



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“FLUIDOS DE TERMINACION DE POZOS EN AGUAS
PROFUNDAS: SALMUERAS Y FORMIATOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO PETROLERO

PRESENTA:

SALAS MORA MARIO

DIRECTOR:

DRA. MARTHA LETICIA CECOPIERI GOMEZ

MÉXICO D.F. 2013



Contenido

Resumen	IV
Introducción	VI
Capitulo 1. Generalidades de los Fluidos de Terminación	1
1.1 Introducción	1
1.2 Fluidos de terminación y su función.....	2
1.3 Clasificación de los Fluidos de Terminación	6
1.4 Selección de un fluido de terminación	9
1.5 Retos para un fluido de terminación en aguas profundas	10
Capitulo 2. Selección de Fluidos de Terminación de pozos en aguas profundas	13
2.1 Introducción	13
2.2 Factores a considerar en la selección de un fluido para la terminación de pozos en aguas profundas	14
2.2.1 Densidad	15
2.2.2 Viscosidad	16
2.2.3 Temperatura.....	17
2.2.4 Compatibilidad de la Salmuera.....	21
2.2.5 Corrosión	23
2.2.6 pH	27
2.2.7 Formación de Hidratos	28
2.2.8 Costo.....	32
2.3 Turbidez.....	32
2.4 Filtración.....	33
2.5 Proceso de Selección para fluidos de terminación en aguas profundas.....	37
2.6 Pruebas de confirmación del fluido de terminación seleccionado	37
Capitulo 3. Daño a la formación	39
3.1 Introducción	39
3.2 Daño a la formación por los fluidos de terminación	40

3.2.1 Daño por cambio químico	41
3.2.2 Daño por cambio físico	47
3.3 Daño a efectuar disparos.....	49
3.4 Daños en empacamiento con grava	51
3.5 Daños a la formación durante la producción inicial	52
3.6 Diagnostico de daño a la formación	52
3.7 Prevención del daño a la formación	55

Capitulo 4. Fluidos de Terminación de pozos en aguas profundas: Salmueras y Formiatos 60

4.1 Introducción	60
4.2 Salmueras	61
4.2.1 Antecedentes.....	61
4.2.2 Definición.....	61
4.2.3 Tipos de Salmueras.....	62
4.2.4 Contaminantes	65
4.2.5 Control de corrosión en salmueras	67
4.2.6 Estabilidad de Salmuera	67
4.2.7 Pérdida de Filtrado	68
4.2.8 Temperatura de cristalización en Salmueras	68
4.2.9 Algunos problemas con Salmuera	68
4.2.10 Seguridad personal en el manejo de salmueras de alta densidad	69
4.2.11 Ventajas y Desventajas de las Salmueras	70
4.3 Formiatos.....	70
4.3.1 Antecedentes.....	70
4.3.2 Definición.....	71
4.3.3 Formulación de Salmueras de Formiato.....	71
4.3.4 Propiedades de los Formiatos	72
4.3.5 Compatibilidad de los Formiatos.....	80
4.3.6 Estabilidad térmica	85
4.3.7 Medio Ambiente.....	88
4.3.8 Formiatos no tóxicos	89
4.3.9 Costos	90
4.3.10 Ventajas y Desventajas del uso de formiatos.....	90

4.4 Seguridad personal al manejar fluidos de terminación.....	91
4.5 Manejo de fluidos.....	92
Capitulo 5. Pruebas de laboratorio que deben realizarse a los fluidos de terminación de pozos	95
5.1 Introducción	95
5.2 Ensayos de compatibilidad formación-fluido.....	96
5.2.1 Prueba de retorno de permeabilidad.....	96
5.2.2 Análisis del agua de formación.....	97
5.2.3 Mineralogía de la formación	104
5.3 Pruebas para medir la TCT en salmueras y formiatos.....	109
5.4 Métodos para determinar la Dependencia de la temperatura de cristalización con la presión (PCT) en salmueras de formiato.....	115
5.5 Biodegradabilidad.....	116
5.6 Propiedades Biocidas.....	117
5.7 Pruebas de toxicidad	118
5.8 Pruebas para determinar la corrosión en tuberías	118
Conclusiones.....	122
Anexo	125
Glosario.....	141
Bibliografía.....	147

RESUMEN.

Al igual que en la perforación, en la terminación se tiene que hacer un análisis preciso y detallado de los fluidos a usar en cada una de sus etapas: cementación de la TR de explotación, lavado del pozo, colocación del fluido empacador e introducción del fluido de terminación, y en aguas profundas además, asegurar el flujo.

Este trabajo de carácter teórico está basado en un análisis y rastreo bibliográfico referente a los fluidos empleados para la terminación de pozos, y tiene como propósito dar a conocer las funciones, propiedades y condiciones que deben cumplir dichos fluidos para operar en aguas profundas. El trabajo se divide en los siguientes capítulos:

Capítulo 1. En este capítulo se hace referencia a la clasificación de los fluidos de terminación de pozos y se describen las funciones que deben cumplir dichos fluidos.

Los fluidos de terminación son necesarios para llevar a cabo operaciones tales como: el control del pozo, efectuar disparos, conformar el agujero, proceso de molienda, desarenamiento, empacamiento con grava y, trazado y desplazamiento de fluidos de control. Las salmueras y formiatos son los fluidos de terminación de pozos que ofrecen mayor ventaja en comparación con otros fluidos para terminar un pozo en aguas profundas.

Capítulo 2. Se describen los factores que se deben tomar en cuenta para la selección de un fluido de terminación de pozos en aguas profundas.

La mayoría de las cuestiones que conducen a la selección de la salmuera de terminación de un pozo submarino en aguas profundas son similares a la mayoría de las otras terminaciones, por ejemplo, la densidad, el punto de cristalización, la compatibilidad con la roca del yacimiento y con los fluidos de la formación y otros productos químicos de terminación. Lo que hace que las terminaciones en aguas profundas sean más difíciles es la presión hidrostática mayor y las temperaturas más frías en el fondo del mar, además de la interacción con sistemas submarinos y fluidos de control.

Capítulo 3. Se dan a conocer los posibles mecanismos de daño a la formación ocasionados por los fluidos de terminación. Se debe evitar o minimizar dicho daño, por tanto, es importante seguir un estricto control del manejo de salmueras y formiatos, observar compatibilidades del fluido de terminación con la formación y los fluidos presentes en ésta, además de compatibilidad con los fluidos de control y demás fluidos y aditivos utilizados durante la terminación del pozo.

Capítulo 4. En este capítulo se habla a detalle de los dos principales fluidos de terminación de pozos en aguas profundas, salmueras y formiatos. Se incluyen ventajas y desventajas, así como las propiedades químicas y físicas de las salmueras y formiatos, se compara de manera directa el desempeño que ofrece cada fluido, observando si mediante alguna mezcla de fluidos se puede mejorar aún más el desempeño y la efectividad del fluido seleccionado.

Por ejemplo, las salmueras de formiato ofrecen una gran ventaja en comparación con salmueras de haluros tradicionales, ya que además de ser altamente compatibles con los fluidos del yacimiento brindan buena protección a la formación, no causan corrosión como las salmueras de bromuro de calcio y bromuro de cinc, y se exige de agregar aditivos especiales como inhibidores, secuestrantes y bactericidas.

Capítulo 5. Pruebas de laboratorio deben realizarse a fluidos de terminación de pozos. Se deben tomar en cuenta todas las propiedades físicas y químicas del fluido de terminación, y para conocer estas propiedades se requiere de pruebas de laboratorio que nos proporcionen la información necesaria para seleccionar el fluido más adecuado o identificar en tal caso, posibles problemas con un fluido de terminación ya en operación.

Capítulo 6. Conclusiones, se define y enfatiza lo más importante del trabajo.

INTRODUCCION.

La terminación de pozos es la interfaz entre el yacimiento y la producción en la superficie. El papel del ingeniero es terminar bien el agujero que ya ha perforado y convertirlo en un pozo con una producción segura y eficiente. Un fluido de terminación está en contacto con la zona de interés (formación productora) antes y durante los disparos a la formación, es decir al momento de empezar a producir, por ello es indispensable contar con un fluido que no dañe la formación o que la dañe en el menor grado posible. Un fluido de terminación bien seleccionado puede contribuir a mejorar la producción del pozo.

Un fluido de terminación con 10 a 15 ppm de sólidos puede reducir la permeabilidad hasta en un 90%, por tanto un fluido de terminación debe estar libre de sólidos. Salmueras de haluros y salmueras de formiato cumplen con tal finalidad y además proveen las características necesarias para ser utilizados en aguas profundas. Para determinar si un fluido se comportará eficazmente en la operación de terminación se consideran factores como la densidad del fluido, la temperatura del pozo, temperatura de cristalización, compatibilidad del fluido con la formación y los fluidos del yacimiento y corrosión, principalmente. Pruebas de laboratorio son realizadas para verificar la interacción y compatibilidad entre roca – fluido y fluido – fluido, además de pruebas de temperatura de cristalización, biodegradabilidad, toxicidad y corrosión, entre otras.

Las Salmueras de haluros tienen agua dulce como fluido base y se adicionan sales o mezclas de estas según los requerimientos de densidad y composición. Es común su uso debido a que se puede evitar el daño a la formación y densificar en un amplio intervalo, pero por el contrario tiene el inconveniente de que en temperaturas altas aumenta la velocidad de corrosión. Algunas salmueras que contienen bromuros y cloruros, por ejemplo cloruro de calcio, son corrosivas y tóxicas por lo que existe una normatividad ecológica estricta en cuanto a su manejo y disposición final. Las propiedades físico-químicas de las salmueras dependen de su composición química.

Las salmueras de formiato son las soluciones acuosas de sales de metales alcalinos del ácido fórmico. Las sales alcalo metálicas son altamente solubles en agua y forman fluidos de alta densidad y baja temperatura de cristalización.

Los formiatos son biodegradables y no tóxicos, a diferencia de las salmueras de haluros. La comercialización y posterior introducción de los formiatos ha tomado un largo tiempo, principalmente por sus elevados costos y también por las pocas empresas que los producen, lo que genera lo oneroso de sus costos. Sin embargo, actualmente esta situación está cambiando, pues las salmueras de formiatos representan la opción ideal para operaciones de terminación de pozos en aguas profundas.

CAPITULO 1. Generalidades de los Fluidos de Terminación.

1.1 Introducción.

Los fluidos de terminación y/o reparación de pozos, se diseñan para controlar la presión, facilitar las operaciones de molienda/limpieza y proteger la formación productora, mientras se hacen los trabajos correspondientes. En todos los casos, el fluido de terminación se filtra para eliminar partículas contaminantes.

La selección y utilización adecuada del fluido de terminación es esencial para maximizar la productividad del yacimiento. Un fluido de control sucio puede dañar permanentemente la formación productora, es por ello que el utilizar un fluido “libre de sólidos” (Figura 1.1) es imprescindible para minimizar el daño a la formación. Entonces los fluidos de terminación y reparación no sólo se usan por su capacidad para controlar la presión de la formación sino también para reducir o eliminar cierto tipo de daño a la formación. (1)

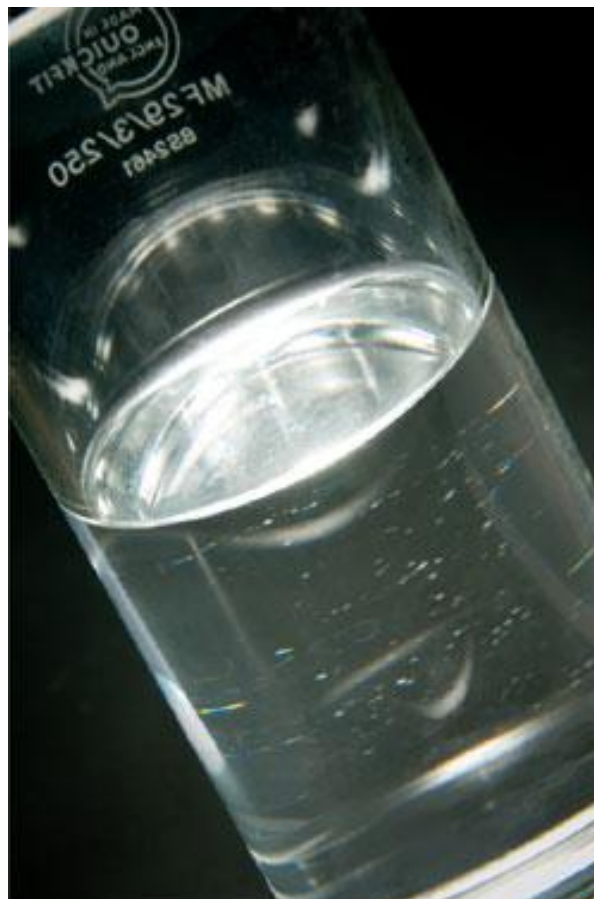


Fig. 1.1 Salmuera de Formiato.

1.2 Fluidos de terminación y su función.

Los fluidos de terminación son necesarios para limpiar la zona de disparos y para llevar a cabo operaciones tales como:

- Control del Pozo
- Efectuar disparos
- Conformar el agujero
- Molienda
- Desarenamiento
- Empacamiento con grava
- Trazado y desplazamiento de fluidos de control

1.2.1 Control del pozo.

Un fluido de terminación se mantiene trabajando como una barrera, de tal forma que la elección de una densidad adecuada permite controlar la presión de formación.

Los fluidos de terminación deben garantizar un balance hidrostático en el fondo del pozo, por lo tanto su densidad deberá contener el ingreso de los fluidos de formación.

En cada caso, la densidad admisible del fluido de terminación en un pozo puede variar entre un valor mínimo, equivalente al gradiente de formación (GF), hasta un valor máximo correspondiente al gradiente de fractura (GFR).

1.2.2 Efectuar disparos.

Durante las operaciones de disparos, un chorro de alta energía proveniente de una carga hueca explosiva se proyecta a través de la tubería de revestimiento y el cemento y penetra la formación, creando un trayecto conductivo dentro de la roca del yacimiento. Inmediatamente después de la detonación de las pistolas, el fluido del pozo llena los túneles dejados por estos disparos. Como sucede con la perforación este contacto inicial entre el fluido de control y la formación, puede reducir adicionalmente la permeabilidad y la eficiencia de los disparos. Un fluido correctamente diseñado puede ayudar a evitar este daño y mejorar sustancialmente la productividad de los pozos.

1.2.3 Conformar el agujero

La mayoría de los problemas de inestabilidad del agujero ocurren en formaciones lutíticas, puesto que sus propiedades varían significativamente de una zona a otra. Un problema serio es la hidratación de arcillas, la cual ocurre debido a la afinidad que tienen algunas arcillas como la esmectita y la illita con el agua, las cuales absorben agua y aumentan la presión de la formación causando derrumbes y ensanchamiento del pozo.

La inestabilidad del pozo suele manifestarse precisamente por derrumbes de la formación o depositación de sólidos. Al desgastarse o ensancharse de cualquier manera, el pozo se hace más débil y es más difícil de estabilizar. El ensanchamiento del pozo produce una multitud de problemas, incluyendo bajas velocidades anulares, falta de limpieza del pozo, acumulación de sólidos, etc.

Mucho tiene que ver el control del pozo para evitar una serie de problemas en la estabilidad del agujero, ya que la densidad del fluido de terminación contribuirá en gran medida a contener el ingreso de los fluidos de la formación al momento de los disparos o evitar daños a la formación y con ello inestabilidad del agujero.

1.2.4 Molienda

Durante el proceso de molienda se deben tomar en cuenta los parámetros que participan en el proceso, como son la geometría del pozo, velocidad anular (gasto del fluido), velocidad de deslizamiento, factor de transporte, patrón de flujo, propiedades reológicas del fluido, así como las condiciones operativas.

El factor de transporte del fierro molido estará influenciado por la velocidad media anular del fluido, por la velocidad de deslizamiento del material molido, las propiedades reológicas (densidad, viscosidad, newtoniana o aparente y punto de cadencia), y por las propiedades del material molido (geometría, peso).

Durante la molienda es importante que se tenga en circulación el fluido utilizado, lo mismo que seleccionar de forma apropiada los parámetros operativos, en función del tipo de molino, dureza y características del pozo.

1.2.5 Desarenamiento.

La producción de arena constituye un problema serio, puede afectar drásticamente los regímenes de producción, puede dañar los equipos de fondo de pozo, los equipos submarinos y las instalaciones de superficie. El incremento de la caída de presión genera mayores esfuerzos efectivos en torno al pozo o en el túnel dejado por los disparos, y si tales esfuerzos exceden la resistencia de la roca (en esta geometría), esta fallará existiendo la posibilidad de producir arena.

Un efecto muy marcado, es el efecto de abrasión, este es el resultado del impacto de las partículas sólidas transportadas por el fluido sobre la superficie interna de la canalización, cuando se tienen velocidades elevadas de transporte, se intensifica el efecto de abrasión. No todos los granos de arena desagregados son movilizados por los fluidos producidos. Estas pueden permanecer en los disparos, o en el pozo, y con el tiempo cubrir el intervalo productivo.

Por lo tanto cuando la operación lo requiera, debe programarse una reparación o tratamiento de limpieza del pozo, el fluido de terminación y/o reparación también debe tener la capacidad de transportar sólidos, acondicionando el fluido para tal efecto.

1.2.6 Empacamiento con grava.

En una terminación empacar el pozo con grava sirve para el control de arena en formaciones no consolidadas.

La complejidad de las operaciones de empacamiento con grava, las crecientes necesidades de proteger las formaciones productoras y el avance en la química de los materiales y aditivos utilizados, han permitido desarrollar fluidos que modifican su comportamiento a diferentes condiciones de presión y temperatura, durante el proceso de empaque con grava.

El éxito de un empacamiento está dado por la capacidad de transportar la grava hasta el fondo del intervalo, y que el pozo esté limpio y libre de sólidos que puedan taponar los espacios porosos generados por la grava o de las mallas ranuradas. Hoy en día, la salmuera es el fluido que se considera más apropiado para el acarreo de grava. Las pruebas de laboratorio y resultados de campo confirman que es posible ejecutar con éxito un empacamiento con grava en un pozo horizontal empleando salmuera como fluido de acarreo. (2)

1.2.7 Trazado y desplazamiento de Fluidos de Control.

Lavado del Pozo.

El proceso de lavado de pozo tiene como finalidad el desplazar el lodo y remover los sólidos adheridos a las paredes de la tubería para eliminar partículas como barita, recortes, cemento y sedimento, esto con objeto de tener un fluido libre de contaminantes, y así evitar daño a la formación durante las operaciones de disparos, estimulación y/o fracturamiento.

La operación de lavado del pozo es prácticamente desplazar el lodo de perforación empleado en la última etapa, por un fluido de terminación libre de sólidos, esto se realiza con el empleo de baches separadores, baches lavadores y baches viscosos, como se ilustra en la figura 1.2.

Se utilizan diferentes accesorios en la sarta de lavado (cepillos, escareadores, tubería franca, tubo aguja ó niple, etc.), además la cantidad, la posición, el tipo y volumen de los baches son muy diversos. (3)

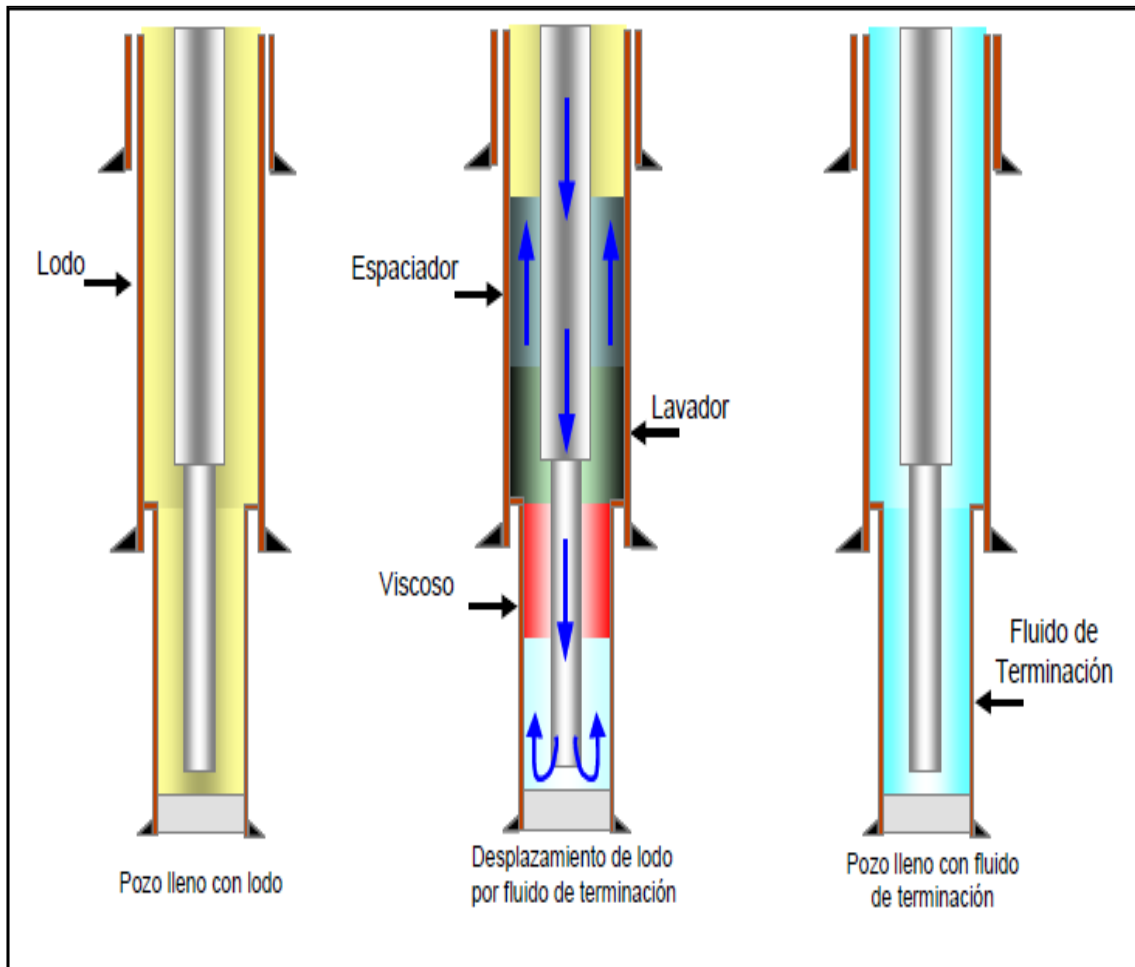


Fig. 1.2.- Lavado del pozo.

