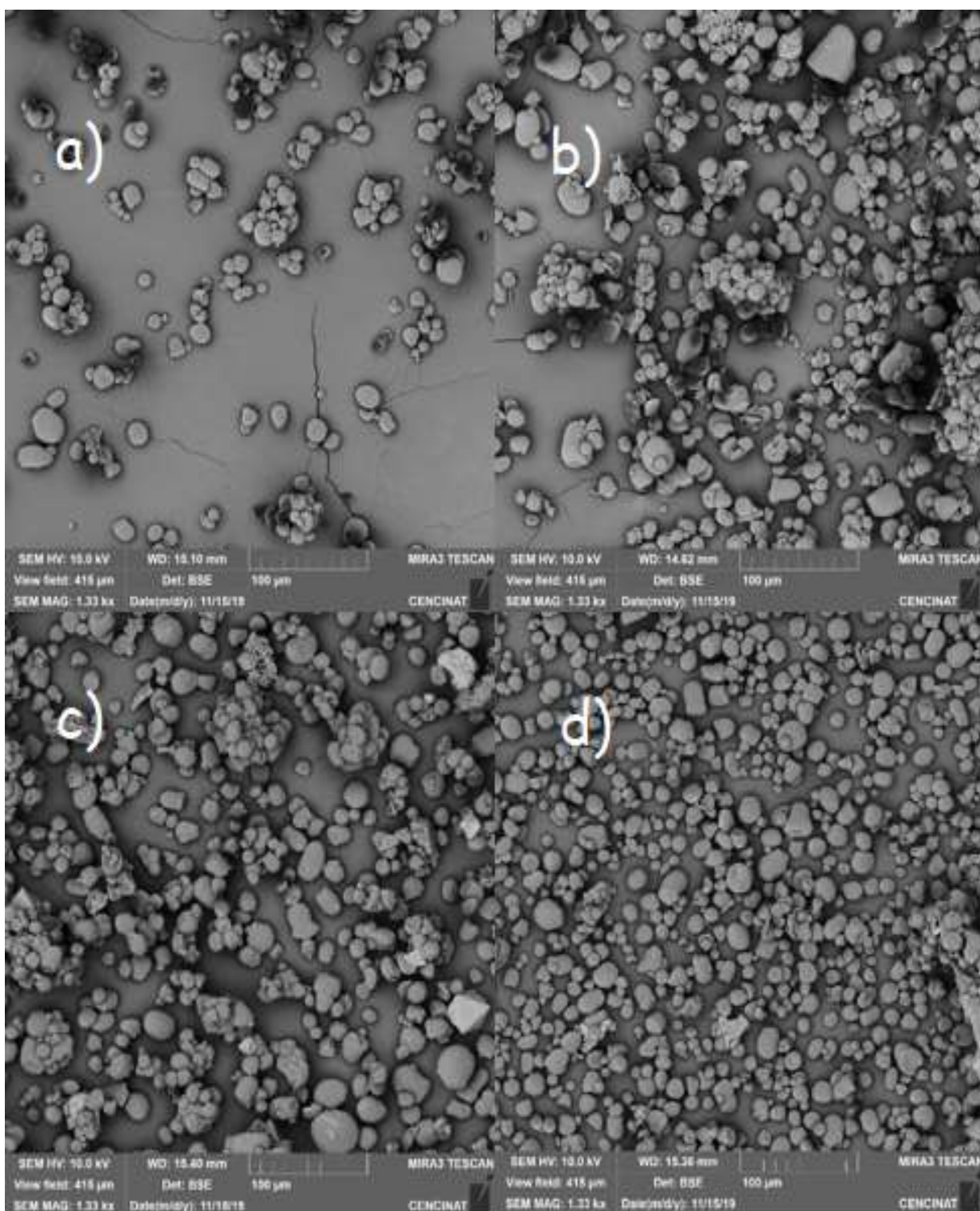
**Figura 29.** Termogramas DSC de almidones carboximetilados.

#### 4.7 Microscopía Electrónica de Barrido

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para el estudio de la forma de los gránulos de almidón antes y después de las modificaciones propuestas. En la *Figura 30 a)* se visualiza que los gránulos de almidón de mashua sin modificación son esféricos como se reporta en literatura (Barrera et al., 2004). Mientras que en la *Figura 30 b)* se observa a los gránulos de almidón de mashua entrecruzados sin alteración en su forma, pero presentan aglomeraciones al igual que los almidones carboximetilados observados en la *Figura 30 c)*. En todos los casos, el gránulo de almidón mantiene su forma esférica original, es decir las modificaciones no alteran la morfología del mismo.

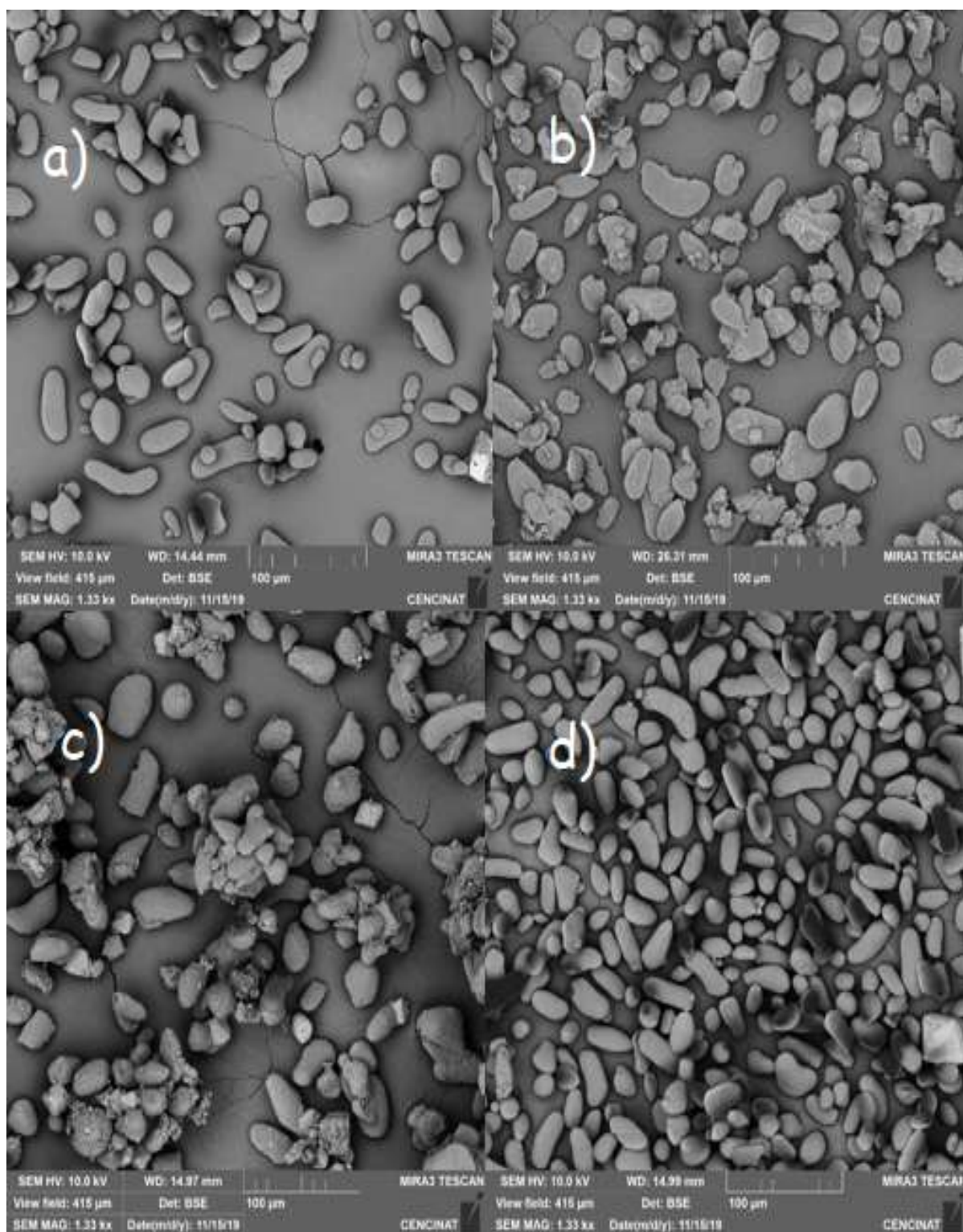
Para el almidón de oca nativo, se observa en la *Figura 31 a)* que los gránulos de almidón presentan una morfología ovalada, lo que coincide con lo reportado por (Valcárcel-Yamani et al., 2013), al igual que en la *Figura 31 b), c) y d)* las modificaciones químicas realizadas no afectan en la forma del gránulo y mantiene su forma ovalada, sin embargo se observa pequeñas aglomeraciones en la doble modificación del almidón *Figura 31 c)*.