Se deben considerar los siguientes elementos para efectuar el diseño del lavado de un pozo:

- Sarta de lavado
- Tipo, posición y cantidad de baches
- Volumen ó longitud lineal de los baches.
- Presión diferencial máxima durante el desplazamiento
- Hidráulica de los fluidos

Analizando las operaciones previas del lavado, se ha observado que no se requiere de una gran variedad y cantidad de baches para ejecutar está operación, por lo que se sugiere emplear únicamente los siguientes tipos de fluidos, ver Fig. 1.3:

- Fluido espaciador (agua o diesel).
- Fluido lavador.
- Fluido viscoso.
- Fluido de terminación.

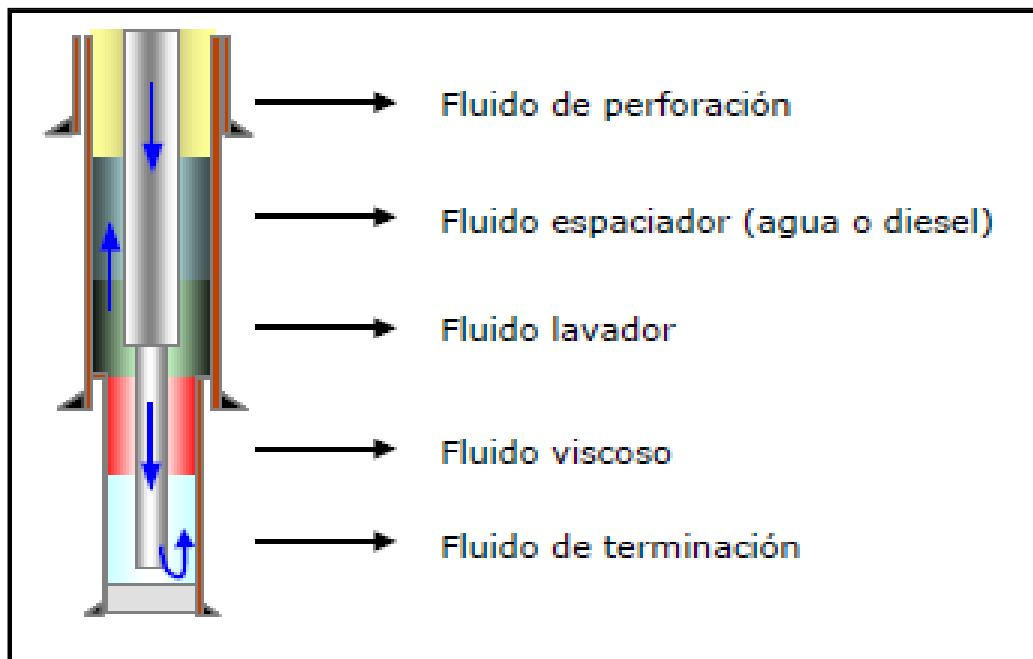


Fig. 1.3.- Tipo y posición de baches.

1.3 Clasificación de los Fluidos de Terminación.

Los dos tipos básicos de sistemas de terminación y reparación son los sistemas de fluidos sin sólidos y los sistemas mejorados por sólidos.

1.3.1 Fluidos mejorados por sólidos.

Los Fluidos con sólidos en suspensión, son aquellos que contienen una cierta cantidad de sólidos dispersos para incrementar su peso, cuya función es controlar las presiones de formación o yacimiento. Estos fluidos cargados de sólidos no contienen materiales insolubles en ácido, como arena y arcilla, como en el caso de los fluidos de perforación. Se usa el aditivo BARACARB, que es un carbonato de calcio dimensionado, que es soluble en ácido. Sin embargo, son poco usados, ya que originan taponamientos y reducción de la permeabilidad. (2) (4)

1.3.2 Fluidos Libres de sólidos.

Al fluido limpio se le define como un fluido libre de sólidos, un sistema de fluidos sin sólidos es el sistema preferido para terminación porque sus características protegen las formaciones. Además, los sistemas de fluidos sin sólidos sirven como excelentes fluidos de empaque que pueden facilitar las operaciones de reparación. Por tanto en este trabajo nos referiremos únicamente a los fluidos sin sólidos en suspensión.

Los sistemas de fluidos sin sólidos, son soluciones de diversas sales que se clasifican en dos grupos principales: monovalentes y bivalentes. Ver la tabla 1.1. (1)

Sales Monovalentes	Sales Bivalentes
Cloruro de Sodio	Cloruro de Calcio
Bromuro de Sodio	Bromuro de Calcio
Formiato de Sodio	Bromuro de zinc
Cloruro de Potasio	
Bromuro de Potasio	
Formiato de Potasio	
Formiato de Cesio	

Tabla. 1.1. Soluciones sales Monovalentes y Bivalentes.

Como podemos observar la mayoría de los fluidos de terminación se obtienen a partir de:

- Sales solubles en agua (Salmueras)
- Formiatos (Soluciones acuosas de sales del ácido fórmico)

1.3.2.1 Salmueras.

Estos fluidos están compuestos por agua dulce como fluido base y sales o mezclas de estas según los requerimientos de densidad y composición; su uso es común debido a que se puede evitar el daño a la formación, controlar la corrosión y densificar en un amplio intervalo, con el inconveniente de que en temperaturas altas aumenta su velocidad de corrosión.

A partir de 1992 se incorporó la tecnología sobre el uso de fluidos limpios y salmueras de alta densidad; como se ha mencionado éstos son los fluidos más adecuados en los trabajos de terminación y reparación de pozos pues minimizan el daño a la formación.

Algunas salmueras que contienen bromuros y cloruros, por ejemplo cloruro de calcio (ver figura 1.4), son corrosivas y tóxicas por lo que existe una normatividad ecológica estricta, en cuanto a su manejo y disposición final. De igual forma se debe evaluar su uso mediante un análisis económico. En temperaturas bajas debe de considerarse el fenómeno de cristalización en procesos de enfriamiento como en el caso de pozos costa afuera con tirantes de agua profundos y ultra profundos.



Fig. 1.4.- Cloruro de Calcio

Las propiedades físico-químicas de las salmueras dependen de su composición química. Para elegir el tipo correcto de salmuera, se consideran las interacciones potenciales del fluido de terminación o de reparación con los sólidos, agua y gases de la formación.

1.3.2.2 Formiatos.

Las salmueras de formiato son las soluciones acuosas de sales de metales alcalinos del ácido fórmico. Las sales alcalo-metálicas son altamente solubles en agua y forman fluidos de alta densidad y baja temperatura de cristalización.

Trabajos de investigación han mostrado que estas salmueras de formiato, debido a sus altas densidades y bajos niveles de corrosión, son fluidos ideales para las operaciones de terminación y empaque de pozos. Las estructuras químicas de las tres sales de formiato más usadas en los yacimientos son las siguientes (Figura 1.5):



Fig. 1.5 Formiatos utilizados en la industria petrolera.

El anión formiato es el más hidrófilo de la familia de los aniones de ácido carboxílico, aunque conserva características orgánicas significativas cuando se compara con los haluros. Sin embargo los formiatos no son haluros, ellos tienen un pH fácilmente ajustable, y por tanto tienden a causar menos problemas de corrosión.

Las salmueras de formiato abarcan todo el intervalo de densidades requerido normalmente, en la perforación y terminación de pozos. Ver figura 1.6 Formiato de Cesio. (5)



Fig. 1.6.- Formiato de Cesio

1.4 Selección de un fluido de terminación.

Para determinar si un fluido se comportará eficazmente en la operación de terminación o reparación de pozos se consideran los siguientes factores:

- *Densidad
- *Viscosidad
- *Temperatura de cristalización
- *Compatibilidad de la salmuera con la roca y los fluidos de la formación
- *Corrosión

1.4.1 Densidad.

La densidad de un fluido viene determinada por el cociente de su masa entre el volumen que ocupa. Cuando se aumenta la temperatura del fluido, los átomos que lo componen comienzan a vibrar (el fluido se expande) ocupando más espacio y, por tanto, aumentando su volumen.

La densidad es una de las propiedades más importantes, ya que gracias a su correcto manejo se logra el control de un pozo; manteniendo la presión hidrostática igual o ligeramente mayor que la presión de formación.

1.4.2 Viscosidad.

Propiedad de un fluido que tiende a oponerse a su flujo cuando se le aplica una fuerza. Los fluidos de alta viscosidad presentan una cierta resistencia a fluir; los fluidos de baja viscosidad fluyen con facilidad. La viscosidad se mide en segundos marsh, que es el tiempo que un litro de sustancia tarda en fluir.

1.4.3 Temperatura de cristalización.

La temperatura ambiente estacional debe ser tomada en cuenta cuando se selecciona un fluido de terminación. Si se presenta una severa disminución de temperatura del fluido seleccionado, este se cristalizará ó congelará. La temperatura de cristalización de la salmuera se define como la temperatura a la cual un sólido se forma y se separa de la solución por precipitación, si se da suficiente tiempo en condiciones de nucleación apropiada, el sólido puede convertirse en cristales de sal o hielo en agua fresca.

1.4.4 Compatibilidad de la salmuera con la roca y los fluidos de la formación.

Las interacciones roca – fluido son importantes en el momento del diseño del fluido para terminar el pozo, pues se trata de incorporar elementos preventivos de hinchamiento y disgregación de arcillas, así como químicos estabilizadores de la mojabilidad del yacimiento.

Las interacciones fluido – fluido se presentan entre los productos químicos orientados a frenar la formación de emulsiones agua/petróleo o petróleo/agua y en el control del incremento de la saturación de agua en el yacimiento.

Los problemas de incompatibilidad más comunes incluyen:

- Producción de incrustaciones como producto de la reacción de una salmuera bivalente con dióxido de carbono disuelto.
- Precipitación de cloruro de sodio del agua de la formación cuando está se expone a ciertas salmueras.
- Precipitación de compuestos de hierro de la formación, como resultado de interacción con hierro soluble en el fluido de terminación.
- Reacción de arcillas de la formación con salmuera clara.

1.4.5 Corrosión.

La corrosión es el deterioro del acero o de sus propiedades por efecto del medio ambiente (Ver figura 1.7). La corrosión es causada por los agentes corrosivos O_2 , CO_2 y H_2S .

La corrosividad que causa un fluido de terminación o de reparación depende de su naturaleza química. Generalmente, los fluidos monovalentes denotan menor corrosividad, aún a temperaturas en exceso de $204^\circ C$ ($400^\circ F$). La corrosividad de los fluidos bivalentes depende de la densidad y composición química del fluido. (4)



Fig. 1.7.-Efectos de la Corrosión

1.5 Retos para un fluido de terminación en aguas profundas.

Las primeras operaciones en aguas profundas tuvieron lugar en el Golfo de México, Brasil y África Occidental a finales de la década de 1970. En el golfo de México existen hoy más de 150 descubrimientos en aguas profundas que exceden los 305 m (1000 pies)* de profundidad, de los cuales 12 se hallan a más de 1829 m (6000 pies) de profundidad.

Las compañías operadoras y contratistas se enfrentan a nuevos desafíos en el desarrollo de los campos petroleros situados en aguas profundas. Estos desafíos comprenden temas relativos a la seguridad, a la legislación ambiental, al diseño conceptual, a los costos, a la

productibilidad de los pozos y a la confiabilidad del equipo. Para que los proyectos resulten viables desde el punto de vista económico, las terminaciones en aguas profundas deben optimizar al máximo la recuperación final de los yacimientos.

Por lo tanto, esto demanda un fluido de terminación completamente práctico y redituable, que opere en condiciones con ambientes de: alta presión, alta temperatura, perforación horizontal y de alcance extendido, aplicaciones de perforación estrecha y de tubería flexible, y generalmente desafíos mucho más complicados que hace algunos años.

Un fluido de terminación bien diseñado para pozos de aguas profundas, debe soportar los cambios de temperatura que se presentan a medida que este circula por el pozo, es decir, la temperatura del fondo marino, con temperaturas que llegan por debajo de los cero grados centígrados, así también, las altas presiones y altas temperaturas que se tienen a mayor profundidad dentro del pozo. Por tanto es indispensable tener fluidos que no cristalicen a estas condiciones, que no causen corrosión a tuberías, donde una intervención por problemas de esta índole sería muy costosa. Además debe mantener una densidad adecuada durante las operaciones requeridas para garantizar el control del pozo, y por supuesto evitar daños a la formación y el medio ambiente.

Las salmueras de formiato son ideales para aplicaciones desafiantes de perforación, terminación, reacondicionamiento y fracturamiento. Una y otra vez las salmueras de formiato han mejorado la productividad de los pozos y han aumentado el retorno de la inversión. Los resultados han demostrado categóricamente que las salmueras de formiato superan a salmueras tradicionales y entregan un número de importantes beneficios, además de ser un fluido que cumple con la normativa ambiental para definirlo como un no contaminante. (6)

*MMS (Mineral Management Service) clasifica las aguas profundas como tirantes superiores a 305m e inferiores a 1525m (5000 ft).

PEMEX considera aguas profundas como los tirantes mayores a 500m e inferiores a 1500m.

Referencias.

- 1.- **“Terminación y Mantenimiento de pozos: Tomo XI”**, Capítulo VII y VIII, pág. 30; Un siglo de la perforación en México PEMEX, PEP, UPMP.
- 2.- **“Completación y reacondicionamiento de pozos”**, González Glenys, Perozo Américo, Ríos Eduardo; Instituto de Desarrollo Profesional y Técnico, CIED, capítulo II, Venezuela, 1997.
- 3.- **“Lavado de pozos”**, Guía de Diseño de la Terminación 01, PEMEX, PEP, UPMP, Gerencia de Ingeniería.
- 4.- **“Fluidos de Control, Tomo III”**, Capitulo IX, pág. 30; Un siglo de la perforación en México”, PEMEX, PEP, UPMP.
- 5.- **“Propiedades Físicas y Químicas”**, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, 2011.
- 6.- **“Salmueras de formiato de alto desempeño para perforación y terminación”**, Downs John, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Invierno 2007.

CAPITULO 2. Selección de Fluidos de Terminación de pozos en aguas profundas.

2.1 Introducción.

Al seleccionar un fluido de terminación para algún pozo en aguas profundas, debemos tomar en cuenta diversos factores tales como presión de la formación, tipo de formación, compatibilidades del fluido, temperatura de cristalización, costos, etc. En este capítulo veremos los criterios de selección para un fluido de terminación en aguas profundas. Es primordial tener en cuenta todos estos criterios y consideraciones, pues de esto depende lograr los objetivos deseados, es decir minimizar el daño a la formación, y lograr la producción estimada. (1)(2)

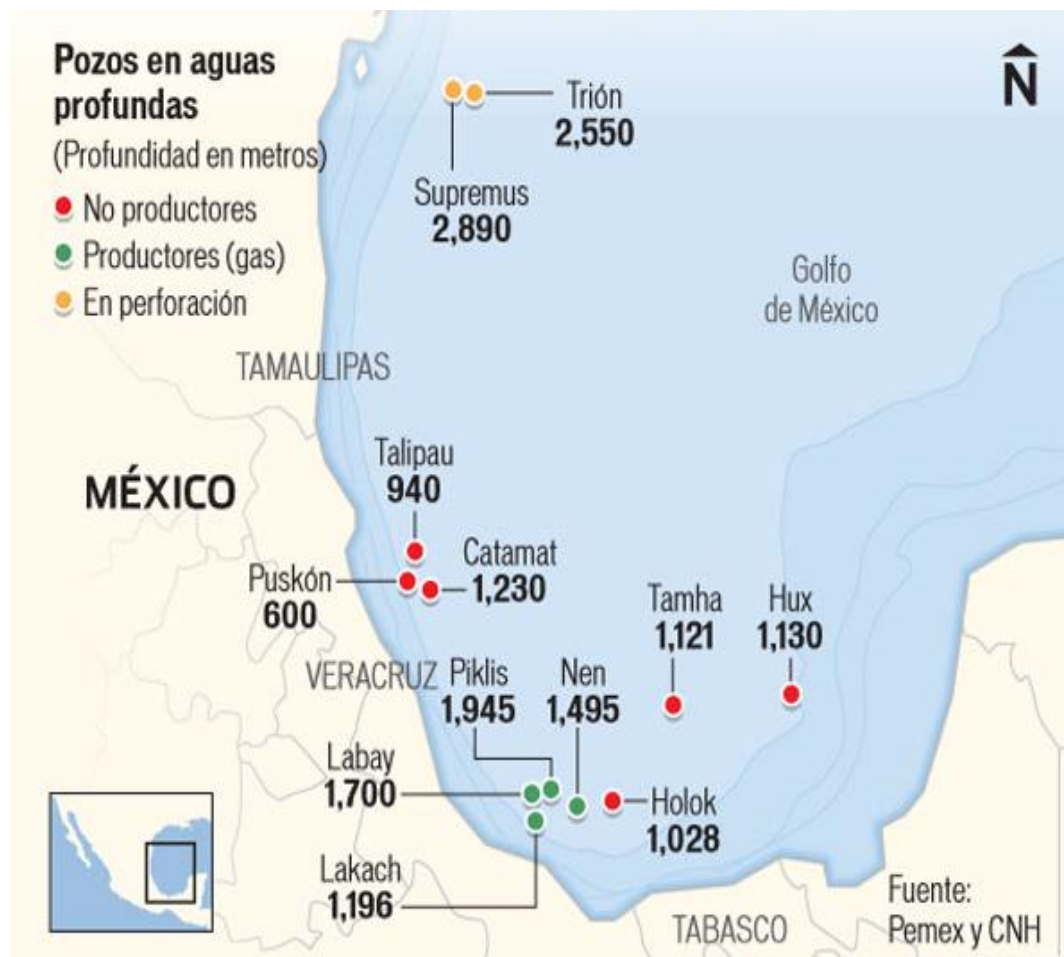


Fig. 2.1.- Avance de PEP en aguas profundas (Octubre, 2012).

2.2 Factores a considerar en la selección de un fluido para la terminación de pozos en Aguas Profundas.

Para determinar si un fluido se comportará eficazmente en operaciones de terminación de pozos, se consideran los siguientes factores (Fig. 2.2):

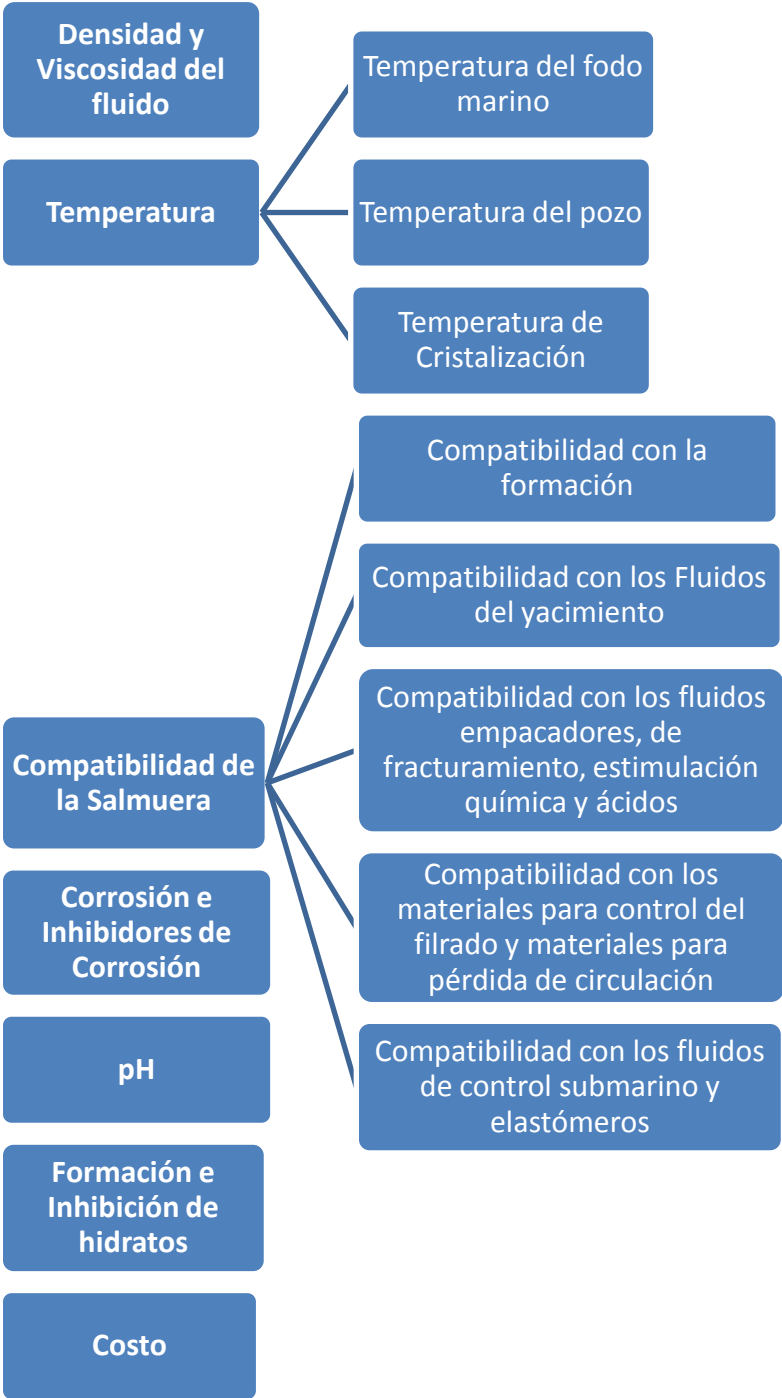


Fig. 2.2.- Factores a considerar en la selección de un fluido para la terminación de pozos en aguas profundas.