Estas variaciones en la morfología de los gránulos de almidón de cada tubérculo son atribuibles a los orígenes biológicos de las plantas. Además Valcárcel-Yamani et al. (2013) enuncia que la morfología de los gránulos de almidón depende de la bioquímica de los cloroplastos o amiloplastos.

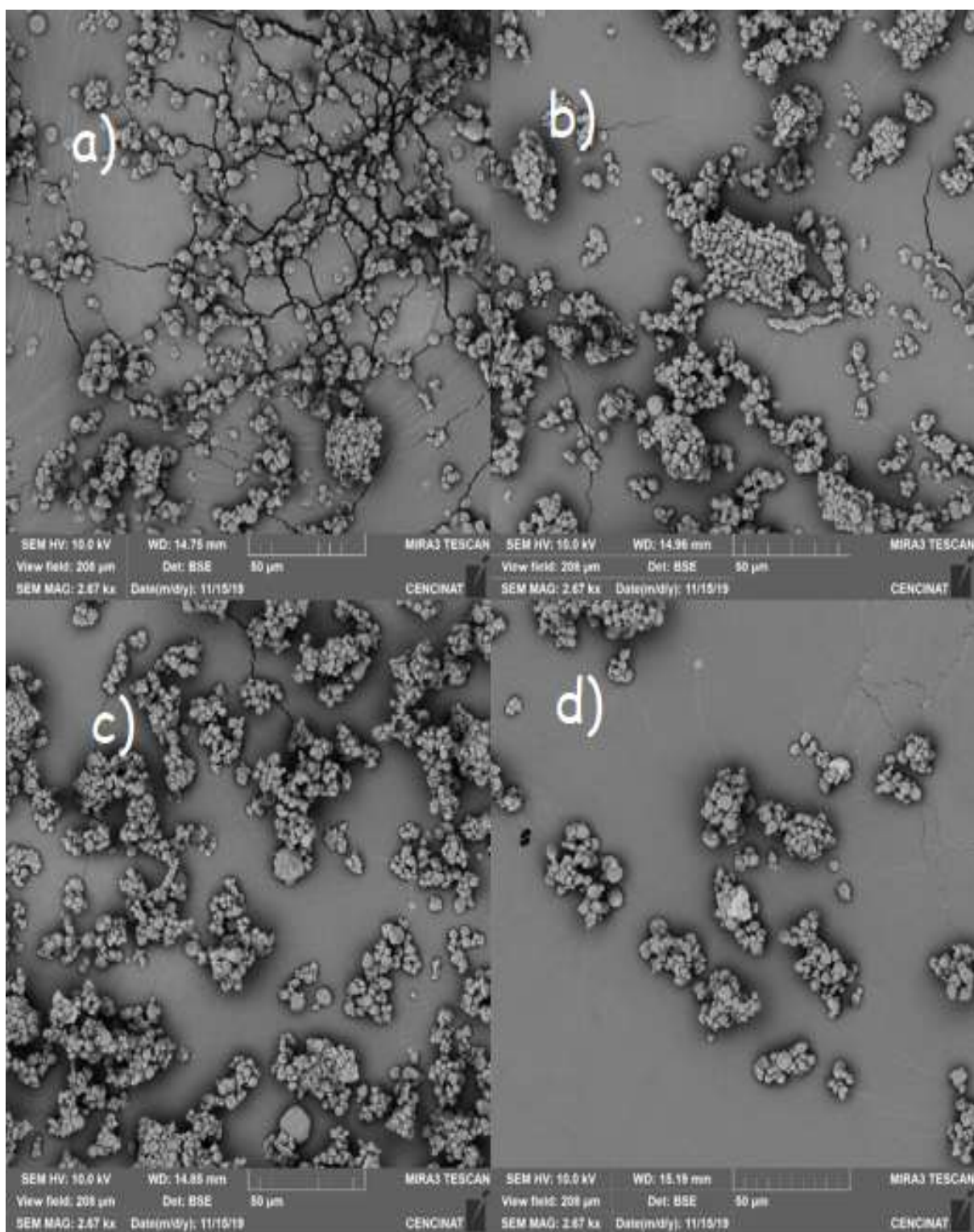


**Figura 30.** Micrografías del almidón de mashua a) sin modificación, b) entrecruzado, c) doble modificación, d) carboximetilado





**Figura 31.** Micrografías del almidón de oca a) sin modificación, b) entrecruzado, c) doble modificación, d) carboximetilado



**Figura 32.** Micrografías del almidón de papa china a) sin modificación, b) entrecruzado, c) doble modificación, d) carboximetilado

La *Figura 32 a)* muestra que los gránulos de almidón de papa china no modificada tienen una morfología esférica que coincide con la literatura (Moorthy, 2002), al igual que los gránulos de almidón modificado mostrados en la *Figura 32b) c) y d)*. En las tres modificaciones químicas realizadas con el almidón de papa china se mantiene la forma del gránulo sin alteración, pero en cada modificación se presentan aglomeraciones.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

La extracción de almidón de tubérculos no convencionales extraídos con la metodología propuesta fue del 17,94% al usar papa china como materia prima, seguida del 13,32% para la oca y 4,48% para la mashua que coincide con valores similares reportados en literatura.

Los tres tipos de almidón fueron modificados mediante entrecruzamiento con tripolifosfato de sodio, carboximetilación con ácido monocloroacético y una combinación de las dos anteriores modificaciones, obteniendo un almidón soluble en agua a temperatura ambiente con la carboximetilación.

Mediante la caracterización del almidón nativo utilizando espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se pudo evidenciar los picos característicos del mismo y se afirmó la modificación de los almidones al presentarse el pico característicos de la carboximetilación en un rango de 1400 a 1460  $\text{cm}^{-1}$  que se le atribuye al grupo COO, lo cual es indicativo de que los grupos hidroxilo de las moléculas de almidón se carboximetilaron.