2.2.1 Densidad.

Es el criterio principal para la selección de un fluido de terminación, ya que para lograr el control de un pozo, necesitamos manejar correctamente la densidad del fluido.

La presión y la temperatura de la formación deben ser determinadas o calculadas antes de seleccionar un fluido. En caso de tener una terminación balanceada o sobrebalanceada, la densidad del fluido debe ser igual o mayor que la presión de la formación.

Un amplio intervalo de densidades es posible, si se elige la mezcla de sales adecuadas para disolver. Esto proporciona mayor flexibilidad para controlar la presión de formación, sin usar aditivos adicionales. El intervalo relativo de densidades de las salmueras y formiatos se muestra en las tablas 2.1 y 2.2.

Salmuera Tipo	Intervalo de Densidad (g/cm ³)	Densidad Típica (g/cm ³)
NaCl	1.007-1.20	1.02-1.20
KCl	1.007-1.16	1.02-1.08
NH ₄ Cl	1.007-1.07	1.02-1.04
NaBr	1.007-1.52	1.20-1.50
NaCl/NaBr	1.007-1.50	1.20-1.50
NaHCO ₂	1.007-1.33	1.08-1.32
KHCO ₂	1.007-1.60	1.32-1.57
CsHCO ₂	1.56-2.40	2.10-2.40

Tabla 2.1.- Fluidos de Terminación e Intervalo de Densidades.

Salmuera Tipo	Intervalo de Densidad (g/cm ³)	Densidad Típica (g/cm ³)
KHCO ₂ /CsHCO ₂	1.56-2.40	1.56-2.10
NaHCO ₂ /KHCO ₂	1.007-1.57	1.32-1.57
CaCl ₂	1.007-1.41	1.08-1.39
CaBr ₂	1.007-1.83	1.44-1.70
CaCl ₂ /CaBr ₂	1.007-1.81	1.40-1.81
ZnBr ₂	1.44-2.51	2.30-2.51
ZnBr ₂ /CaBr ₂	1.44-2.30	1.68-2.30
ZnBr ₂ /CaBr ₂ /CaCl ₂	1.44-2.30	1.70-2.30

Tabla 2.2.- Fluidos de Terminación e Intervalo de Densidades.

Las sales de formiatos son extremadamente solubles en agua y pueden producir salmueras de muy alta densidad. El formiato de potasio y el formiato de cesio pueden generar mezclas favorables, con altas concentraciones molares de formiatos que cubren todo el intervalo de densidades requeridas durante una terminación. (3)(4)

2.2.1.1 Evaluación de la Densidad.

La densidad se determina mediante la lectura directa en un hidrómetro y se corrige la medición a la temperatura estándar de 21.1° C (70°F), de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\rho = 8.33 [S.G. + E (T_2 - 70)] \dots\dots\dots Ec. 2.1$$

Donde:

ρ = Densidad [lbs/gal]

S. G. = Lectura de la gravedad específica en el hidrómetro

T_2 = Temperatura a la que se efectúa la medición [°F]

E = Factor de corrección (tabla 2.3) (5)

E	(ρ) [lbs/gal]
0.0002	8.4 -9.0
0.0003	9.1 -11.0
0.0004	11.1 -14.5
0.0005	14.6 -16.0
0.0006	16.1 -18.0
0.0007	18.1 -19.2

Tabla 2.3. Factor de corrección.

2.2.1.2 Cambios en la densidad y composición de la sal.

Aumentar o mantener la densidad mediante la adición de sal seca o por adición de volúmenes de una disolución saturada de salmuera “spike” (salmueras preparadas a disposición), puede cambiar la proporción de sales en una mezcla de salmuera, que puede alterar la dependencia de la temperatura de cristalización con respecto a la presión (PCT) de la salmuera e interferir con la inhibición de hidratos. La adición de agua para reducir la densidad hará que la curva de equilibrio de hidratos cambie, posiblemente incrementando el riesgo de formación de estos. La adición de salmuera más ligera junto con un inhibidor de hidratos, es la opción más segura. Las contingencias del control de densidad deben considerarse durante la programación de actividades. (3)(6)

2.2.2 Viscosidad.

La viscosidad en una salmuera es función de la concentración, temperatura de la solución y naturaleza de las sales disueltas. En la tabla 2.4 se presentan datos de viscosidad de algunas salmueras y mezclas de estas, además de los formiatos comúnmente utilizados en operaciones de terminación de pozos en aguas profundas.

Salmuera	Densidad máxima obtenida	Viscosidad
	(gr/cc)	(cp)
NaCl	1.20	2
CaCl ₂	1.39	9
CaBr ₂	1.70	32
CaCl ₂ /CaBr ₂	1.81	50
CaBr ₂ /ZnBr ₂	2.30	41
NaCOOH	1.32	7.8
KCOOH	1.57	13
CsCOOH	2.24	3.8

Tabla 2.4.- Valores típicos de viscosidades de salmueras y formiatos.

Es posible modificar esta propiedad mediante el uso de aditivos viscosificantes como la hidroxietilcelulosa (HEC), goma xahantana, etc. Los cuales también se utilizan en fluidos de perforación para mejorar la capacidad de acarreo de recortes a la superficie. (6)

2.2.3 Temperatura.

Un factor importante a considerar en la selección de un fluido de terminación es la temperatura. Debemos tomar en cuenta tanto la temperatura del fondo marino, como la temperatura del pozo y por supuesto la temperatura de cristalización del fluido.

2.2.3.1 Temperatura del fondo marino

Es de gran importancia conocer la temperatura del fondo marino, pues se requiere de este dato para seleccionar el fluido de control más adecuado para la operación deseada. Por ejemplo un fluido de terminación requiere soportar tanto la temperatura del fondo marino, donde se alcanzan valores por debajo de 0 °C, como la temperatura del fondo del pozo, con temperaturas extremadamente altas.

Si el fluido no se selecciona correctamente, al disminuir la temperatura en el fondo marino, este se cristalizará. Además de esto, las bajas temperaturas del lecho marino en combinación con las altas presiones del fluido promueven la formación de hidratos de gas. Por lo tanto, el fluido que se elija debe tener la propiedad de inhibir la formación de hidratos, además soportar los cambios de temperatura para evitar la cristalización del mismo, y con ello mantener el control del pozo.

2.2.3.2 Temperatura del pozo.

La temperatura de fondo del pozo durante condiciones estáticas y de circulación, es un factor importante durante la selección de un fluido de terminación. La densidad de una

salmuera disminuye cuando la temperatura aumenta, debido a la expansión volumétrica térmica del fluido. La expansión térmica es el aumento del volumen de la salmuera por efecto de la temperatura, lo que ocasionará modificaciones en la densidad requerida a condiciones de superficie.

Como soluciones absolutas, las salmueras son especialmente vulnerables a los cambios de densidad con la temperatura. Si la presión hidrostática de una columna de fluido disminuye debido a la expansión térmica, puede que sea difícil controlar el pozo. La densidad de la salmuera debe corregirse tomando en cuenta la temperatura y la presión. La temperatura también tiene efecto sobre la estabilidad de varios aditivos, así como sobre la velocidad de corrosión.

Para la mayoría de los pozos en aguas profundas en el Golfo de México, el cambio de densidad relacionado con la temperatura en el pozo es insignificante (generalmente menos de 0.1 ppg. en total) debido a que los gradientes de temperatura del yacimiento son relativamente bajos (1.2 a 1.5 ° C por cada 100 pies de profundidad).

2.2.3.3 Temperatura de Cristalización.

La temperatura de cristalización de una salmuera es la temperatura a la cual un sólido (sal o cristales de hielo) se forma y se separa de la solución por precipitación, si se da el suficiente tiempo y las condiciones apropiadas. En salmueras de densidades elevadas como Cloruro de Calcio, Bromuro de Calcio y Bromuro de Cinc, la temperatura de cristalización es la temperatura a la cual la salmuera es saturada con una o más de sus sales. A esta temperatura, la sal menos soluble se vuelve insoluble y se precipita. El enfriamiento de la sal por debajo de la temperatura de cristalización resulta en más precipitación de sólidos de sal.

Cada concentración de salmuera tiene un punto de cristalización ó temperatura verdadera de cristalización (TCT). Este se produce durante la cristalización de la salmuera y se manifiesta con un aumento repentino de la temperatura de la solución, estabilizándose a un valor constante, antes de seguir enfriándose. El procedimiento más utilizado para medir la temperatura verdadera de cristalización (TCT) en salmueras de aplicación en yacimientos petrolíferos es el publicado por el Instituto Americano del Petróleo (API) como: API-RP-13J "Testing of Heavy Brines", en su cuarta edición, (ver pruebas para medir la TCT salmueras y formiatos, capítulo cinco), donde se proporcionan métodos para estimar el comportamiento y características físicas de salmueras pesadas utilizadas en operaciones de campo. (4)

Muchos operadores especifican como una buena práctica, una temperatura de cristalización de -9.4°C a -6.7°C (15°F a 20°F) por debajo de la temperatura más baja a la cual la salmuera estará expuesta. Como los cristales de sal tienen un volumen específico más pequeño que la salmuera, las salmueras no se expanden durante la cristalización. Por lo tanto, las líneas de fluido, las válvulas o los cabezales de las bombas no se romperán, como ocurre cuando el agua se congela.

Si se tienen salmueras de un solo componente, el punto verdadero de cristalización (TCT) depende de la densidad del fluido y no se puede ajustar; en mezclas de salmueras la TCT para cualquier densidad se puede ajustar mediante la variación de las cantidades relativas de cada sal. Varias mezclas de sal pueden formularse para una densidad en particular, cada una teniendo una temperatura de cristalización diferente. Generalmente las salmueras de temperatura de cristalización más baja serán más costosas.

En la práctica, se usan formulaciones especiales de salmuera para tomar en cuenta los cambios estacionales de la temperatura. Las mezclas de verano son fluidos que pueden ser usados en climas cálidos. Sus puntos de cristalización varían entre 7° a 20° C (45 a 68 °F). Las mezclas de invierno se usan en climas más fríos y tienen puntos de cristalización que varían desde aproximadamente -7° a -18°C (20° a menos de 0 °F). A veces se requieren formulaciones especiales para proporcionar una mezcla intermedia con un punto de cristalización comprendido entre los puntos de cristalización de las salmueras de verano e invierno. (6)

Problemas con la TCT al no seleccionar un buen fluido.

Para prevenir la cristalización de sólidos en una salmuera con densidades altas, los usuarios especifican la temperatura más baja esperada del ambiente. La precipitación de sólidos de sal por debajo de la temperatura de cristalización puede causar un sin número de problemas en la intervención del pozo.

Las masas de cristales de sal una vez formadas son difíciles de eliminar y pueden bloquear el acceso al pozo. Si los cristales de sal se asientan en las presas, la densidad de la salmuera bombeada al pozo podrá ser muy baja para contener las presiones de la formación. La temperatura de cristalización de una salmuera pesada varía al ajustar la concentración de las diferentes sales en el sistema. Por tanto, salmueras de una cierta densidad pueden formularse con numerosas temperaturas de cristalización.

Con salmueras diluyentes como agua de mar, Cloruro de Calcio 30% y Cloruro de Potasio 20%, la sal disuelta en el agua abate la temperatura de cristalización o punto de congelamiento de la salmuera. Esto significa que la temperatura a la cual el agua empieza a congelarse, se reduce por efecto de la sal disuelta.

Es importante hacer notar que cada sal tiene su punto de cristalización y en sales combinadas se considera la de menor valor. Esto es muy importante en pozos costa afuera, en tirantes de aguas profundas y ultra profundas.

En aguas profundas, la cristalización es más probable que ocurra en el fondo del mar (por lo general el punto más frío en el pozo), en la boca del pozo, en el BOP, en el estrangulador, en el árbol submarino y en las líneas de matar (kill lines). El estrangulador y las líneas de matar

son más vulnerables debido a que alcanzan la temperatura del fondo marino más rápidamente.

Dependencia de la temperatura de cristalización con la presión (PCT).

En salmueras divalentes de sales de calcio y zinc, la temperatura de cristalización aumenta con la presión. Para operaciones en aguas profundas la dependencia de la temperatura de cristalización con la presión (PCT) de una salmuera es el parámetro decisivo debido a las temperaturas frías y altas presiones en el fondo del mar. La aplicación de presión de 10,000 psia a salmueras divalentes eleva su temperatura de cristalización de -12.22 a -6.66 °C (10 a 20 °F). Las salmueras monovalentes registran una menor dependencia de la presión, por lo general solo variaciones entre -17.22 a -15 °C (1 a 5 °F) con el aumento de hasta 10, 000 psia. Pruebas recientes de ciertas mezclas monovalentes han demostrado una disminución interesante en el PCT con el incremento de la presión.

La fig. 2.3 muestra el efecto de la presión respecto a la temperatura de cristalización para tres mezclas de 1.43 g/cm³ (12 ppg) de salmueras CaBr₂/CaCl₂ de diferentes proporciones en un intervalo de presiones que van desde la atmosférica hasta 15,000 psi. La mezcla inferior (verde) tiene una TCT de -15 °C (5 °F), la mezcla intermedia (azul) registra una TCT de -10°C (14 °F), y la composición superior (rojo) muestra una TCT de -3.33 °C (26 °F) a la presión atmosférica y se observa cómo estos valores aumentan con el aumento de la presión.

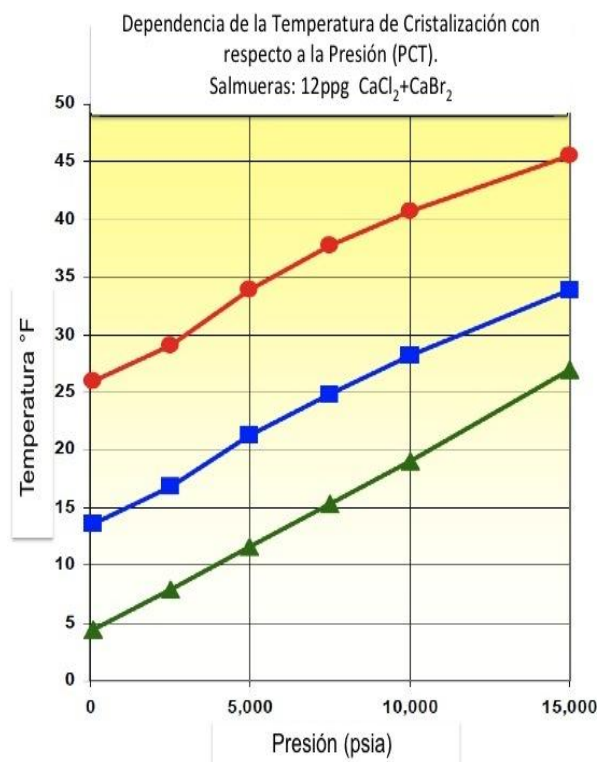


Fig. 2.3.- Efecto de la Presión sobre la Temperatura de Cristalización para 3 composiciones diferentes de 1.43 g/cm³ (12 ppg) de Ca Br₂/Ca Cl₂ de Salmuera.

La práctica aceptada para evitar la cristalización es elegir una mezcla de sales con una PCT que sea de -12.22 °C (10 °F) por debajo de la temperatura más baja prevista, considerando la presión probable más alta; lo que ocurre a menudo durante las pruebas de BOP. (3)

2.2.4 Compatibilidad de la Salmuera.

Un fluido de terminación al ingresar a una formación interactúa con la roca y el fluido original presente en la misma, ocasionando daño a la formación. Se debe evaluar y controlar dicha interacción con el propósito de disminuir el daño ocasionado, favoreciendo la producción del pozo. Además debemos evaluar la compatibilidad de la salmuera con otros fluidos y aditivos usados durante la terminación de pozos, tales como: fluidos empacadores, fluidos de pérdida de filtrado, fluidos de control submarino, etc.

2.2.4.1 Compatibilidad con la Formación.

Se debe conocer y analizar con detalle la litología de la formación, para evitar incompatibilidades al entrar en contacto con el fluido de terminación. A continuación se presenta una lista de consideraciones específicas a tomar en cuenta en formaciones de aguas profundas en el Golfo de México.

1. Se debe tener especial atención y cuidado en formaciones que contengan arcillas sensibles a las salmueras de: Cloruro de Calcio, Cloruro de Sodio, Bromuro de Calcio y mezclas de salmueras que puedan ocasionar algún efecto contraproducente en estas arcillas.
2. Espesor con areniscas limpias, con poca o ninguna cementación y menor esfuerzo de confinamiento, que pueda resultar en disgregación de arcillas, migración de finos y taponamiento de canales porosos.
3. Mineralogía sensible al pH de los fluidos y a los ácidos (por ejemplo aluminio rico en zeolita, clinoptilotita, etc.).
4. Aceite de "humectación", causado por los fluidos de perforación sintéticos. Estos pueden cambiar la mojabilidad de la roca del yacimiento.

Una descripción petrográfica y de mineralogía será útil en la selección de un sistema de salmuera sobre otra. Estudios de sensibilidad deben incluir la roca del yacimiento, láminas de lutita y lutitas adyacentes. (7)(8)

El Daño a la formación por incompatibilidad roca-fluido, se presenta con más detalle en el capítulo 3.

2.2.4.2 Compatibilidad con los Fluidos del Yacimiento.

El daño de formación resulta también de incompatibilidades entre el fluido de terminación y los fluidos del yacimiento, cuando existe incompatibilidad entre fluidos, se puede presentar precipitación de sólidos y/o reacciones químicas, además de una probable formación de emulsiones ocasionando un daño severo, lo anterior se describe más ampliamente en el capítulo 3.

2.2.4.3. Compatibilidad con los fluidos empacadores, de fracturamiento, estimulación química y ácidos.

Un fluido empacador no debe ocasionar daño a la formación (hinchazón de arcillas, cambio de mojabilidad, formación de emulsiones, etcétera), además, no debe dañar los elastómeros de los empacadores y mucho menos causar incompatibilidades con los fluidos de terminación ó los fluidos del yacimiento. Si un fluido empacador es base agua, este debe estar libre de sólidos, por otra parte, debido a su gran habilidad para disolver un gran número de compuestos inorgánicos si no se tiene un control estricto de los iones en solución, pueden reaccionar formando precipitados insolubles en el pozo, por lo tanto la calidad del agua usada para preparar los fluidos empacadores debe cumplir con ciertos parámetros de calidad. En ocasiones el mismo fluido de terminación es usado como fluido empacador.

La estimulación de pozos debe ser cuidadosamente diseñada para evitar que los fluidos de tratamiento inyectados contra la formación, puedan dejar residuos por precipitaciones secundarias o incompatibilidades con los fluidos de la formación y con los fluidos de terminación. Los fluidos ácidos de estimulación son las fuentes de mayor potencial de daños, estos puede llevar productos de corrosión de tuberías hacia la formación, al gastarse el ácido estos compuestos productos del fierro, vuelven a precipitarse en la roca.

Todos los fluidos de estimulación llevan productos químicos, que puede cambiar la mojabilidad de la roca, crear emulsiones, causar precipitaciones, etc. Por lo tanto, debemos considerar para la selección de un fluido óptimo, que este sea compatible con la roca de la formación, con los fluidos del yacimiento y con el fluido de terminación. (3)(7)(9)

2.2.4.4 Compatibilidad con los materiales para control de filtrado y materiales para pérdida de circulación.

Dentro de la operación de control de pozos se generan pérdidas de filtrado o pérdidas parciales de circulación a la formación. Estos sucesos dañan a la formación.

Los fluidos de terminación deben tener compatibilidad con los aditivos que controlan este filtrado y evitan pérdidas de circulación. Los biopolímeros se utilizan comúnmente como viscosificadores y agentes para el control de pérdidas de fluido, sin embargo, en la mayoría de las salmueras se requiere además de biopolímeros, el uso de materiales que taponen temporalmente la formación, como el carbonato de calcio. (6)(9)

2.2.4.5 Compatibilidad con los fluidos de control submarino y elastómeros.

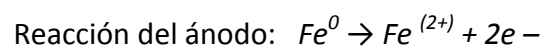
Justo antes de instalar el colgador de la tubería en un árbol submarino, el fluido de control submarino (utilizado para operar los sistemas submarinos, tales como las válvulas de seguridad del subsuelo) y metanol, entran en contacto directo con la salmuera de terminación.