El carboximetil almidón de papa china presentó una doble funcionalidad, puede desempeñarse como agente controlador de filtrado y a la vez como agente viscosificante en fluidos de perforación de pozos petroleros, debido a que se obtuvo cantidades de filtrado menores a 10ml y valores de viscosidad superiores a los 35cp.

Al comparar los almidones extraídos de tubérculos no convencionales y modificados mediante carboximetilación con un almidón de maíz comercial usado en la industria de la perforación de

pozos petroleros, se puede concluir que los primeros, en especial el carboximetil almidón de papa china, ofrecen un mejor control de filtrado y un mayor desempeño como agente viscosificante, por lo que fácilmente se podría reemplazar al almidón comercial.

Se concluye que el tipo de tubérculo no es un factor que afecte al desempeño del almidón como controlador de filtrado. Sin embargo la combinación de ambos efectos, tipo de almidón y tipo de modificación, si presenta diferencias significativas, siendo el carboximetilalmidón de papa china el mejor en desempeñar la función como aditivo controlador de filtrado en fluidos de perforación de pozos.

La morfología de los gránulos de almidón de los tres tubérculos con los que se trabajó en esta investigación no cambia por las modificaciones químicas planteadas, sin embargo presenta aglomeraciones de los gránulos de almidón, principalmente al usar almidón de papa china.

## 5.2 Recomendaciones

Se recomienda variar las condiciones en la reacción de carboximetilación como: relación ácido monocloroacético/ almidón, temperatura y tiempo de reacción, para aspirar a la obtención de un almidón que desempeñe de manera más eficiente el control de filtrado en fluidos de perforación de pozos.

Se sugiere realizar un estudio económico para conocer la viabilidad económica de la producción de carboximetil almidón de papa china para su uso como controlador de filtrado en comparación con los almidones comerciales de maíz.

Se recomienda evaluar la descomposición del almidón modificado sometándolo a altas temperaturas durante periodos prolongados de tiempo.