Las pruebas de laboratorio confirman que las salmueras de terminación más pesadas son incompatibles con el metanol, y algunas salmueras dentro de un rango de densidad específica son incompatibles con determinados fluidos de control. Cuando esto pasa la precipitación de sales de la salmuera y la separación de los componentes del fluido de control ocurren de inmediato al entrar en contacto. (3)(9)

Cada tipo de fluido de perforación o terminación utilizado en un pozo debe ser compatible con los elastómeros y sellos usados en las herramientas pozo abajo y con el equipo en superficie del pozo. Las incompatibilidades entre el fluido y los elastómeros pueden resultar en reparaciones de equipo, filtraciones, o falla catastrófica del equipo de seguridad.

2.2.5 Corrosión.

La corrosión es el deterioro del acero o de sus propiedades debido al medio ambiente. Para que se lleve a cabo la corrosión son necesarios cuatro elementos: un ánodo, un cátodo, un electrolito y una trayectoria conductiva, donde intervienen los agentes corrosivos; O₂, CO₂ y H₂S así como las disoluciones salinas y ácidas. Los inhibidores de corrosión no la evitan, pero si la disminuyen. La reacción que ocurre en las tuberías es:



Los inhibidores aniónicos son atraídos hacia una superficie anódica y están formados a base de un radical del tipo R – COOH, tienen cargas negativas. Los inhibidores catiónicos están en general formados por aminas que contienen átomos de N₂, los cuales tienen carga positiva y son atraídos a una superficie catódica.

Los inhibidores no aniónicos tienen ambas características, es decir son atraídos por el ánodo o por el cátodo y tienen la particularidad de una alta adsorción sobre la superficie del metal, por lo que retardan la corrosión.

La corrosión puede ser costosa por daños a la tubería y piezas del pozo y puede incluso ocasionar la pérdida completa del mismo. Los factores que influyen a la corrosión incluyen:

- Temperatura. Generalmente, los índices de corrosión se duplican por cada 31°C (55°F) de aumento de la temperatura.
- Velocidad de flujo. Cuanto mayor es la velocidad del fluido, tanto más alto es el índice de corrosión debido a la erosión de la película protectora (óxido, aceite, aminas, etc.).
- Sólidos. Los sólidos abrasivos remueven las películas protectoras y causan aumento de los ataques corrosivos.
- Factores metalúrgicos. Las cascarillas de laminación y el tratamiento térmico de los tubos pueden causar corrosión localizada.
- Agentes corrosivos. Agentes corrosivos tales como el oxígeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno pueden aumentar la corrosión y provocar fallas de los tubos. Ver tabla 2.5

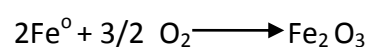
Contaminantes	Posibles Fuentes
O ₂	Aireación
CO ₂ y H ₂ S	Agua y gas de formación, actividad bacteriana.
SALES SOLUBLES	Fluidos de Control-Agua de la formación
ÁCIDO MINERAL	Estimulación con aditivos
ÁCIDO ORGÁNICO	Aditivos del lodo.

Tabla 2.5.- Agentes corrosivos y sus probables fuentes.

2.2.5.1 Agentes Corrosivos.

a). Oxígeno.

El oxígeno es el agente corrosivo más común cuya presencia acompañada de pequeñas cantidades de humedad causa oxidación al acero. El oxígeno ocasiona corrosión uniforme y picaduras, ruptura por torceduras y por fatiga. En los sistemas de fluidos base agua expuestos al aire de la atmósfera, la tubería está expuesta a condiciones severas de corrosión.



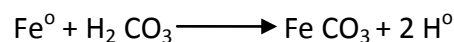
El contenido en oxígeno de los fluidos es difícil de determinar, y en el campo la mayoría de los ingenieros no tiene acceso a los equipos apropiados para cuantificarlo. Debido a que el contenido en oxígeno disuelto varía al cambiar las condiciones durante el día, es difícil elegir

un secuestrante de oxígeno con un índice determinado, para eliminar una concentración de oxígeno conocida. La solubilidad de los gases en un líquido está directamente relacionada con la concentración de sólidos totales disueltos; cuanto más alto sea el contenido en sólidos disueltos, tanto menor será la solubilidad de gases en el líquido. En un pozo con temperatura elevada, el contenido de oxígeno debe ser mucho menor.

Algunos productos usados como secuestrantes de oxígeno contienen sulfitos que reaccionan con el oxígeno disuelto en los fluidos para formar sulfatos, eliminando los efectos corrosivos del oxígeno disuelto. Secuestrantes de oxígeno que contengan sulfuros no deben aplicarse salmueras de calcio, ya que estos propician incrustaciones de calcio que causan diversos problemas.

b). Bióxido de Carbono.

El bióxido de carbono soluble en agua forma un ácido débil, ácido carbónico (H_2CO_3) que corroe el acero, proceso conocido como “corrosión dulce” que resulta en la formación de escamas del acero. Provoca una pérdida de espesor en el cuerpo de la tubería, a menos que el pH se mantenga por encima de 6. Cuando el CO_2 y O_2 se presentan juntos, la corrosión es mayor que la que se presenta estando uno solo. La reacción que ocurre es:



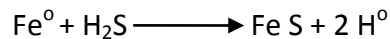
El CO_2 en los fluidos tiene su origen en el gas de formación, en la descomposición térmica de sales disueltas, en los aditivos orgánicos de los fluidos de control o en la acción de las bacterias sobre estos últimos.

En general conforme la presión (p) se incrementa, también crece la acción corrosiva del CO_2 . Cuando la presión parcial de CO_2 es mayor de 30 psi, se tienen problemas de corrosión, cuando varía entre 30 y 7 psi, la corrosión es posible y cuando la presión es menor de 7, es improbable.

c). Ácido Sulfhídrico.

Disuelto en agua el ácido sulfhídrico forma un ácido menos corrosivo que el ácido carbónico, aunque puede causar picaduras, particularmente en presencia de oxígeno y/o bióxido de carbono. Una acción más significativa del H_2S es su efecto sobre una forma de hidrógeno molecular conocida como (rompimiento por tensión debido al sulfuro “SSC” (Sulfide Stress Cracking)). El estándar NACE MR-01-75 especifica los límites de presión parcial en un ambiente de gas amargo. Si la presión total excede de 65 psi y la presión parcial del H_2S en el gas, excede 0.05 psi, existe un problema potencial. El H_2S en fluidos de control puede provenir del gas de formación, de acción bacteriana sobre sulfatos solubles o por degradación térmica de aditivos que contengan sulfuros en los fluidos de control. Las fracturas por esfuerzo y corrosión son causadas por la presencia del elemento corrosivo y esfuerzo de tensión. Los iones libres de hidrógeno penetran la estructura del metal

causando pérdida de ductilidad e incrementando la susceptibilidad a la fractura (SSC). La reacción química que ocurre es:



d). Sales disueltas (cloruros, carbonatos, sulfatos).

Como en el caso del CO₂ y H₂S los problemas asociados con cloruros, se incrementan con la profundidad y la presión. Los factores que contribuyen a la fractura y corrosión bajo esfuerzo por cloruros "CSCC"(Caustic Stress Corrosion Cracking), involucran Temperatura, Presión, Contenido de O₂, pH y contenido de Cloro. Para los procesos de corrosión que involucran reacciones electroquímicas, el incremento de conductividad puede resultar en altas tasas de corrosión. Las soluciones concentradas de salmueras son menos corrosivas que las salmueras diluidas.

e). Ácidos.

Los ácidos corroen los metales por valores de pH bajos (causando liberación del H₂). El O₂ disuelto acelera la tasa de corrosión de los ácidos. Acelera la liberación del H₂ molecular.

2.2.5.2 Tipos de corrosión

La corrosión acuosa de los metales involucra dos zonas de reacción electroquímica muy próximas entre sí: una zona de reacción catódica, en la cual los electrones se toman del metal para reducir un reactante (por ejemplo, protones, agua u oxígeno) a un electrolito (frecuentemente una disolución de sales) la cual está en contacto con el metal y una zona de reacción anódica, en la cual se oxida el metal (se corroe), liberando electrones hacia el metal. Los electrones se mueven a través del metal desde la zona anódica hacia la catódica y equilibran las reacciones electroquímicas. Los efectos de la corrosión más comúnmente encontrados en el ambiente de los yacimientos caen, generalmente, dentro las siguientes categorías:

- **Corrosión general**

La corrosión general es un proceso relativamente lento donde la pérdida del metal es relativamente uniforme en todas las superficies expuestas y ocurre típicamente a largo plazo. El acero al carbono y los aceros de baja aleación son particularmente susceptibles a la corrosión general en ambientes ácidos.

- **Corrosión por picaduras**

Las picaduras son típicamente zonas de corrosión anódica, de dimensiones milimétricas, comúnmente asociadas con elevadas concentraciones de cloruros en la solución. Las

picaduras comienzan con la ruptura localizada de una escama de pasivación en un metal. Esto expone pequeñas áreas de metal oxidable. El cloruro emigra preferentemente hacia estas zonas anódicas locales y ayuda en la eliminación de metal oxidado anódicamente, para formar picaduras. La superficie del metal que está fuera de las picaduras es catódica y soporta la reducción de, por ejemplo, el oxígeno disuelto desde el electrolito. La corrosión por picaduras se caracteriza por una elevada relación entre las áreas catódicas y anódicas.

- **Corrosión por fractura y esfuerzo (SCC)**

Es un efecto destructivo y de acción rápida de la corrosión que puede causar una falla catastrófica de los elementos tubulares y del equipamiento fabricado con aleaciones resistentes a la corrosión, a veces en cuestión de días. La SCC (Stress Corrosion Cracking) se desarrolla a partir de defectos locales en la película de óxido superficial, frecuentemente a partir de sitios de corrosión por picaduras activas. Para que ocurra la SCC, se requieren tensiones sobre el material, además de un ambiente corrosivo y un material susceptible. Los esfuerzos, las temperaturas y las concentraciones crecientes de iones de haluros, junto con gases corrosivos en el yacimiento, aumentan el riesgo de fallas del metal por SCC. (10)

2.2.5.3 Inhibidores de corrosión

Un inhibidor de corrosión es un producto químico que reduce apreciablemente las pérdidas metálicas cuando se agrega en bajas concentraciones a un medio corrosivo. Las sustancias químicas usadas como inhibidores de corrosión incluyen compuestos tanto inorgánicos como orgánicos.

Los fluidos de terminación normalmente requieren de inhibidores para controlar la corrosión. Estos últimos pueden provocar un bloqueo por emulsión (emulsion block), alterar la mojabilidad de la roca y precipitar el Fe^{+++} , por tanto es de enorme importancia tener un fluido de terminación que sea compatible con los inhibidores de corrosión que sean requeridos. La selección del fluido adecuado para la operación de terminación de pozos requiere de esta compatibilidad.

Los productos recomendados para tratamiento de agentes corrosivos en fluidos de terminación y reparación son:

- BARACOR 100 (a base de aminas)
- BARACOR 450 (a base de tiocinatos)

2.2.6 pH.

El pH es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución, numéricamente igual a 7 para soluciones neutras, que se incrementa con el aumento de la alcalinidad y disminuye con el

aumento de la acidez. Para soluciones diluidas, el pH puede definirse como el logaritmo base 10 negativo de la concentración de hidrógeno en la solución $[H^+]$:

$$\text{pH} = -\log[H^+] \dots\dots\dots \text{Ec. 2.2}$$

En la ausencia de hidrólisis, soluciones diluidas de sales neutras muestran un pH neutro. Sin embargo, las sales usadas en la industria petrolera muestran valores de pH distintos, debido a las concentraciones altas. Las salmueras de alta densidad comúnmente utilizadas en yacimientos petroleros (CaCl_2 , CaBr_2 y ZnBr_2) tienen un pH ácido por naturaleza, y los intentos de elevar el pH en estas salmueras, hasta niveles alcalinos, puede dar como resultado la precipitación de sales insolubles de calcio o de cinc.

El pH de salmueras con densidades cercanas a 1.39 gr/cc es casi neutro y disminuye progresivamente con el aumento de densidad. Ver tabla 2.6

SALMUERA	DENSIDAD	pH
(Tipo)	(gr/cc)	(Valor)
NaCl/NaBr	1.08-1.05	7.0-8.0
CaCl ₂	1.39	6.5-7.5
CaBr ₂	1.70	6.5-7.5
CaCl ₂ /CaBr ₂	1.80	6.0-7.0
CaCl ₂ /CaBr ₂ /ZnBr ₂	1.92	4.5-5.0
CaCl ₂ /CaBr ₂ /ZnBr ₂	2.16	2.5-3.0
CaCl ₂ /CaBr ₂ /ZnBr ₂	2.28	1.5-2.0

Tabla 2.6.- Variación del pH con la densidad y composición de las salmueras.

El pH es considerado como uno de los factores más importantes de corrosión en fluidos de terminación y empaque. Las salmueras que contienen ZnBr_2 muestran los valores más bajos de pH debido a la hidrólisis de esta sal y son las más corrosivas. Sin embargo, las salmueras que contienen Cloruro, tienden a ser más corrosivas que las salmueras que contienen bromuros. La tasa de corrosión de las salmueras de alta densidad se disminuye agregando aditivos como: inhibidores de corrosión y secuestrantes de oxígeno. (4)(6)

2.2.7 Formación de Hidratos.

Los hidratos de gas (o hidratos clatráticos) son sólidos cristalinos similares al hielo formados a partir de mezclas de agua y gas natural, por lo general, metano. Las moléculas de agua (anfitrionas), mediante enlaces de hidrógeno, forman estructuras cristalinas que definen varias cavidades. Las moléculas de gas huésped ocupan las cavidades cristalinas y, cuando se

llena un número mínimo de cavidades, la estructura cristalina se convierte en una forma sólida y estable de hidrato de gas, incluso a temperaturas muy superiores al punto de fusión del hielo de agua. El esquema de la figura 2.4 muestra una jaula de hidrato con una sola molécula de gas.

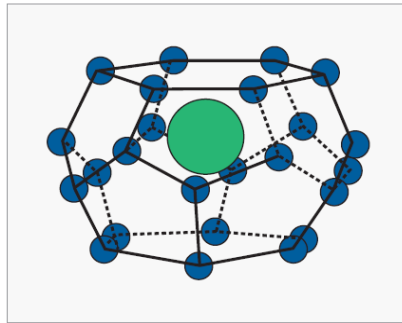


Figura 2.4.- Hidrato de gas. Las líneas de color negro representan al hidrógeno, las esferas azules al oxígeno y la esfera verde en el centro es una molécula de gas metano.

En ambientes de aguas profundas a menudo se presentan los cinco elementos necesarios para la formación de hidratos:

1. Baja temperatura
2. Alta presión en el fondo marino
3. Concentración adecuada de gas
4. Agua de los fluidos de perforación base-agua, agua de formación, agua de mar o salmueras de terminación.
5. Tiempo

Los hidratos de gas se forman cuando las condiciones de presión, temperatura, saturación de gas y químicas locales se combinan para hacer que sean estables. Las bajas temperaturas del lecho marino en combinación con las altas presiones del fluido promueven la formación de hidratos de gas, tanto en las etapas de construcción como de producción de los pozos.

En operaciones en yacimientos, especialmente en aguas profundas, la formación de hidratos de gas implica graves consecuencias económicas y de seguridad. Como el hielo se adhiere a la superficie de metal, se forman rápidamente, lo que interfiere con el funcionamiento de los preventores (BOPs).

Durante la perforación y terminación de pozos con fluidos de base acuosa, pueden formarse hidratos en el caso de una arremetida de gas, todo dependerá de la composición del gas, la presión y temperatura del sistema, así como de la salmuera de terminación. Los hidratos de gas pueden formarse en la sarta de perforación, en la sarta de terminación, en los preventores y en las tuberías de estrangulamiento. Esto puede resultar en condiciones potencialmente peligrosas, es decir, obstrucción de flujo, problemas en la estabilidad del pozo (formación de pequeños huecos o cavernas) e incluso el abandono del mismo. Existen casos reportados en la literatura, donde las pérdidas de tiempo fueron de entre 50 y 70 días por causa de la formación de hidratos.

2.2.7.1 Condiciones de Equilibrio del Hidrato.

Las mediciones de laboratorio determinan las condiciones (presión y temperatura) en las que los hidratos pueden existir cuando se tiene una concentración de gas y un fluido base agua. Como se muestra en la figura 2.5 el riesgo de llegar a formar hidratos existe en el área izquierda de la curva de equilibrio. Con una salmuera particular y una composición de gas a una temperatura de fondo marino de 3.33 °C (38 °F), la presión máxima libre de hidratos es de unos 5,000 psia en el fondo del mar.

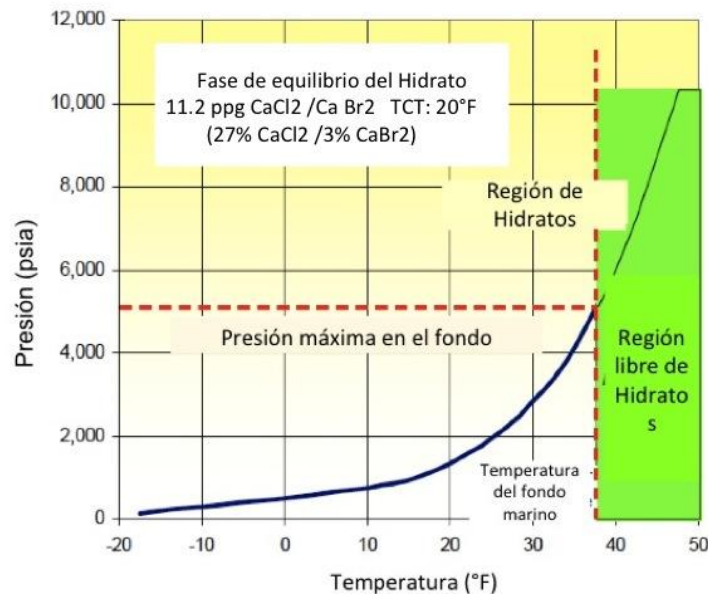


Fig. 2.5.- Efectos de la presión y temperatura sobre la formación de hidratos

La figura 2.6 representa una curva de equilibrio de hidratos para agua dulce cuando se mezcla con un gas natural, común en la zona Green Canyon del Golfo de México. (3)

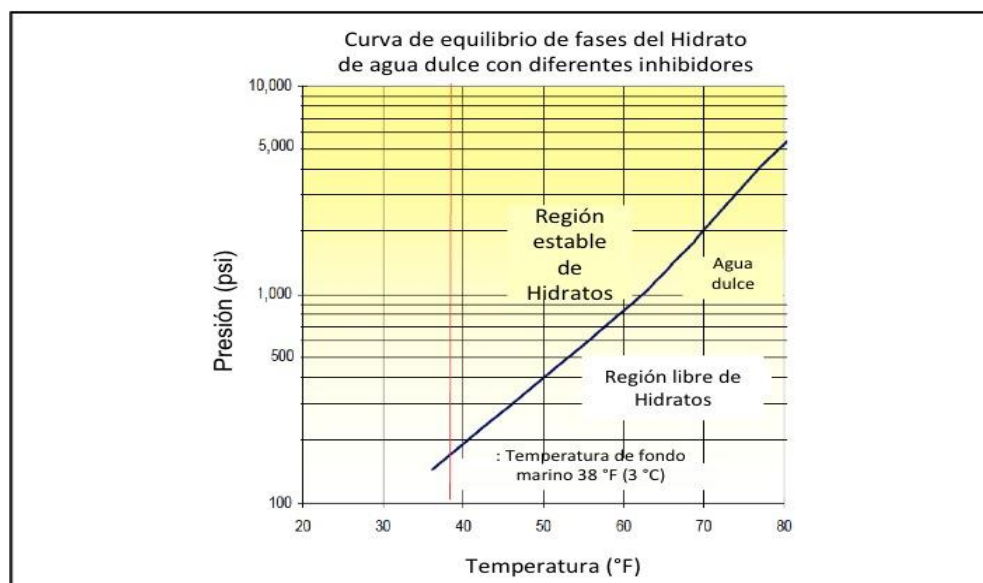


Fig. 2.6.- Curva de equilibrio de Hidratos para agua dulce cuando se mezcla con gas natural (similar a la encontrada en el área de Green Canyon, Golfo de México).

2.2.7.2 Inhibición de Hidratos.

Como regla general, el efecto de la inhibición de un lodo o salmuera saturada de sal ($NaCl$) no sería adecuado para evitar la formación de hidratos en profundidades de agua superiores a 1,000 m. Por lo tanto, se utiliza una combinación de sales e inhibidores químicos que pueden proporcionar la inhibición necesaria para impedir la formación de hidratos.

Cuando se utilizan fluidos de terminación de base acuosa es vital que tengan las propiedades adecuadas de inhibición de hidratos. Estas podrían ser las propiedades inherentes del fluido o las proporcionadas mediante la adición de aditivos.