Se plantea utilizar los desechos generados en el proceso de extracción del almidón para crear un tipo de abono orgánico que sirva para el crecimiento de los mismos tubérculos con los que se trabajó en esta investigación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amanullah, M., & Yu, L. (2005). Environment friendly fluid loss additives to protect the marine environment from the detrimental effect of mud additives. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 48(1), 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.06.013>
- American Petroleum Institute. (2010). *API Specification 13A. Specification for Drilling Fluids Materials*.
- Arenas, C., & Pedraza, D. (2017). *Evaluación del proceso de modificación de almidón de papa mediante acetilación y oxidación, para su aplicación como excipiente en la industria farmacéutica a nivel laboratorio*.
- Ariza, E., Castro, A., & Gómez, J. (2013). Factibilidad del uso del almidón de achira como agente controlador de filtrado en lodos de perforación base agua. *ION*, 26(1), 63–71.
- Ariza, E., & Fajardo, A. (2011). Factibilidad del uso del almidón de plátano como aditivo para los lodos de perforación. *ION*, 23(1), 15–22.
- Barrera, V., Tapia, C., & Monteros, A. (2004). *Raíces y tubérculos andinos: Alternativas para la conservación y uso sostenible en el Ecuador*.
- Betancur, S., Alzate, G., & Cortés, F. (2014). Mejoramiento de los fluidos de perforación usando nanopartículas funcionalizadas: educación de las pérdidas de filtrado y del espesor de la retorta. *Boletín Ciencias de La Tierra*, 35(1), 5–14.
- Borchardt, J. K. (1989). Chemicals Used in Oil-Field Operations, 3–54.  
<https://doi.org/10.1021/bk-1989-0396.ch001>

- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., & Ball, S. (1998). Starch granules: Structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23(2), 85–112. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00040-3)
- Caenn, R., & Chillingar, G. V. (1996). Drilling fluids: State of the art. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14(1), 221–230. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00051-8](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00051-8)
- Castro, Y., Chirinos, Y., Chirinos, R., Chirinos, R., & Rivero, A. (2016). Almidón como sustituto de los aditivos comerciales en la formulación de fluidos de perforación. In *VII jornadas internacionales de postgrado e investigación* (pp. 879–882). Cabimas, Venezuela: Universidad del Zulia.
- Darley, H., & Gray, G. R. (1988). *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. (Gulf Publishing Company, Ed.). Houston.
- Dias, F. T. G., Souza, R. R., & Lucas, E. F. (2015). Influence of modified starches composition on their performance as fluid loss additives in invert-emulsion drilling fluids. *FUEL*, 140, 711–716. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.074>
- Fernandez, I. (2003). Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 1–14. Retrieved June 20, 2019, from <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/DIC/Fernandez.PDF>
- Flores, H. E., Walker, T. S., Guimarães, R. L., Bais, H. P., & Vivanco, J. M. (2003). Andean root and tuber crops: Underground rainbows. *HortScience*, 38(2), 161–167.
- Flores, T., Alape-Girón, A., Flores-Díaz, M., & Flores, H. E. (2002). Ocatin. A novel tuber



storage protein from the Andean tuber crop oca with antibacterial and antifungal activities.

*Plant Physiology*, 128(4), 1291–1302. <https://doi.org/10.1104/pp.010541>

González, J., Martínez, A., Vega, R., & Otahola, J. (2012). Almidón de yuca (*Manihot esculenta*) como aditivo controlador de filtrado para fluidos de perforación base agua. In *10th LACCEI Latin American and Caribbea Conference (LACCEI'2011), Engineering for a Smart Planet, Innovation, Information Technology and Computational Tools for Sustainable Development*, 1–11.

Grau, A., Ortega Dueñas, R., Nieto Cabrera, C., & Hermann, M. (2003). *Mashua, Tropaeolum tuberosum Ruiz and Pav. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops*. 25.

Retrieved May 12, 2019, from [www.ipgri.cgiar.org](http://www.ipgri.cgiar.org)

Harry, T. F., Oduola, K., Ademiluyi, F. T., & Joel, O. F. (2017). Application of Starches from Selected Local Cassava (*Manihot Exculenta* Crantz) as Drilling Mud Additives. *American Journal of Chemical Engineering. Special Issue: Oil Field Chemicals and Petrochemicals*, 5(1), 10–20. <https://doi.org/10.11648/j.ajche.s.2017050301.12>

Hawker, D., Vogt, K., & Allan, R. (2001). *Manual de Perforación: Procedimientos y operaciones en el pozo* (9th ed.). Alberta, Canadá.

Hernández, M., Guillarte, A., & Ortiz del toro, P. (2015). Síntesis de 2-ceto-almidón. *Sociedad Cubana de Bioingeniería*, (July), 2–5.

Hernández, M., & Lopéz, G. (2007). Síntesis de carboximetil almidón. *VII Congreso de La Sociedad Cubana de Bioingeniería*, 9(c), 1–4.

- Jane, J., Chen, Y., Lee, L., McPherson, A., Wong, K., Radosavljevic, M., & Kasemsuwan, T. (1999). Effects of Amylopectin Branch Chain Length and Amylose Content on the Gelatinization and Pasting Properties of Starch. *Cereal Chemistry*, 76(5), 629–637.
- Ji, Y., Seetharaman, K., & White, P. J. (2004). Optimizing a Small-Scale Corn-Starch Extraction Method for Use in the Laboratory. *Cereal Chemistry*, 81(1), 55–58.  
<https://doi.org/10.1094/CCHEM.2004.81.1.55>
- Joshi, M., Aldred, P., McKnight, S., Panozzo, J. F., Kasapis, S., Adhikari, R., & Adhikari, B. (2013). Physicochemical and functional characteristics of lentil starch. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1484–1496. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.035>
- Lim T. K. (2015). *Edible medicinal and non-medicinal plants. Frontiers in Pharmacology* (Vol. 3). <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9511-1>
- Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1), 43–92.  
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6)
- Moorthy, S. N. (2002). Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: A review. *Starch/Staerke*, 54(12), 559–592. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200212\)54:12<559::AID-STAR2222559>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200212)54:12<559::AID-STAR2222559>3.0.CO;2-F)
- Moreno Franco, R. (2010). *Nuevas técnicas aplicadas a los fluidos de perforación*. Maracaibo.
- Muscat, D., Adhikari, B., Adhikari, R., & Chaudhary, D. S. (2012). Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. *Journal of Food Engineering*, 109(2), 189–201.

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.019>

Pérez, S., Baldwin, P. M., & Gallant, D. J. (2009). *Starch Granules I. Starch* (Third Edit).

Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00005-7>

Pineda, P., Coral, D., Ramos, D., Rosales, A., & Rodríguez, M. (2011). Thermo-alkaline treatment . A process that changes the thermal properties of corn starch. *Procedia Food Science*, 1(1), 370–378. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.057>

Ramos, J., Santamaría Osorio, L., Mendoza Leiva, C. A., Uribe, W., & Polanco, L. (2013).

Almidón modificado de yuca como aditivo en fluidos de perforación base agua. *Revista de Investigación*, 6(1), 39–47. <https://doi.org/10.29097/2011-639x.141>

Rodríguez, P., San Martín, M., & González de la Cruz, G. (2001). Calorimetría diferencial de barrido y rayos-x del almidón obtenido por nixtamalización fraccionada. *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*, (13), 61–65. Retrieved July 17, 2019, from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94201316%0ACómo>

Rodríguez, J., Rivadeneyra, M., Ramírez, E., Juárez, J., Herrera, E., Navarro, R., & Hernández, B. (2011). Caracterización fisicoquímica, funcional y contenido fenólico de harina de malanga (*Colocasia esculenta*) cultivada en la región de Tuxtepec, Oaxaca, México. *Ciencia y Mar*, 15(42), 37–47.

Rosales, A. (2016). *Obtención de biopolímero plástico a partir del almidón de malanga (Colocasia esculenta), por el método de polimerización por condensación en el laboratorio 110 de la UNAN- Managua*. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua.