Se sabe que las salmueras concentradas son muy buenas inhibidoras de hidratos de gas. Se las llama inhibidores inertes, es decir, inhibidores que no entran en la fase del hidrato de gas pero influyen en el equilibrio termodinámico a través de su efecto sobre la actividad del agua. Los iones de las salmueras interactúan con los dipolos de las moléculas de agua mediante un enlace mucho más fuerte que las fuerzas de Van der Waals, que generan la agrupación en torno a las moléculas apolares del soluto. Esta agrupación también provoca una disminución de la solubilidad de las potenciales moléculas de hidratos en el agua (un fenómeno conocido como “desalado”) como efecto secundario. Ambos efectos se combinan para requerir de mucho más enfriamiento para superar los cambios estructurales que requiere la formación de hidratos.

El efecto de las salmueras en la temperatura de formación de hidratos se puede estimar utilizando los datos de abatimiento del punto de congelación.

Existe una regla simple para predecir el efecto de la salmuera en la temperatura de formación de hidratos de cualquier gas natural:

$$TEH_{(SALMUERA)} = TEH_{(AGUA)} - 0.8 [FPD_{(SALMUERA)}] \dots\dots\dots Ec. 2.3$$

Donde:

$TEH_{(SALMUERA)}$ = Temperatura de equilibrio del hidrato para la salmuera

$TEH_{(AGUA)}$ = Temperatura de equilibrio del hidrato para el agua

$FPD_{(SALMUERA)}$ = Depresión del punto de congelación para la salmuera

Esta simple regla general es muy útil en la predicción de la TEH (temperatura de equilibrio del hidrato) en salmueras de baja concentración, donde se dispone de datos respecto del punto de congelación (es decir respecto a la Temperatura Verdadera de Cristalización, TCT). En salmueras de mayor concentración, donde no hay datos del punto de congelación (respecto a la TCT), no existe una manera sencilla de calcular la TEH. En mezclas de salmueras concentradas, tales como mezclas de salmueras formiatos de cesio y potasio, no

hay datos disponibles del punto de congelación ya que la totalidad de la curva de TCT representa la temperatura de cristalización.

En consecuencia, no hay una manera sencilla de predecir la TEH (Temperatura de equilibrio del hidrato) para salmueras concentradas. Sin embargo, sabemos que un factor que influye en la formación de hidratos es la actividad del agua. Por lo tanto, puede suponerse que las salmueras con baja actividad de agua tienen excelentes propiedades de inhibición de hidratos. (4)

2.2.8 Costo.

El diseño de una salmuera con temperatura de cristalización muy baja puede incrementar el costo del fluido significativamente. Sin embargo una salmuera menos costosa con una temperatura de cristalización más alta, puede incrementar costos por la pérdida de tiempo en el pozo, debido a la cristalización del fluido en las bombas, en las líneas y en las presas de almacenamiento. Las salmueras con temperaturas de cristalización bajas, como norma, serán más costosas en su utilización, pero el asumir su costo generalmente reditúa en beneficios operativos que se traducen en ahorros al prevenir la precipitación de sólidos. (6)(9)

En la estimación del costo asociado al fluido seleccionado se debe considerar:

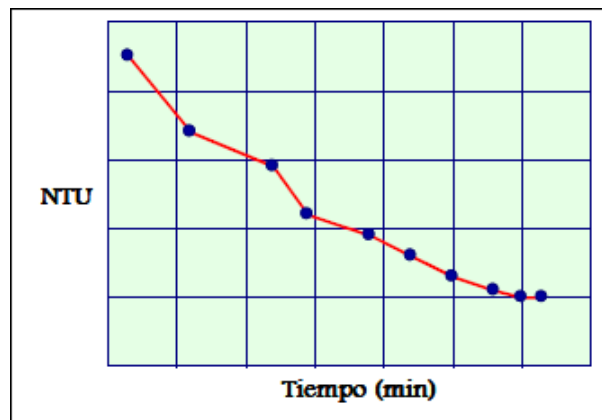
- Los costos iniciales por la adquisición de los fluidos, transporte, preparación y tratamiento, etcétera.
- Los costos de mantenimiento por acondicionamiento del fluido.
- Los posibles costos por corrosión de las tuberías, pescas o string shot por recuperación de aparejos por atrapamiento o pegadura de tuberías debido al asentamiento de sólidos.
- El costo por daño a la formación y su efecto en la productividad, además del aspecto de seguridad y minimizar ó evitar la contaminación del medio ambiente.
- Se deben también considerar los costos logísticos debido a la ubicación del pozo.

2.3 Turbidez.

La turbidez se refiere al grado de opacidad debido a la presencia de partículas insolubles o inmiscibles en la salmuera. La turbidez es una función de la limpieza del fluido. Si el fluido contiene sólidos de lodo de perforación, sal no disuelta, costras de tuberías, aire, etc., la turbidez será alta. El índice de turbidez a menudo se asocia con el daño a la formación.

La turbidez de un fluido es una medida de la luz dispersada por las partículas suspendidas en el fluido, y se mide con un Nefelómetro. La Nefelometría es la técnica que consiste en proyectar un haz luminoso sobre una muestra y medir la cantidad de luz dispersada a cierto

ángulo. Un fluido limpio es aquel que no contiene partículas de diámetro mayor a dos micras y da un valor de turbidez no mayor a 30 NTU, ver gráfica 2.7 y observar su relación con el tiempo.



Gráfica 2.7.- Tiempo vs NTU (Unidad de Turbidez Nefelométrica)

El valor de NTU disminuye cuando se limpia el fluido. Esto se logra dejando que los sólidos se depositen o floten, filtrando el fluido a través de cartuchos de un filtro prensa o usando una combinación de todos estos métodos.

2.4 Filtración.

Es importante e imprescindible la Filtración de los Fluidos de Terminación, para ser usados en los procesos de acondicionamiento del pozo, evitando su contaminación, el daño a la formación y disminución de la producción.

La Filtración es un proceso usado para eliminar los sólidos suspendidos en el fluido de control, haciendo pasar dicho fluido a través de un medio poroso, los sólidos quedan retenidos en la superficie del medio filtrante en forma de torta y se obtiene un fluido filtrado libre de sustancias sólidas en suspensión. (Los sólidos disueltos se eliminan mediante un proceso químico). En los fluidos de terminación, los materiales suspendidos son agentes densificantes, sólidos de perforación, arena, etcétera.

2.4.1 Objetivo de la Filtración.

El uso de fluidos limpios en la terminación del pozo, evita el daño por deposición de sólidos en los pozos y canales de la formación. Al operar eficientemente todas las partes de fricción existentes en él, se disminuyen los problemas mecánicos del aparejo de producción. De esta manera, aumenta la productividad de las actividades de terminación y reparación de pozos.

2.4.2 Eficiencia de la filtración.

La eficiencia de filtración se mide mediante el parámetro Beta (β):

Beta (β) compara la distribución del tamaño de partícula y el contenido de las mismas, antes y después de la filtración.

.....Ec. 2.4

(β) es la eficiencia en la eliminación de sólidos.

El parámetro (β) es un factor determinado en el laboratorio que es proporcionado por el fabricante del Equipo de filtración, no es un elemento que pueda determinarse en el campo. Ver tabla 2.7 (5)

BETA (β)	(%) Ef. Filt	BETA (β)	(%) Ef. Filt
1	0	75	98.67
2	50	100	99
4	75	1,000	99.9
5	80	5,000	99.98
10	90	10,000	99.99
20	95	∞	100
50	98	--	--

Tabla 2.7 Valores de (β) vs. La eficiencia de la filtración.

2.4.3 Tipos de Filtro.

Existe una gran variedad de equipos de filtración dentro de los cuales podemos mencionar los siguientes:

- filtros de cartucho de rango absoluto
- filtros de cartucho de rango nominal
- filtro de prensa

El filtro de prensa es el equipo más utilizado en la industria petrolera.

- **Filtro de Prensa.**

El filtro prensa o filtro tipo D.E. como es comúnmente conocido, se usa en un amplio rango de aplicaciones, que van desde lodos pesados hasta el alto requerimiento de claridad de los fluidos limpios. Observar las figuras 2.8 y 2.9.

El filtro prensa se caracteriza por su versatilidad y resistencia que lo hacen muy atractivo para filtrar los fluidos de terminación, y una estructura robusta que permite seleccionar al filtro para su uso en el campo petrolero.



Fig. 2.8 Filtro Prensa.

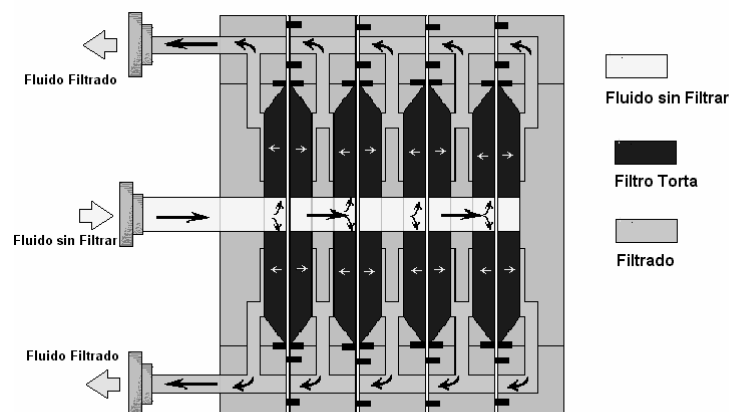


DIAGRAMA DE FLUJO DEL FILTRO-PRENSA

Fig. 2.9 Diagrama de flujo del filtro-prensa

- **Medio Filtrante**

Es una membrana porosa a través del cual es forzado a pasar el fluido produciéndose la separación de las partículas sólidas atrapadas dentro sus poros formando una capa de torta sobre la superficie de la misma. Ver figura 2.10.

- **Torta de filtración**

Es la capa formada por las partículas sólidas que son retenidas sobre la superficie del medio filtrante, forma una masa voluminosa de partículas de forma irregular y posee conductos capilares por los cuales circula el fluido filtrado en forma laminar.

- **Ayuda-Filtro**

Es un material poroso, químicamente inerte al líquido que se filtra, no sensible a la presión, finamente dividido que se agrega a los fluidos a filtrarse para reforzar la proporción de flujo y remoción de sólidos.

- **Líquido Sucio - Líquido Filtrado.**

Líquido sucio: Es el líquido a filtrar, contiene partículas sólidas en suspensión.

Líquido Filtrado: Es el líquido exento de partículas sólidas y que resulta del proceso de filtración.

- **Tierra de Diatomeas.**

Es una ayuda de filtración en el proceso de separación de sólidos y líquidos. Está compuesta por esqueletos fósiles de plantas acuáticas microscópicas. Las Diatomeas o diatomáceas tienden a empaquetarse bien y a formar una torta filtrante altamente permeable, estable e incompresible, ya que su composición es casi toda de Sílice, son virtualmente insolubles, salvo en ácido fluorhídrico. (5)(6)

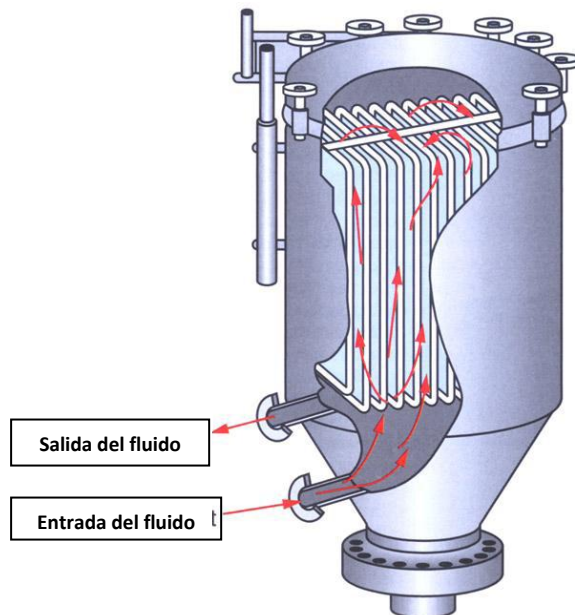


Fig. 2.10 Unidad de Filtración.

2.4.4 Proceso de Filtración.

- Desplazar el lodo de perforación circulando agua (de mar, fresca o salmuera) por ambos, TP y espacio anular. Correr el rascador de tubería.
- Una vez desplazado el lodo, se filtra el fluido de desplazamiento para asegurar sólidos con tamaño inferior a 2 micrones, previa limpieza de tanques y líneas. Se prefiere utilizar tubería de trabajo limpia.
- Se introduce el fluido de terminación "limpio", filtrado hasta 2 micrones. El cual también se filtra, después de efectuados los disparos.
- Cuando el fluido está limpio hasta el nivel deseado, se saca la tubería de trabajo y se prepara el pozo para la estimulación o el empacamiento con grava.

2.5 Proceso de Selección para Fluidos de Terminación en Aguas Profundas.

1. Escoger la salmuera candidata para dos requisitos: la densidad y la temperatura de cristalización.
2. Utilizar modelos de inhibición de hidratos e identificar la necesidad de alguno (por ejemplo metanol o etilenglicol).
3. Utilizar los datos petrofísicos para evaluar los problemas de sensibilidad de la formación, seguimiento a pruebas en muestras de núcleo para confirmar la compatibilidad de las salmueras candidatas con la formación productora y lutitas intercaladas o adyacentes.
4. Llevar a cabo pruebas en las salmueras candidatas restantes para evaluar la compatibilidad con los fluidos del yacimiento (gas, agua, condensado o petróleo), identificar la posible necesidad de inhibidores de emulsión.
5. Comprobar las compatibilidades con los fluidos de control submarinos.
6. Comprobar las compatibilidades entre los fluidos del yacimiento y todos los otros fluidos usados en la terminación: frac geles, ácidos, aditivos de los fluidos empacadores, inhibidores de corrosión, etc.
7. Comparar los fluidos candidatos en términos de costos, beneficios, riesgos, logística y asuntos ambientales.

2.6 Pruebas de confirmación del fluido de terminación seleccionado.

Una vez que el fluido de terminación ha sido seleccionado, se recomiendan las siguientes pruebas:

1. Medir la dependencia de la temperatura de cristalización con respecto a la presión (PCT) de la composición de la salmuera con aditivos.
2. Confirmar la curva de equilibrio de hidratos
3. Diseñar procedimientos de control de densidad que no comprometan la inhibición de hidratos y PCT.
4. Confirmar la compatibilidad de la salmuera con la formación y otros fluidos de terminación (frac fluids y ácidos), en presencia de hierro.
5. Confirmar la compatibilidad de la salmuera con los fluidos del yacimiento en presencia de hierro.
6. Medir las tasas de corrosión en metales específicos, determinar la dosis necesaria de inhibidores de corrosión, modificadores de pH y absorbedores de oxígeno. Las tasas de corrosión deben ser medidas por un mínimo de 28 días. (3)

Referencias.

- 1.- **“Terminación de pozos en Aguas Profundas”**, tesis; Chávez Pérez José Luis, López Arrollo Juan Carlos, capítulo 1 y 4, págs. 3-69; UNAM, Enero 2010.
- 2.- <http://www.fte-energia.org/E104/07.html> consultada el 13 de Enero del 2013.
- 3.- **“Enfoque sistemático para la selección de fluidos de terminación para pozos submarinos en aguas profundas”**; Stephen J. Jeu, *Thunderbyrd Energy Consulting*; Darrell Foreman, *Halliburton/Baroid Completion Fluids*; Bill Fisher, *Mariner Energy, Inc.* American Association of Drilling Engineers, AADE-02-DFWM-HO-02; Abril 2002, Houston Texas.
- 4.- **“Propiedades Físicas y Químicas”**, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Abril 2011.
- 5.- **“Fluidos de Control para la Terminación de Pozos en Aguas Profundas”**; Apuntes de clase de fluidos de control para aguas profundas, F.I.-UNAM-(2012), Dra. Martha Leticia Cecopieri Gómez.
- 6.- **“Fluidos de Control, Tomo III”**, Capitulo IX, pág. 30; Un siglo de la perforación en México”, PEMEX, PEP, UPMP.
- 7.- **“Análisis de un Fluido de Terminación para determinar si previene el daño a la formación en los campos Fanny y Dorine”**, Tesis; Barragán Ernesto, Tapia Daniel; capítulo 1 y 2, pág. 25-77; Guayaquil, Ecuador, 2008.
- 8.- **“Los Fundamentos de la Mojabilidad”**; Abdallah Wael, Edmonton, Canadá; Buckley Jill S., New México, E.U.A.; Carnegie Andrew, Kuala Lumpur, Malasia; Fordham Edmund, Cambridge, Inglaterra; Oilfield Review, 2007.
- 9.- **“Compatibilidades e Interacciones”**, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Julio 2007.
- 10.- **“Salmueras de Formiato; Compatibilidad con los metales”**, Howard Siv, Milliams Derek, Dean Frank; Cabot Specialty Fluids, Dic. 2006.

CAPITULO 3. Daño a la Formación.

3.1 Introducción.

Muchos pozos producen menos de su potencial, existe una barrera o daño a la formación alrededor de estos. Esta barrera es causada por una zona de permeabilidad reducida alrededor de la pared del pozo que resulta principalmente de la contaminación por partículas de lodo o filtrado, lo que ocasiona una caída de presión adicional en el flujo de los fluidos.

La baja producción de un intervalo productor puede tener que ver con un cambio litológico local ligado al ambiente geológico deposicional, que ha provocado por algún motivo geológico, una disminución de la porosidad y/o de la permeabilidad de la formación. Estas causas son, por lo tanto, causas naturales, y no pueden evitarse ó minimizarse. La solución que se plantea para estos casos es aumentar el área abierta al sistema poroso para estimular la producción de la capa productiva, es decir una estimulación por fracturamiento hidráulico.

Cuando la roca del yacimiento ha sido dañada por causas artificiales se dice que existe un daño en la formación o que el pozo está dañado. Se define como daño a la formación, al cambio de permeabilidad (k) y porosidad (Φ) en las zonas aledañas al pozo, existiendo una zona dañada, que en la bibliografía se la conoce como piel (skin), que puede tener unos pocos milímetros hasta varios centímetros de espesor. La permeabilidad y la porosidad de la zona dañada, se denota como $k(\text{skin})$ y $\Phi(\text{skin})$ respectivamente. (1)

El daño es una causa artificial, que reduce la producción de una capa productiva, no es posible de evitar, por lo tanto debe ser minimizado. La prevención del daño apunta a que todas las operaciones realizadas se hagan con el mínimo daño, o mínima contaminación posible, evitando así que la producción se vea afectada. Por ejemplo, malas prácticas de terminación tales como perforaciones con amplio esparcimiento, o una insuficiente penetración de los disparos en el yacimiento, también pueden contribuir al daño en la formación. Este capítulo está enfocado al daño a la formación que sufre el pozo con respecto a los fluidos de terminación. (2) (3)



Figura.- 3.1 Pistolas

3.2 Daño a la formación por los fluidos de terminación.

A continuación se presenta la tabla 3.1, donde se describen los tipos de daños a la formación por los fluidos de terminación:

Tipos	Descripción
Daño por cambio químico	<p>Este daño depende de las propiedades mineralógicas particulares y de la textura de la roca.</p> <p>Generalmente ocurre en las rocas sensibles al agua, es decir, aquellas en las que se produce reducción de la permeabilidad por hinchamiento de las arcillas al contacto con el agua, o se produce dispersión de la arcilla, taponando el medio poroso.</p>
Daño por cambio físico	<p>Es causado por una operación específica efectuada en el pozo y que puede traer como consecuencia la invasión de partículas sólidas del fluido de terminación y reparación.</p>

Tabla 3.1.- Tipos de Daño.

El daño por cambio físico se puede dividir en:

Tipos	Descripción
Superficial	<p>Este daño, como su nombre lo indica, ocurre en la región cercana a la superficie del agujero. Los sólidos en suspensión que son hidráulicamente inducidos hacia la formación, penetran unos cuantos centímetros en formación, dependiendo de su porosidad y permeabilidad.</p>
Profundo	<p>Ocurre cuando las partículas sólidas del fluido de terminación y reparación penetran a una distancia profunda de la pared del agujero, debido a presiones altas en la columna del fluido. Este tipo de daños es difícil de corregir, sin embargo se presenta con menos frecuencia que el daño superficial.</p>

Tabla 3.2.- Daño por cambio físico.

Cuando se analiza el daño que puede ocasionar un fluido de terminación y reparación a una formación productora, se debe observar que los diferentes tipos de litología se dañan en formas diversas. Así por ejemplo, en las areniscas, el daño es causado por el taponamiento de los canales porosos. En cambio en las dolomías y calizas, el daño es causado por el taponamiento de las fracturas naturales o inducidas. *Es común que la permeabilidad sea*

reducida hasta un 90 % por la invasión de sólidos en suspensión de los fluidos de terminación y reparación. (4)

3.2.1 Daño por cambio químico.

Un fluido de terminación al ingresar a una formación interactúa con el fluido original y la roca presente, ocasionando daño a la formación y dando como resultado una producción menor a la esperada. Si se controla dicha interacción, disminuirá el daño ocasionado, y de esta forma se puede mejorar la producción del pozo.

Por tanto el daño a la formación por efecto de causas químicas resulta de incompatibilidades del fluido de control-fluidos de la formación y roca-fluido de control, se describen a continuación los efectos que se pueden ocasionar.

3.2.1.1 Incompatibilidades Fluido de control – Fluidos de la formación.

a) Precipitación de sólidos/Reacciones químicas por incompatibilidad de fluidos.

Ocurre generalmente cuando el agua de formación y los fluidos de invasión son químicamente incompatibles. En algunas ocasiones el agua de formación puede contaminarse por intrusiones de agua de mar (Intrusión salina).

Las salmueras (fluidos de terminación y filtrados de fluidos de perforación) también entran en contacto con los fluidos del yacimiento. Las aguas de formación contienen iones divalentes que pueden fácilmente formar incrustaciones insolubles cuando entran en contacto con otros iones divalentes. Por eso, es importante conocer cómo reaccionan diferentes aguas de formación cuando entran en contacto con la salmuera de terminación.

Las salmueras de terminación de pozos con elevado contenido de electrolitos incrementan la solubilidad de los minerales de sulfato de metales alcalinotérreos, así como del sulfato de bario ($BaSO_4$), los cuales tienen baja solubilidad en agua. Este incremento de solubilidad de los minerales de sulfatos alcalinotérreos (incrustaciones) en salmueras de formiato concentradas tiene ciertas implicaciones y consecuencias en las operaciones de construcción de pozos.

Cuando el filtrado de la salmuera de formiato entra en el yacimiento, la elevada solubilidad de los sulfatos de metales alcalinotérreos afecta la capacidad de las incrustaciones de sulfato a formarse a partir del contacto entre el agua de formación y los contaminantes de la salmuera. Es importante destacar que esta elevada solubilidad de las incrustaciones de sulfatos en las salmueras de formiato no se tiene en cuenta en la mayoría de los paquetes de software de predicción, utilizados ampliamente en la industria para anticipar las incompatibilidades entre las salmueras y las aguas de formación de los yacimientos.

Un segundo mecanismo de precipitación se produce en salmueras de formiato con tampón cuando se disuelven sulfatos de metales alcalinotérreos. Esta es la precipitación de carbonatos metálicos alcalinotérreos. El carbonato de bario (BaCO_3) es insoluble en formiato (bajo condiciones de pH alcalino) y también consume al tampón de carbonato añadido a la salmuera de formiato. Por esta razón, es importante evitar que las salmueras de formiato se contaminen con barita.

La ocurrencia de la precipitación también complica enormemente las pruebas de solubilidad en el laboratorio. Para comprender totalmente los procesos de disolución / precipitación, preferiblemente se deben determinar los niveles en el líquido tanto de los cationes como los aniones, analizar la fase sólida y efectuar un balance de masa. Las cifras de solubilidad también lucen diferentes para salmueras tamponadas y no tamponadas. (5)

Como ya se menciona el agua de formación puede contaminarse por intrusiones de agua de mar. Las salmueras de formiato de sodio, potasio y cesio, son compatibles con el agua de mar a temperatura tanto ambiental como alta. Es decir no se forman precipitados cuando se contaminan estas salmueras con agua de mar en cantidades realistas. A temperatura más baja (temperatura del lecho marino), se podría formar una pequeña cantidad de sulfato de potasio si el formiato de potasio concentrado se contamina con agua de mar en una cierta proporción, 10 a 25% [vol/vol] de agua de mar.

Los sulfatos de sodio y cesio son significativamente más solubles que el de potasio, además de que las salmueras de formiato de sodio y de cesio tienen menor concentración molar, de modo que no se espera que ocurra precipitación de sulfatos en estas dos salmueras.

Cuando se usan en el campo, es normal tamponar las salmueras de formiato con carbonato y bicarbonato de sodio o de potasio. Si se contaminan las salmueras de formiato con agua de mar, los componentes de tampón se precipitan de inmediato con los iones bivalentes del agua de mar. En una situación en la que una salmuera de formiato con tampón se ha contaminado con agua de mar, es necesario añadir más tampón de carbonato/bicarbonato hasta que se precipiten todos los iones bivalentes y se restablezca la concentración necesaria del tampón.

b) Contaminación con Hierro.

Se ha probado que fluidos contaminados con hierro causan daño por precipitación en la formación. La situación es que existe dificultad para reducir y mantener un nivel de turbidez específico, además de que esto ocurre en salmueras de baja densidad-con pH neutro.

La solución está en precipitar el hierro soluble en superficie y filtrar la salmuera antes de bombearla nuevamente al fondo del pozo.

El hierro es el contaminante más serio en salmueras pesadas, puede dar un precipitado gelatinoso verde oscuro y puede causar problemas de filtración, algunas salmueras o mezclas de salmueras son ligeramente ácidas por naturaleza y pueden disolver el ión hierro.

Algunas compañías de filtración utilizan ácido clorhídrico para mantener el ión hierro en solución y así evitar el taponamiento del medio poroso filtrante. De esta manera filtran la salmuera más fácil y rápidamente. (5)(6)

c) Formación de emulsión.

Una emulsión es un sistema de dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales se dispersa a través del otro en pequeñas gotas, como se observa en la figura 3.2.

Uno de los tipos de daño más comunes en los fluidos de terminación libres de sólidos (salmueras), es el bloqueo por emulsión, cuya magnitud variará dependiendo: del tipo de yacimiento y del fluido utilizado durante las operaciones de terminación y reparación; de la magnitud de la invasión de dichos fluidos al estar en contacto con el crudo; y de la presencia de agentes emulsificantes naturales que puedan promover la formación de emulsiones de altas viscosidades afectando con esto la permeabilidad de la roca.

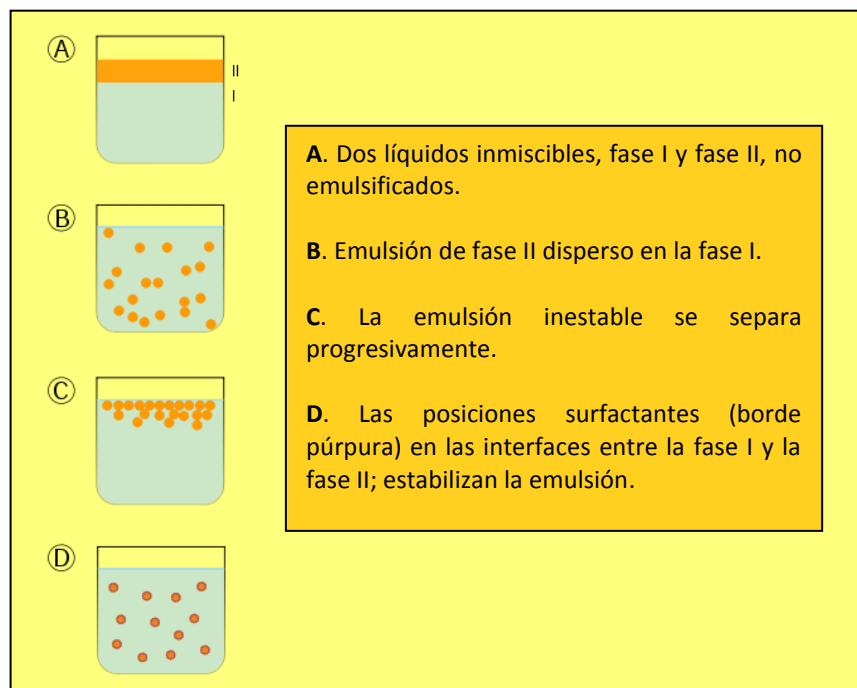


Fig. 3.2.- Emulsión de dos líquidos inmiscibles

De igual forma durante el desplazamiento se trabaja con una solución de lavadores químicos y espaciadores viscosos que hacen que las superficies del pozo queden humedecidas con agua, a la vez que ayudan a eliminar el lodo de las paredes del pozo y el material residual humedecido con petróleo. No obstante estos depósitos dejados durante el proceso de perforación no resultan fáciles de dispersar o eliminar con productos químicos limpiadores.

Las emulsiones compuestas de lodo base aceite, que no son desplazadas y los fluidos de desplazamiento en ocasiones permanecen dentro del pozo. Una vez que comienza la producción, el flujo proveniente del yacimiento puede movilizar estos materiales, taponando el equipo de terminación de pozos y los empaques de grava. Algunas emulsiones pueden llegar a ser bastante fuertes en presencia de asfaltenos y maltenos, lo que puede llegar a ser agravado por la presencia de partículas finas y otros sólidos por el proceso de nucleación.

Las emulsiones son estabilizadas por los agentes tensoactivos (surfactantes) que se utilizan en los tratamientos de fluidos. El uso de surfactantes es el método más efectivo y el más utilizado durante el proceso de producción del petróleo para inhibir la formación de emulsiones. El proceso de demulsificación se basa en la modificación de las propiedades interfaciales de las burbujas de emulsión estables hasta provocar que dichas burbujas coalescan y formen una fase continúa.

Sin embargo debemos tener un especial cuidado con el uso de surfactantes, pues pueden provocar los siguientes cambios en la formación: aumento o disminución de la tensión interfacial y superficial, formar, romper, debilitar o fortalecer una emulsión, cambio de la humectabilidad de la formación y dispersión de arcillas y otros finos. (7)

La tensión interfacial es la fuerza que se requiere para romper la superficie entre dos líquidos no miscibles, es de interés en la emulsificación en virtud que, cuanto menor es la tensión interfacial entre las dos fases de una emulsión, tanto más fácil es la emulsificación.

Se debe tener un estricto control y cuidado del manejo de productos químicos orientados a frenar las emulsiones agua/petróleo o petróleo/agua y en el control del incremento de la saturación de agua en el yacimiento.

3.2.1.2 Incompatibilidades roca-fluido de control

a) Cambio de la mojabilidad de la roca.

Cuando dos fluidos inmiscibles como el agua y petróleo están en contacto con una superficie como la roca, uno de los fluidos se adhiere con mayor preferencia a la roca que el otro. El término mojabilidad se refiere a la medida con la que el fluido se adhiere de manera preferencial a la superficie. Ver figura 3.3.

El hecho de que una roca sea mojable por petróleo o por agua, incide en numerosos aspectos del desempeño del yacimiento, particularmente en las técnicas de inyección de agua y recuperación mejorada del petróleo. Suponer que una formación es mojable por agua, cuando en realidad no lo es, puede ocasionar daños irreversibles en el yacimiento.

Un medio poroso que se encuentra mojado por agua facilita el flujo de aceite, y los fluidos de invasión a la formación tienen la tendencia de mojar la roca por aceite debido al uso de surfactantes catiónicos o no iónicos, lo cual repercute en una disminución de la permeabilidad relativa al aceite. Esto puede ocurrir por el fenómeno de adsorción a través de minerales activos en la superficie de la pared poral.

El daño puede remediarse a través de la inyección de solventes capaces de remover la fase de hidrocarburos que está mojando a la roca, la solución es agregar un tensioactivo fuerte, que aumente la mojabilidad del agua en la roca con el consecuente riesgo de provocar un bloqueo por emulsión. Sin embargo, un tensioactivo por sí solo no puede hacer el trabajo, puesto que normalmente la fase de petróleo que moja la roca está compuesta de hidrocarburos pesados como asfaltenos o parafinas, los cuales deben aflojarse primero, antes de ser removidos mediante un solvente. (8)

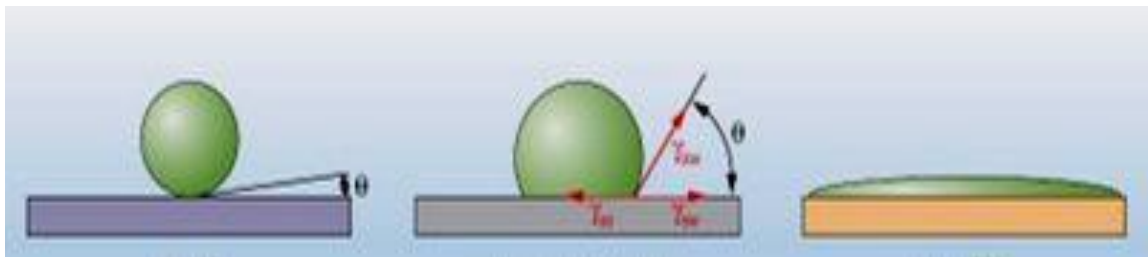


Fig. 3.3.- Ángulo de contacto. Una gota de petróleo (verde) rodeada de agua (azul) sobre una superficie mojada por agua (izquierda), forma un ángulo de contacto ϑ , que es aproximadamente igual a cero. En una superficie mojada por petróleo (derecha) la gota se dispersa, generando un ángulo de contacto de aproximadamente 180° . Una superficie con una mojabilidad intermedia (centro) también forma una gota, pero el ángulo de contacto está dado por el equilibrio de fuerzas resultante de la interacción de tres interfases: las que existen entre el petróleo y la superficie (γ_{so}), entre el agua y la superficie (γ_{sw}) y entre el petróleo y el agua (γ_{ow}).

b) Hinchamiento y dispersión de las arcillas.

De las consecuencias catastróficas que genera el contacto entre el agua invasiva y las arcillas de la formación tenemos el conocido fenómeno de hinchamiento de las arcillas y la no menos importante, defloculación de las mismas, comúnmente confundidas. Esto debido a que en rocas sensibles al agua se reduce la permeabilidad por hinchamiento o dispersión de las arcillas taponando los poros.

Arcilla es un término genérico, que se refiere a varios tipos de minerales cristalinos. Los minerales de arcilla ocupan una fracción grande de formaciones sedimentarias. Estos minerales son extremadamente pequeños, con forma tipo placa que pueden estar presentes en cristales de roca sedimentarias.

Las arcillas que se encuentran con mayor frecuencia en zonas de hidrocarburos son: Montomorillonitas, bentonita, Illitas, arcillas de capas mezcladas, caolinitas, cloritas.

Existen tres procesos que llevan a la reducción de permeabilidad en formaciones sedimentarias con arcillas:

1. Bajo condiciones coloidales favorables, arcillas que no se hinchan, como caolinitas e illitas, pueden liberarse de la superficie de los poros y de ahí migrar con el fluido fluyendo a través de la formación porosa.
2. Para arcillas que se hinchan, como smectitas y arcillas de capas mezcladas, primero se expanden bajo condiciones favorables, después se desintegran y migran.
3. Los finos adheridos a las arcillas que se hinchan, se desprenden y liberan durante el hinchamiento de aquellas.

La hidratación de arcilla con agua se debe a la hidratación de los cationes unidos a la arcilla. La cantidad de hinchamiento depende de dos factores:

- El catión absorbido en las arcillas
- La cantidad de sales en el fluido en contacto con la arcilla

Existen dos tipos de mecanismos de hinchamiento que pueden ocurrir debido a la interacción de arcillas e invasión de filtrado.

El Hinchamiento Cristalino (hidratación superficial) ocurre por la absorción de capas de agua en la superficie (base cristalina) de las partículas de arcilla y el Hinchamiento Osmótico es causado por que la concentración de cationes es mayor entre las capas de arcilla que en el bulto de la solución. (9)

Es notable que la mayoría de los posibles mecanismos de daño a la formación estén vinculados con la presencia de minerales de arcilla dentro del yacimiento. Lo que indica que la presencia de las mismas tiene el potencial para generar daño, por tal razón, para evitarlo es preciso estudiar el tipo de arcilla presente en la formación y su reacción ante distintos fluidos.

El fenómeno de hinchamiento de arcillas es característico de las arcillas smectíticas (Montmorillonitas). La doble capa eléctrica se origina entre el desbalance negativo de la superficie de la arcilla y los iones de agua que rodean el cristal de la arcilla (Cationes).

Si los cationes son escasos (aguas dulces), el carácter polar de la molécula de agua hace que esta sustituya a los mismos pero, como su molécula es más voluminosa, “destruye” el cristal (téngase en cuenta que la doble capa eléctrica se extiende en todo el volumen y entre las capas constitutivas de la columna arcillosa). La expansión de la arcilla hace que la misma se disgregue, rompa y migre.

El fenómeno de defloculación de arcillas es diferente aunque sus consecuencias pueden también ser graves para el yacimiento. Este fenómeno se debe a la alteración de las fuerzas electrostáticas entre partículas de arcillas. En aguas salinas la doble capa eléctrica o difusa se encuentra contraída pero en aguas dulces expandida. Cuando las fuerzas de repulsión son mayores que las de atracción (de Van der Waals) la arcilla se deflocula (las partículas coloidales se rompen) y la arcilla se hace migratoria.

De este modo, dependiendo del tipo de arcilla y de la complejidad y desviación del desbalance, estas pueden precipitar, migrar, disolverse, dispersarse o distorsionarse reduciendo la porosidad efectiva del yacimiento.

La solución del problema depende del tipo de arcilla involucrada y de la matriz del yacimiento, por ejemplo, para el caso de una arcilla que se dispersa, se optará por acidificar con ácido fluorhídrico (HF) para el caso de una arenisca consolidada; o acidificar con ácido clorhídrico (HCl) para el caso de una caliza. Además el producto a utilizar depende también de las propiedades termodinámicas del yacimiento, por ejemplo en yacimientos de baja presión, como en el caso de yacimientos lenticulares o de poca profundidad, es mucho más efectivo movilizar las arcillas con nitrógeno. (3)

3.2.2 Daño por cambio Físico.

Producido por invasión de partículas de sólidos del fluido como consecuencia de operaciones específicas en el pozo. Las causas físicas de daño a la formación debido a la invasión de un fluido de terminación incluyen:

3.2.2.1 Invasión de sólidos.

a) Taponamiento por partículas

Una de las principales causas de daño a la formación es la invasión de partículas sólidas que taponan las gargantas interconectadas de los poros, y como resultado, reducen substancialmente la permeabilidad natural de la formación. Mientras las partículas finas se mueven por caminos tortuosos de flujo existentes en el medio poroso, ellas son capturadas, retenidas y depositadas dentro de la matriz porosa. Como consecuencia, la textura de la matriz se altera, reduciendo su porosidad y permeabilidad. Esto puede ocurrir por penetración de finos en la formación, falta de adecuado puenteo y partículas provenientes de salmueras con inadecuada filtración.

Los sólidos son forzados a través del espacio poroso de la roca, provocando un obturamiento parcial o total al flujo de fluidos causando un daño severo en la permeabilidad de la roca. Este daño generalmente está limitado a unos cuantos centímetros de la pared del pozo y su penetración depende principalmente del tamaño de las partículas y del tamaño de los poros.

Dependiendo del tamaño, comportamiento y tipo de sólidos, estos pueden removerse en contraflujo, sin embargo muchas veces no se alcanza la presión diferencial suficiente y el daño puede ser más severo.

Adicionalmente las pérdidas de volúmenes considerables de fluido de control, a través de fisuras, cavernas o fracturas inducidas propician invasión considerable de sólidos a la formación que siempre son difíciles de remover.

b) Migración de Finos.

Los finos son partículas de minerales sólidos que se adhieren a las paredes de los poros en las rocas. Dichas partículas se producen in situ, o bien se introducen durante las operaciones de campo. La migración de finos tiene lugar cuando estas partículas se desprenden de la superficie del grano, se dispersan y fluyen hacia espacios porosos muy pequeños, donde se acumulan. Esto provoca un gran nivel de obstrucción y, como consecuencia, la reducción de la permeabilidad en el medio poroso.

Algunos ejemplos de finos incluyen arcillas autigenéticas, como; caolinita (figura 3.4), illita, esmectita y clorita; silicatos, como: cuarzo, sílice y feldespato; y carbonatos, como: calcita, dolomita y siderita. El transporte de partículas finas es afectado por varios factores como son: fuerzas moleculares, interacciones electro-cinéticas, tensión superficial, presión del fluido, fricción y gravedad.



Fig. 3.4.- Caolinita.

Las arcillas autigenéticas que se forman en los espacios porosos, constituyen las más comunes en los yacimientos. Estos minerales son sumamente pequeños, presentan una microestructura en capas y grandes áreas de superficie. Por lo tanto, tienden a reaccionar muy rápidamente con el fluido que entra al medio poroso. Si el fluido no es compatible con el tipo de arcilla que se encuentra en el yacimiento, un 2% del contenido de arcilla será suficiente para obstruir o dañar la formación. Por lo tanto, los fluidos de terminación deben ser compatibles con el agua original de la formación o, si esto no fuera posible, deben contener cationes que servirán para estabilizar los finos. (6)(9)

3.2.2.2 Trampa de fase/bloqueo

a) Bloqueo por Agua.

El bloqueo por agua es causado por un incremento en la saturación de agua (S_w) en las inmediaciones del pozo, disminuyendo la permeabilidad relativa al petróleo. Este puede ocurrir durante las operaciones de perforación y terminación mediante la invasión de filtrado o salmuera en la formación, o durante la producción, cuando aumenta la relación agua-petróleo.

El bloqueo, se ve favorecido con la presencia de arcillas intraporales, como la illita. Estas arcillas, debido a su forma particular y la dirección de su crecimiento, aumentan la superficie de contacto con el fluido, disminuyendo al mismo tiempo el tamaño de los poros y la porosidad del sistema, incrementando la retención de agua en las paredes porales.