Sen, G., & Pal, S. (2009). A novel polymeric biomaterial based on carboxymethylstarch and its

application in controlled drug release. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>

Skalle, P. (2011). *Drilling Fluid Engineering*. Retrieved May 20, 2019, from [https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=y7BwaMGyAK0C&oi=fnd&pg=PA7&dq=define+viscosity+in+drilling+fluids&ots=09QxplJEvP&sig=Kzah6liB5cefFa8TWIU9ChZ9aM8#v=onepage&q=define viscosity in drilling fluids&f=false](https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=y7BwaMGyAK0C&oi=fnd&pg=PA7&dq=define+viscosity+in+drilling+fluids&ots=09QxplJEvP&sig=Kzah6liB5cefFa8TWIU9ChZ9aM8#v=onepage&q=define+viscosity+in+drilling+fluids&f=false)

Spychaj, T., Wilpiszewska, K., & Zdanowicz, M. (2013). Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application. *Starch*, 65(1–2), 22–33. <https://doi.org/10.1002/star.201200159>

Suquilanda, M. B. (2009). *Producción orgánica de cultivos andinos* (Vol. 126). Retrieved from [http://www.mountainpartnership.org/fileadmin/user\\_upload/mountain\\_partnership/docs/1\\_produccion\\_organica\\_de\\_cultivos\\_andinos.pdf](http://www.mountainpartnership.org/fileadmin/user_upload/mountain_partnership/docs/1_produccion_organica_de_cultivos_andinos.pdf)

Tharanathan, R. N. (2005). Starch - Value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(5), 371–384. <https://doi.org/10.1080/10408390590967702>

Tijssen, C. J., Kolk, H. J., Stamhuis, E. J., & Beenackers, A. A. C. M. (2001). An experimental study on the carboxymethylation of granular potato starch in non-aqueous media. *Carbohydrate Polymers*, 45(3), 219–226. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00243-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00243-5)

Torres, A., Durán, M., & Montero, P. (2013). Evaluación de las propiedades funcionales del almidón obtenido a partir de malanga ( *Colocasia esculenta* ). *Ciencias e Ingeniería Al Día*, 8(2), 29–38.

Torres, M., Carmona, R., & Aguirre, A. (2015). Obtención y caracterización estructural y

funcional de almidón acetilado de malanga (*Colocasia esculenta* Schott). *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 6, 867–881. Retrieved April 15, 2019, from <http://www.scielo.org.mx/pdf/remexca/v6n4/v6n4a19.pdf>

Valcárcel-Yamani, B., Rondán-Sanabria, G. G., & Finardi-Filho, F. (2013). The physical, chemical and functional characterization of starches from andean tubers: Oca (*Oxalis tuberosa* molina), olluco (*Ullucus tuberosus* caldas) and mashua (*Tropaeolum tuberosum* ruiz & pavón). *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 49(3), 453–464. <https://doi.org/10.1590/S1984-82502013000300007>

Waldmann, A. T. A., Martins, A. L., Aragão, Á. F. L., & Lomba, R. F. T. (2004). Predicting and monitoring fluid invasion in exploratory drilling. *SPE Drilling and Completion*, 20(4), 268–275.

Warren, F. J., Gidley, M. J., & Flanagan, B. M. (2016). Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure - A joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study. *Carbohydrate Polymers*, 139, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.066>

Yuen, S. N., Choi, S. M., Phillips, D. L., & Ma, C. Y. (2009). Raman and FTIR spectroscopic study of carboxymethylated non-starch polysaccharides. *Food Chemistry*, 114(3), 1091–1098. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.053>

Zhang, Y., & Li, L. (2014). Reaction mechanism of carboxymethyl starch-based wood adhesive. *Computer Model & New Technologies*, 18(11), 1150–1155.

Zhou, X., Yang, J., Qian, F., & Qu, G. (2010). Synthesis and application of modified starch as a Shell-Core main adhesive in a foundry. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2893–

2900. <https://doi.org/10.1002/app>

# ANEXOS



**ESPE**  
**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS**  
**INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Se certifica que el presente trabajo fue realizado por la Srta. **CALVOPIÑA CASTELLANO, KATHERINE VIVIANA**. En la ciudad de Latacunga a los 04 días del mes de Julio del 2019.

Aprobado por:

MSc. Eduardo D. Luna

**DIRECTOR DEL PROYECTO**

PhD. Roman Rodríguez

**DIRECTOR DE CARRERA**

Certificado por:

Abg. Darwin Albán

**SECRETARIO ACADÉMICO**