El bloqueo por agua es usualmente tratado con agentes tensioactivos, que tienen el objeto de disminuir la tensión superficial entre el agua y el petróleo o el gas. Los más comunes son los surfactantes y los alcoholes. (7)(9)

b) Bloqueo por aceite

Cualquier fluido base aceite que invada yacimientos de gas, especialmente en zonas de baja permeabilidad, causaran reducciones en la permeabilidad relativa del gas. (7)

3.3 Daño al efectuar disparos.

Durante las operaciones de disparos, un chorro de alta energía proveniente de una carga hueca explosiva se proyecta a través de la tubería de revestimiento y el cemento y penetra la formación, creando un trayecto conductivo dentro de la roca del yacimiento. Inmediatamente después de la detonación de las pistolas, el fluido del pozo llena los túneles dejados por estos disparos. Como sucede con la perforación este contacto inicial entre el fluido del pozo y la formación puede reducir adicionalmente la permeabilidad y la eficiencia de los disparos. Un fluido para las operaciones de disparos correctamente diseñado puede ayudar a evitar este daño y mejorar sustancialmente la productividad de los pozos.

A medida que el fluido se pierde en una formación después de ejecutar los disparos, puede ocasionar daño a la permeabilidad en sentido radial con respecto a los mismos. La magnitud del daño a la permeabilidad radial está determinada por numerosos factores, incluyendo la permeabilidad inicial de la formación, el diferencial de presión entre el pozo y el yacimiento, la cantidad y tipo de arcilla y los escombros presentes en las gargantas de poros de la formación, los componentes químicos de la fase líquida y las características físico-químicas de la fase sólida.

La pérdida de fluido en la formación puede reducir la permeabilidad a través de los diversos mecanismos que ya hemos visto anteriormente, cualquiera que sea el método de disparo que se utilice, éste compacta la roca alrededor de la zona atravesada por el proyectil, aumentando la dureza de la superficie y reduciendo la porosidad local de la misma en ocasiones hasta en un 80%.

A continuación se mencionan los mecanismos de daño, que pueden presentarse durante los disparos a un pozo. Ver figura 3.5.

1. Compactación de la roca alrededor de los disparos con la consecuente reducción en la permeabilidad local.
2. Los surfactantes y polímeros que migran hacia el yacimiento pueden modificar la mojabilidad de las gargantas de poro y su diámetro efectivo, alterando de este modo las caídas de presión por fricción y limitando posiblemente el flujo de hidrocarburos.
3. La sobrepresión introduce fluidos con sólidos a la formación. Las sustancias contenidas en el fluido perdido pueden reaccionar con las arcillas presentes en las gargantas de poro de la formación, haciendo que se dilaten o se movilicen, reduciendo de este modo la permeabilidad efectiva.
4. Penetración insuficiente, que está afectada por la resistencia de la roca, y puede no ser suficiente para crear los mencionados canales de by-pass (agujeros de gusano).
5. Inadecuada selección de la geometría. Se prefiere baja penetración con gran diámetro en formaciones blandas, mientras que es conveniente elegir diámetros pequeños y gran penetración de los disparos en formaciones duras.
6. Inadecuada elección de la presión diferencial, presiones insuficientes pueden no generar el resultado esperado, presiones excesivas pueden propiciar reacciones en estado sólido que pueden fundir la roca en las inmediaciones del agujero, generando una pared vítrea totalmente impermeable.
7. Restos metálicos generados por los disparos, finos.

Si bien las operaciones modernas de disparos disponen de muchas tecnologías, tres elementos fundamentales son críticos para la maximización de la recuperación de hidrocarburos:

- I. Los disparos deben orientarse correctamente.

- II. Los escombros de los túneles (dejados por los disparos) deben ser removidos en forma efectiva.
- III. Durante el proceso, se debe minimizar el daño de formación. (4)

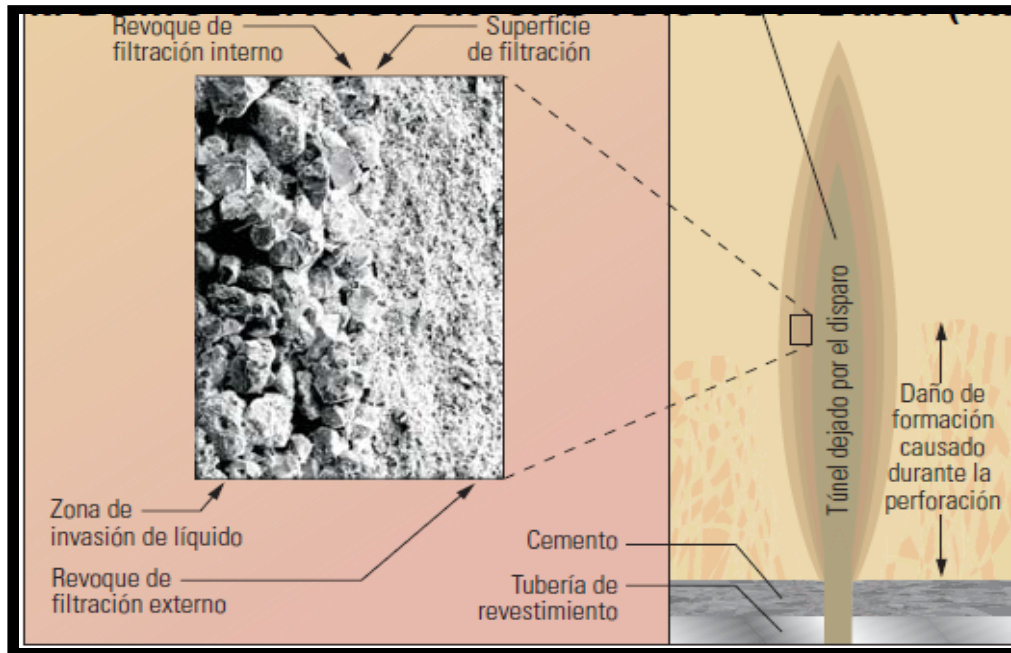


Fig. 3.5.- Mecanismo de daño durante los disparos.- En una condición de sobre balance, en la que la presión hidrostática del pozo es mayor que la presión de la formación, la cara de la formación dentro del disparo actúa como un filtro. A medida que el fluido del pozo es impulsado hacia la formación por el diferencial de presión, los sólidos son filtrados en la cara de la roca dejando sólo el líquido y las sustancias en partículas finas para que vuelvan a migrar hacia la roca permeable (inserto). El tamaño de las partículas que pasan la zona de filtración inicial es, en su mayor parte, una función del tamaño de las gargantas de poro de la roca y de las dimensiones y características de los materiales en fase sólida contenidos en el fluido. (10)

3.4 Daños en empacamiento con grava.

La mayor parte de los daños ocasionados en el empacamiento con grava tienen que ver con:

- Disparos (perforaciones).
- Empacamiento con grava contaminado por partículas de la formación y por geles sin romper.
- Inadecuada selección del tamaño de arena del empacado siendo invadido por finos de la formación durante la producción.
- Filtros que no retienen la grava o estos son demasiado reducidos que se taponan.
- Movimiento de arcillas con altos caudales que taponan las gargantas porales y entran en el pozo.
- Excesivos caudales que producen derrumbes.

- En pozos con alto contenido de gas, la temperatura baja debido a la expansión del gas, lo cual puede causar la formación de precipitados orgánicos e inorgánicos.
- Parafinas y asfaltenos producen emulsiones cuando se extraen altos cortes de agua.

3.5 Daños a la formación durante la producción inicial.

Al empezar a producir hidrocarburos, el pozo recircula los fluidos dentro de la formación. En ciertos casos, estos fluidos son incompatibles. Además, al tratar de fluir hacia el pozo, el desprendimiento, transporte y depositación de partículas de arcilla y de finos pueden provocar obstrucciones.

Si se inicia la producción al gasto máximo del pozo, las partículas de finos pueden transportarse fácilmente y causar obstrucciones y daños a la permeabilidad.

La producción y la vida de los pozos petroleros pueden mejorarse mediante la aplicación de fluidos y técnicas de terminación y/o reparación apropiadas, de acuerdo con las características de las formaciones. (10)

3.6 Diagnostico de daño a la formación.

El indicio más común para determinar el daño a la formación es la caída de presión. Esto puede observarse con la resistencia que encuentran los hidrocarburos al fluir a través de la zona dañada alrededor del pozo, identificada comúnmente como "Skin". Atribuir todo el skin a un daño dentro de la formación es un error muy común, hay otras contribuciones no relacionadas al daño, llamadas pseudo-skin y deben excluirse del daño total para poder estimar el verdadero daño a la formación.

Hay 2 contribuciones al efecto skin, la primera está relacionada con el daño a la formación, actúa directamente en el sistema poroso, disminuyendo la porosidad y permeabilidad en la zona del skin; la segunda está relacionada con un daño superficial en la cara de la formación (sandface) y tiene que ver con el desgaste mecánico producido por la barrena por fricción y por el flujo del fluido durante la perforación.

El skin de origen mecánico es comúnmente llamado pseudo-daño (no es el pseudo-skin) mientras que el daño a la formación es el único realmente originado dentro de la formación, y no tiene efecto ni relación con el skin de origen mecánico.

Cuando se conoce el skin total del pozo, es posible trazar una curva IPR (Inflow Performance Relationships), mediante esta curva, es posible demostrar el beneficio de disminuir el factor de daño (S).

El daño a la formación se mide mediante la evaluación del coeficiente “S” ó factor de daño, este puede tener diversos valores, que pueden llegar a ser muy grandes. Se analizará los valores que pueden tomar el factor de daño ó la severidad del daño:

$$S = [(K/K_a) - 1] \ln(r_a/r_w) \dots\dots\dots Ec. 3.1$$

Donde:

- S=efecto de daño (skin factor)
- K= permeabilidad de la zona inalterada
- K_a= Permeabilidad de la zona alterada
- r_a= radio de la zona alterada
- r_w= radio del pozo

- **S>0: Pozo dañado.** En este caso, existen restricciones adicionales de flujo hacia el pozo.
- **S=0: Pozo sin daño.** El daño es nulo, no existen restricciones de flujo hacia el pozo. El pozo está produciendo con un diámetro igual al real.
- **S<0: Pozo estimulado.** El pozo estará produciendo más de lo esperado, este valor puede tener que ver con alguna estimulación provocada por fracturamiento hidráulico o estimulación ácida.

En condiciones normales, S toma valores entre 1 y 7 para pozos dañados, considerándose que para un S>7 el daño es severo, con S>10 el daño es grave. En base al valor que toma S se analiza si realmente conviene reparar el pozo. Este valor se calcula a partir de las pruebas de producción que miden los cambios de permeabilidad y la profundidad radial de la zona alterada.

3.6.1 Métodos para determinar la presencia de daño.

- **Prueba de Retorno de Permeabilidad.**

Consiste en tomar datos y realizar el estudio de un yacimiento a través de un pozo que ha sido cerrado temporalmente con tal finalidad. Uno de los principales objetivos de este análisis es determinar la presión estática del yacimiento sin necesidad de esperar semanas ó meses para que la presión del yacimiento se estabilice.

Esta prueba además nos permite conocer algunos parámetros tales como:

- Permeabilidad efectiva del yacimiento.
- Efectos de daño alrededor del pozo.
- Presencia de fallas.
- Algunas interferencias de la producción del pozo.
- Límites del yacimiento, donde no hay un fuerte empuje por agua ó donde el acuífero no es de gran tamaño comparado con el tamaño del yacimiento.

Para efectuar la prueba, el pozo debe estar produciendo a una tasa constante por cierto tiempo antes del cierre con el fin de establecer una estabilización de la presión en el área de drenaje. Posteriormente se cierra el pozo, generalmente este proceso se efectúa en superficie, y se empieza a tomar el tiempo de cierre y a registrar los valores de presión del pozo, los cuales deben comenzar a aumentar o a restaurarse desde el valor de presión de fondo fluyente, hasta alcanzar un valor de pseudo equilibrio con la presión estática del yacimiento. Tomando los datos de los cambios de presión a través del tiempo de cierre, es posible estimar aplicando principios matemáticos de superposición los parámetros anteriormente enunciados.

- **Pruebas de Presión DST.**

Es un procedimiento de terminación temporal de un pozo, mediante el cual se pueden coleccionar y analizar gastos de flujo, presión y muestras de los fluidos de formación. Estos datos, registrados como función del tiempo durante la prueba, más otros de apoyo, permiten calcular parámetros del yacimiento que sirven para tomar la decisión de realizar la terminación definitiva o abandonar el intervalo de interés.

Mediante estas pruebas, las formaciones de interés se pueden evaluar bajo condiciones de producción, con la finalidad de obtener la información necesaria para determinar la viabilidad económica y comercial de un pozo antes de proceder a su terminación. Cada intervalo identificado se aísla temporalmente para calcular las características más importantes del yacimiento, tales como: permeabilidad, daño a la formación, presiones y propiedades del fluido.

- **Análisis Nodal**

Una de las técnicas más utilizadas para optimizar sistemas de producción, dada su comprobada efectividad y confiabilidad a nivel mundial, es el Análisis Nodal. Ver figura 3.6.

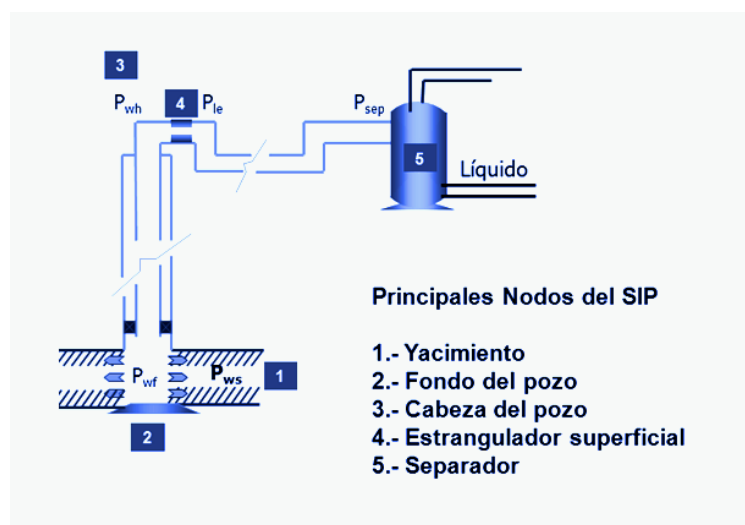


Fig. 3.6.- Análisis Nodal de un Sistema Integral de Producción (SIP) (6)

Con la aplicación de esta técnica se adecúa la infraestructura tanto de superficie como del subsuelo, para reflejar en el tanque el verdadero potencial de producción de los pozos asociados a los yacimientos del sistema total de producción. En otras palabras, se logra cerrar la brecha existente entre la producción real de los pozos y la producción que debería exhibir de acuerdo a su potencial real de producción.

El Análisis Nodal básicamente consiste en detectar restricciones al flujo y cuantificar su impacto sobre la capacidad de producción total del sistema. Es decir es la forma más efectiva de cuantificar diferencia entre rendimiento pozo y la producción que se obtendría por ajustes en: Tubería, levantamiento artificial y/o comportamiento del yacimiento. (6)(11)

3.7 Prevención del daño a la formación.

Los daños a la formación se originan durante las etapas de perforación, cementación, terminación y consecuentemente se recomienda que se observen ciertas normas durante esas etapas. Cuando se requiera tener fluidos sobre balance, estos deben ser filtrados y circulados sin sólidos.

En la mayoría de los casos, es difícil identificar cuál es la causa real que originó el daño, debido a la falta de información relacionada con las características litológicas propias de la formación, de sus fluidos y de la compatibilidad con los fluidos usados durante la perforación y terminación del pozo. Se considera que durante la producción primaria de un pozo o campo, se pueden extraer de un 10 a 30 % de hidrocarburos, de un 10 a 20 % durante la producción secundaria y otro porcentaje parecido en producción terciaria.

Si tenemos cuidado de no dañar la formación con sólidos o fluidos no compatibles o simplemente, prever operaciones mecánicas que dañan la formación, se podrán incrementar los porcentajes de producción anteriormente mencionados. (2)(6)

3.7.1 Necesidad de Fluidos de terminación limpios y filtrados.

Los fluidos de terminación pueden ser filtrados para minimizar el daño a la formación en zonas productoras, por lo tanto deben ser limpios y diseñados adecuadamente.

Es necesario utilizar fluidos de terminación limpios y filtrados, incluyendo el uso de bactericidas. Los fluidos deben mantenerse en tanques limpios lejos de la contaminación a la que están expuestos en las zonas cercanas al pozo. Como en todo caso donde va a haber infiltración, deben estudiarse cuidadosamente la compatibilidad del fluido con los minerales de la formación y la salinidad. La figura 3.7 muestra la operación de filtración de una salmuera.

En la mayoría de los yacimientos, los costos adicionales relacionados con el uso de un fluido de terminación a base de salmuera clara, serán compensados por la reducción de los daños a la formación y el aumento en la producción.

En general y como hemos visto el uso de fluidos limpios tiene la finalidad de mejorar los sistemas para optimizar la terminación e incrementar la producción, además de prolongar la vida del pozo al evitar el daño que se genera en la formación productora al utilizar fluidos con sólidos. Aquí las ventajas del uso de fluidos limpios:

- No dañan, o es mínimo el daño a la formación productora.
- El retorno a la permeabilidad es excelente.
- Es posible su mezcla a la densidad deseada.
- Son estables a las condiciones del pozo.
- No están clasificados como dañinos a la salud o al medio ambiente.



Fig. 3.7.- Filtración en la Salmuera.

3.7.2 Recomendaciones para evitar el daño a la formación.

Es muy importante seguir las recomendaciones dadas a continuación, para evitar o reducir al mínimo posible el daño a la formación:

- Filtrar las salmueras antes de usarlas y dimensionar el material puenteante de la pared del pozo para evitar penetración de partículas en la formación.
- Controlar bloqueo por agua, reduciendo el filtrado del fluido a la formación.
- Eliminar formación de precipitados, estudiando la química de los fluidos y eliminando incompatibilidades.
- Reducir el exceso de emulsificantes y humectantes por aceite, reducir el filtrado para minimizar la tendencia al bloqueo por emulsiones (o utilizar un fluido base agua).

- Illita, 'No la exponga a un ambiente dispersivo'. Conserve el pH por debajo de 10, conserve baja la tasa de filtración para reducir la velocidad de filtrado en los poros.
- Caolinita, similar a la illita. Se debe poner énfasis en reducir la velocidad de filtrado en los poros, ya que migra muy fácilmente.
- Esmectita, No la exponga al agua dulce para evitar su hinchamiento.
- Seleccionar el fluido de terminación con base en las condiciones del pozo.
- Seleccionar los fluidos de terminación teniendo en cuenta las propiedades de la formación y sus fluidos.
- Considerar el tipo de tubería de producción para una adecuada selección del fluido de terminación.
- Tener presentes las normas de seguridad y protección al medio ambiente.
- Diseñar y filtrar las salmueras para minimizar el daño de formación.

Referencias.

- 1.- **“Optimización de un fluido Drill In para perforar zonas hidrocarburíferas”**; Agila Soto Cynthia, Malavé Kléber, capítulo 1 y 4, pág. 3-97; Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador, 2008.
- 2.- **“Fluidos de Control, Tomo III”**, Capítulo IX, pág. 30; Un siglo de la perforación en México”, PEMEX, PEP, UPMP.
- 3.- <http://es.scribd.com/doc/58516219/4/Danos-a-la-Formacion> fecha de consulta: (14,02,2012).
- 4.- **“Completación y reacondicionamiento de pozos”**, González Glenys, Perozo Américo, Ríos Eduardo; Instituto de Desarrollo Profesional y Técnico, CIED, capítulo II, Venezuela, 1997.
- 5.- **“Compatibilidades e Interacciones”**, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids; Compatibilidad con el yacimiento, Marzo 2012.
- 6.- **“Evaluación del Daño a las Formaciones de Interés”**, Toro Flor, Ventrisca María Luisa, PDVSA INTEVEP; Guzmán José, Montes Zambrano Darío, MI-SWACO. Mayo, 2008.
- 7.- **“Evaluación de Aditivos Preventores de Emulsión en Fluidos de Terminación del Occidente de Venezuela”**, Castillo Enrique, Fornasier Frank, Marín Ricardo, Ospino César, Halliburton Energy Services; Reinaldo Soto, PDVSA, Revista SEFLUCEMPO, 2004.
- 8.- **“Los Fundamentos de la Mojabilidad”**; Abdallah Wael, Edmonton, Canadá; Buckley Jill S., New México, E.U.A.; Carnegie Andrew, Kuala Lumpur, Malasia; Fordham Edmund, Cambridge, Inglaterra; Oilfield Review, 2007.
- 9.- **“Análisis de un Fluido de Terminación para determinar si previene el daño a la formación en los campos Fanny y Dorine”**, Tesis; Barragán Ernesto, Tapia Daniel; capítulo 1 y 2, pág. 25-77; Guayaquil, Ecuador, 2008.
- 10.- **“Sistemas de fluidos óptimos para las operaciones de disparo”**; Behrmann Larry, Texas, E.U.A.; Chang Frank, Dhahran, Arabia Saudita; Fayard Alfredo,

Houston, Texas; Svanes Grete, Stavanger, Noruega; Oilfield Review, Verano de 2007.

11.- “Manual de estimulación matricial de pozos petroleros”; M.I. Islas Silva Carlos, Colegio de Ingenieros Petroleros de México, Marzo 1991.

Capítulo 4. Fluidos de terminación de pozos en aguas profundas: Salmueras y Formiatos.

4.1 Introducción.

La industria del petróleo y el gas ha recogido gran parte de los “frutos de fácil alcance”, los recursos remanentes podrán ser hallados, cada vez con más frecuencia, en yacimientos más profundos, más remotos y más complejos. Para acceder a las reservas remanentes en aguas profundas, los ingenieros se enfrentan a cabezales submarinos más fríos, temperaturas de fondo de pozo más elevadas y condiciones de temperatura de superficie extremas que desafían al personal, los equipos y la química de los fluidos.

El impacto del entorno de producción sobre la posible cristalización de las salmueras, debido a la presión ó a la temperatura, debe entenderse para cada uno de los fluidos utilizados durante el proceso de terminación del pozo. En este capítulo se presentan las ventajas y desventajas, así como las propiedades químicas y físicas de las Salmueras y los Formiatos, fluidos típicos de terminación utilizados actualmente en aguas profundas, como es el caso del área del Golfo de México. Ver figura 4.1 (1)

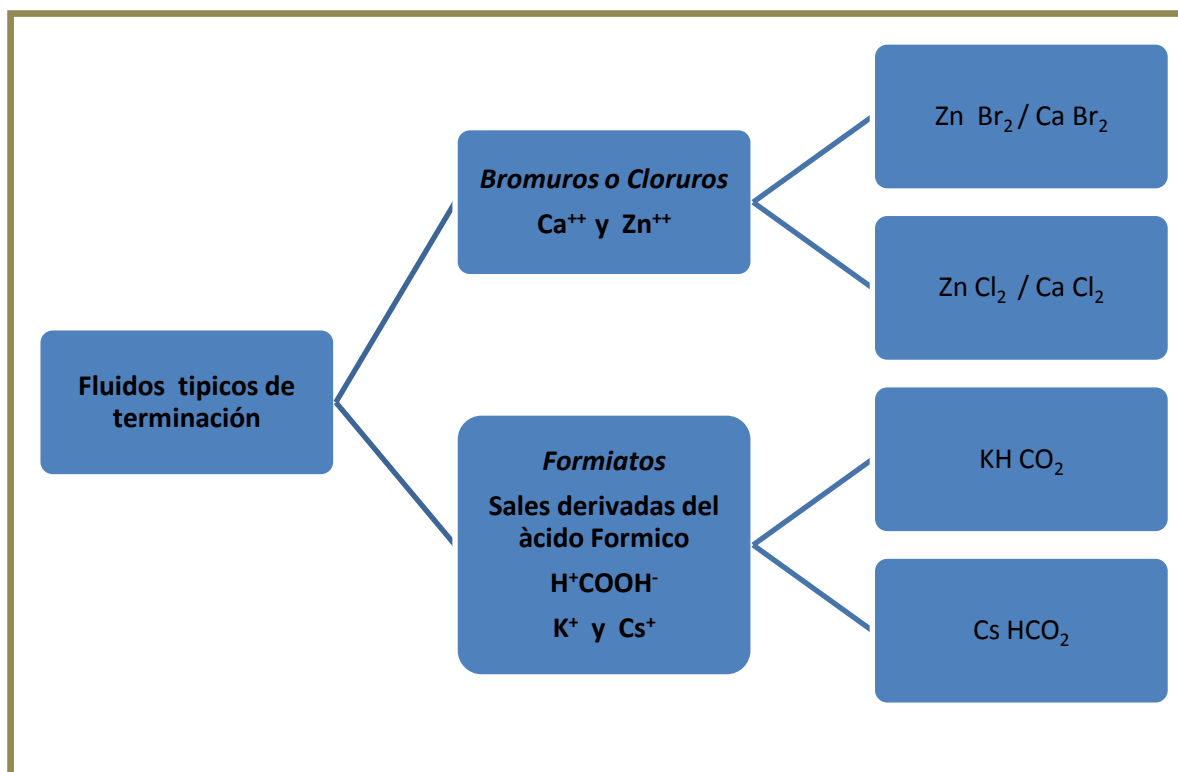


Fig. 4.1.- Fluidos de terminación en aguas profundas.

4.2 Salmueras.

4.2.1 Antecedentes.

Los beneficios del uso de salmueras limpias en actividades de terminación y reparación de pozos fueron establecidos alrededor de los años 60, principalmente para las salmueras de cloruro de sodio y cloruro de calcio. Posteriormente se expandió el uso de salmueras de bromuro de zinc y bromuro de calcio, durante los años 80; a partir de entonces el uso de fluidos limpios (o salmueras) empezó a ser aceptado mundialmente.

4.2.2 Definición.

Las salmueras claras (sin sólidos) son los fluidos de terminación y reparación más comunes. Estas son utilizadas en aplicaciones de terminación como componentes únicos o como mezclas de dos o tres sales diferentes. Son soluciones absolutas, o sea, que solo contienen agua y sales disueltas en forma de iones, cuando hay presencia de sólidos no disueltos estas salmueras deben filtrarse para eliminarlos.

Los compuestos usados comúnmente incluyen: cloruro de sodio (NaCl), bromuro de sodio (NaBr), cloruro de amonio (NH₄Cl), cloruro de potasio (KCl), cloruro de calcio (CaCl₂), bromuro de calcio (CaBr₂) o bromuro de zinc (ZnBr₂). Estas sales pueden ser usadas solas o mezcladas en combinaciones específicas para formar una salmuera con propiedades adecuadas. Las mezclas de sales deben seleccionarse de manera que sean químicamente compatibles y no formen precipitados. (2)

4.2.3 Tipos de Salmueras.

- ***Salmuera de Cloruro de Sodio (NaCl).***

Es de las más utilizadas. Se forma solubilizando NaCl en agua, obteniéndose fácilmente una densidad aproximada de 1.16 g/cc y viscosidad aparente de 2 cp, con densidad máxima de 1.20 g/cc a 15.5 °C.

Esta salmuera libre de sólidos no daña a la formación y además tiene un costo muy económico. Sin embargo tiene un limitado intervalo de densidades de operación. Son corrosivas e irritantes, y al rebasar su límite de saturación se precipita la sal.

- ***Salmuera de Cloruro de Potasio (KCl).***

El cloruro de potasio (figura 4.2), es un compuesto con fórmula química KCl, el cual es considerado como un haluro metálico compuesto de potasio y cloro. Es un subproducto de la fabricación de ácido nítrico a partir de nitrato de potasio y ácido clorhídrico.



Fig. 4.2. Cloruro de Potasio

El cloruro de potasio blanco estándar (KCl), es una sal inorgánica utilizada para preparar salmueras con una densidad entre 1.007 y 1.16 g/cc en fluidos de terminación. Se utiliza en concentraciones de 1% al 3% en peso en agua dulce, para inhibir la hidratación y migración de arcillas sensibles al agua, además de estabilizar lutitas cuando las densidades requeridas no sobrepasen 1.16 g/cc. Su corrosividad es baja y puede reducirse aún más con la adición de un inhibidor.

- ***Salmuera de Cloruro de Calcio (CaCl₂).***

El cloruro de calcio se mezcla fácilmente con el agua dulce, obteniendo una densidad máxima de 1.41 g/cc y una viscosidad aparente de 9 cp. Para mayores densidades pueden existir problemas en lugares con bajas temperaturas ya que el punto de cristalización para una densidad de 1.41 g/cc es de 6.67 °C.

Durante la preparación de esta salmuera se requiere de especial atención, pues esta sal al disolverse, eleva su temperatura, con riesgos para el sentido de la vista y el olfato. Además se debe evitar el contacto directo del material con la piel, ropa y calzado, ya que puede causar quemaduras graves. Debido al calcio divalente, deberían tomarse medidas para asegurar la compatibilidad con los fluidos del yacimiento. Cuando se realiza la preparación de salmueras de cloruro de calcio a partir de sal seca, la sal debe añadirse muy lentamente para evitar la ebullición; la cantidad de cloruro de calcio requerido para obtener la densidad deseada, debe determinarse antes de preparar la solución ya que la densidad resultante será inferior a temperaturas altas.

Las ventajas del uso de esta salmuera es que no daña a la formación y permite efectuar operaciones de conversión de aparejos en los pozos. Sus desventajas es que son corrosivas, irritantes y al rebasar el límite de saturación se precipita la sal.

- ***Salmuera de Bromuro de Sodio (NaBr).***

El bromuro de sodio, de fórmula molecular NaBr, es una sal binaria que contiene los iones bromuro y sodio. Es un oxidante fuerte, por lo que posee cierta toxicidad.

La máxima densidad obtenida con esta salmuera es de 1.49 g/cc y se utiliza generalmente cuando existe presencia de dióxido de carbono (CO₂), tiene un costo elevado pero su uso se justifica cuando existe CO₂.

Es importante tener cuidado con esta salmuera, si existe contacto con la piel se debe lavar inmediatamente con abundante agua y eliminar la ropa contaminada. Si hay contacto con los ojos, aclarar con agua manteniendo abiertos los párpados; en caso de ingesta, beber abundante agua y si el malestar persiste consultar al médico.

- ***Salmuera de Bromuro de Calcio (CaBr₂).***

Se prepara simplemente disolviendo bromuro de calcio en agua y se puede obtener un intervalo de densidades entre 1.31 y 1.85 g/cc, su corrosividad puede reducirse utilizando inhibidores. El Bromuro de calcio es abundante en la naturaleza. El costo de esta salmuera es elevado pero se compensa con la disminución del daño a la formación y menores complicaciones en las operaciones de terminación y reparación de pozos.

- ***Salmuera de Bromuro de cinc (ZnBr₂).***

Con este tipo de salmuera se alcanzan intervalos de densidades de 1.61 a 2.51 g/cc. Su uso está restringido por protección ambiental ya que la descarga de los componentes de cinc al medio ambiente, principalmente en las operaciones marinas, puede tener un impacto adverso sobre los ecosistemas locales. Su corrosividad es alta, se extiende a los metales ferrosos, lo que obliga a añadir inhibidores especiales para controlar la velocidad de corrosión de los componentes metálicos del pozo.

- ***Salmuera de Cloruro de calcio/Bromuro de calcio (CaCl₂/CaBr₂).***

Esta salmuera se forma básicamente de la combinación de CaCl₂, CaBr₂ y agua, su intervalo de PH está entre 7 y 9. La base la forma una solución de CaBr₂ de 1.69 a 1.72 g/cc y se incrementa la densidad agregando CaCl₂ en forma de escamas. La corrosión producida por esta salmuera es alta y se recomienda el uso de inhibidores cuando la temperatura no es muy alta.

- ***Salmuera de Bromuro de calcio/Bromuro de cinc (CaBr₂/ZnBr₂).***

Este tipo de salmuera puede proporcionar, un intervalo de densidad de 1.70 a 2.51 g/cc y un rango de temperatura de cristalización de -26.66 a 8.33 °C. Son muy utilizadas en terminaciones y reparaciones de pozos, donde se encuentran altas presiones y altas temperaturas. Esta salmuera es más costosa que otros fluidos. Es nociva al medio ambiente y su manejo es peligroso ya que el contacto con la piel puede causar irritación considerable y en los ojos puede generar daños severos.

Nota: El bromuro de potasio y el bromuro de sodio son especialmente efectivos en formaciones sensibles al calcio y en formaciones donde el gas dióxido de carbono pueda reaccionar con salmueras de calcio para crear un precipitado de carbonato de calcio. (3)(4)

A continuación se presenta la tabla 4.1 como resumen de las ventajas y desventajas de los diferentes tipos de salmuera de terminación de pozos.

Salmueras	Ventajas	Desventajas
Salmuera de Cloruro de Sodio (NaCl)	<ul style="list-style-type: none"> No daña a la formación Su costo es económico 	<ul style="list-style-type: none"> Limitado intervalo de densidades de operación Corrosivos e irritantes Al rebasar el límite de saturación se precipita la sal
Salmuera de Cloruro de Potasio (KCl)	<ul style="list-style-type: none"> Inhibe la hidratación y migración de arcillas Baja corrosividad 	<ul style="list-style-type: none"> Limitado intervalo de densidades de operación
Salmuera de Cloruro de Calcio (CaCl₂)	<ul style="list-style-type: none"> No dañan a la formación 	<ul style="list-style-type: none"> Corrosiva, higroscópica e irritante Al rebasar el límite de saturación se precipita la sal Puede causar quemaduras graves al contacto con la piel
Salmuera de Bromuro de Sodio (NaBr)	<ul style="list-style-type: none"> Se utiliza principalmente cuando existe presencia de CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> Poseen cierta toxicidad
Salmuera de Bromuro de Calcio (CaBr₂)	<ul style="list-style-type: none"> Se puede obtener un intervalo de densidades entre 1.31 y 1.85 g/cm³ 	<ul style="list-style-type: none"> Tiene un costo elevado Es higroscópica
Salmuera de Bromuro de Cinc (ZnBr₂)	<ul style="list-style-type: none"> Se pueden obtener intervalos de densidades entre 1.61 y 2.51 g/cm³ 	<ul style="list-style-type: none"> Alta corrosividad Poseen cierta toxicidad
Salmuera de Cloruro de Calcio/Bromuro de Calcio (CaCl₂/CaBr₂)	<ul style="list-style-type: none"> Se pueden obtener intervalos de densidades entre 1.69 y 1.72 g/cm³ 	<ul style="list-style-type: none"> Corrosividad muy alta
Salmuera de Bromuro de Calcio/Bromuro de Cinc (CaBr₂/ZnBr₂)	<ul style="list-style-type: none"> Se pueden obtener intervalos de densidades entre 1.70 y 2.51 g/cm³ Rango de temperatura de cristalización de -26.66 a 8.33 °C. 	<ul style="list-style-type: none"> Salmuera muy costosa Nociva al medio ambiente Son irritables si se tiene contacto con la piel

Tabla 4.1.- Ventajas y Desventajas de las diferentes salmueras de terminación usadas en pozos petroleros.

4.2.4 Contaminantes.

Los contaminantes que pueden afectar a los fluidos de terminación y reparación se muestran en la tabla 4.2, y estos son:

- **Hierro**

El hierro puede ser un contaminante tanto en forma soluble como insoluble. El hierro soluble es un producto de la corrosión y es común en fluidos con zinc. Cuando está expuesto a ciertas aguas, el hierro soluble puede formar un precipitado, lo que puede causar daños a la formación.

El hierro debe ser removido, mediante adición de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada), floculando el fluido y filtrándolo después. Tratar el hierro de un fluido en el lugar de trabajo es muy difícil y por lo común se realiza con éxito únicamente en salmueras de baja densidad, tales como KCl, NaCl, o CaCl₂. El tratamiento consiste en aumentar el pH con sosa cáustica o cal y separar el hierro precipitado mediante filtración de la salmuera.

- **Sólidos**

Los sólidos totales se pueden medir en locación usando un turbidímetro. Los sólidos que no fueron agregados al sistema para mejorar el comportamiento de una salmuera son considerados como contaminantes. Los contaminantes incluyen arcillas de la formación, precipitados, y residuos de polímeros, entre otras cosas. Estos contaminantes se pueden filtrar en el sitio usando diatomita, un filtro de marco y placa y cartuchos absolutos de dos micrones.

Nota: No se debe enviar al pozo un fluido de terminación claro con una NTU (Unidad de Turbidez Nefelométrica) mayor de 40, ni una concentración de sólidos en suspensión mayor de 50 ppm.

- **Dureza**

Cuando se haya elegido una salmuera monovalente para minimizar la formación de incrustaciones de calcio y magnesio, el contenido total en dureza no debe exceder de 100 mg/L. Las salmueras contaminadas en la planta deben tratarse con carbonato de sodio y filtrarse. Para que asiente el precipitado antes de la filtración, puede ser necesario un floculante.

- **Aceite, destilado, grasa, y grasa de tuberías**

Los aceites producidos y demás hidrocarburos afectan la densidad de la salmuera y pueden también taponar las unidades de filtración. Los hidrocarburos formarán una capa superficial que sobrenada en la salmuera pesada y debe separarse en la superficie.

- **Polímeros**

Las salmueras contaminadas con polímeros comúnmente no pueden filtrarse sin tratamiento químico previo y/o tratamiento mecánico especial en planta, donde se puede usar peróxido de hidrógeno para oxidar los polímeros y permitir la filtración. En el sitio, las píldoras de

polímero usadas para desplazamiento deben ser separadas y aisladas del sistema de salmuera activo.

- **Surfactantes**

Deben realizarse ensayos de compatibilidad y pruebas de daño a la formación con cualquier surfactante requerido para terminación. (4)

Fluidos de terminación/repación—Contaminantes		
Contaminante	Indicador-Efecto	Tratamientos
Dilución por agua o salmuera de más baja densidad	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de densidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Identificar procedencia del influjo. • Agregar a la salmuera una sal sólida compatible. • Mezclar la salmuera con una salmuera compatible de mayor densidad. <p>Nota: Mezclar salmuera es en general más económico que agregar sal sólida a la salmuera.</p>
Hierro	<ul style="list-style-type: none"> • El color de la salmuera cambia a amarillo verdoso, verde, verde castaño o rojo óxido. • El contenido de hierro en la salmuera excede el límite especificado por el operador. 	<ul style="list-style-type: none"> • En salmueras monovalentes, elevar el pH agregando sosa cáustica o potasa cáustica y filtrar. • Desplazar la salmuera con salmuera no contaminada y retornarla al punto de almacenamiento para tratamiento químico y filtración.
Sólidos	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de claridad de la salmuera /aumento de turbidez. • Se suspenden partículas en la salmuera o se asientan fuera de la salmuera. 	<ul style="list-style-type: none"> • Filtrar la salmuera usando una unidad de marco y placa. Como opción, filtrar salmuera usando la unidad de cartucho de 2 angstroms de tamaño poral.

Tabla 4.2.- Algunos contaminantes, indicaciones y tratamientos en fluidos de terminación y repación.

4.2.5 Control de corrosión en Salmueras.

La corrosión inducida por algunos fluidos puede controlarse hasta un nivel aceptable. Es posible minimizar la corrosión, aumentando el pH del fluido base agua, pero la mayoría de los operadores prefieren agregar materiales inhibidores que no causen daño a la formación. Dos productos recomendados para tratamiento de agentes corrosivos en fluidos de terminación y reparación son: las aminas y los tiocianatos.

Cuando se utilicen capas finas de amina, debe tenerse cuidado de agregar las cantidades suficientes para cubrir todas las superficies; o de lo contrario se puede producir corrosión localizada en las áreas desprotegidas. Los secuestrantes de oxígeno pueden agregarse a los fluidos base agua, para reducir la corrosión por oxidación. Sin embargo, si el fluido se bombea o se agita en contacto con la atmósfera, debe reponerse de tiempo en tiempo. Cuando los fluidos están en reposo, la tasa de corrosión disminuye con el tiempo, a medida que se agota la cantidad de oxígeno, siempre y cuando el pH no disminuya.

En salmueras bivalentes, los datos de laboratorio demuestran que la adición de cloruro de calcio hace bajar ligeramente el índice de corrosión, mientras que la adición de bromuro de zinc eleva rápidamente el índice de corrosión. Otros aditivos que ayudan al control de corrosión son: los aditivos para controlar el pH del fluido, los secuestrantes de sulfuro de hidrógeno y los biocidas. (5)

4.2.6 Estabilidad de la Salmuera.

La estabilidad de la salmuera a cargas elevadas de sal puede ser muy sensible con respecto a pequeños cambios en la temperatura. El aumento de temperatura disminuye la densidad de la salmuera. Adiciones de gas, alcohol, algunos tensioactivos y la reducción de la temperatura puede conducir a la precipitación de sal.

Como la densidad de las salmueras depende de la temperatura, se requiere conocer el promedio esperado de temperaturas de operación esperado, para preparar la densidad correcta en superficie.

Existen también varios problemas asociados a salmueras de alta densidad, como su acción corrosiva y la posible pérdida de grandes volúmenes de fluido a la formación. Si la presión hidrostática es muy alta con respecto a la presión de la formación, pueden ocurrir pérdidas severas de circulación. Esto podría ocasionar un bloqueo por agua, obstrucción por formación de emulsión, y/o bloqueo por sólidos, debido al paso de los finos de la formación. Por lo tanto, se hace necesario un buen balance de presiones para minimizar el riesgo de que esto ocurra.

4.2.7 Pérdida de Filtrado.

La pérdida excesiva de fluidos de terminación puede producir daño a la formación, y peor aún, problemas de control del pozo.

Aunque se pueden utilizar viscosificantes en la mayoría de las salmueras, éstos normalmente no son efectivos para el control de pérdidas de circulación a gran escala, por lo que se requiere el uso de materiales que taponen temporalmente la formación.

En mezclas que contengan hidroxietilcelulosa (HEC) como viscosificante, la pérdida de fluido se controla mediante la HEC y por adiciones de carbonato de calcio; si se usa como material densificante para el fluido, el carbonato de calcio con distribución de tamaño de partícula controlado, está disponible comercialmente y también se emplea para sellar pequeñas grietas o fisuras, con lo que se minimiza la pérdida de fluido hacia la formación. (4)(5)

4.2.8 Temperatura de cristalización en salmueras.

La temperatura es un parámetro crítico en el manejo de salmueras pesadas, ya que existe un nivel de temperatura por debajo del cual la salmuera se transforma en una solución sobresaturada y las sales tienden a cristalizar o precipitar. Cuando esto ocurre, la salmuera se solidifica. El punto de cristalización debe determinarse en cada salmuera que se va a utilizar. Cuando este punto se alcanza a la temperatura de superficie y no puede disminuirse por ajuste de formulación, se tiene que elegir un sistema alternativo.

4.2.9 Algunos problemas con las salmueras.

Una limitación es, que las salmueras son higroscópicas; por consiguiente, absorben humedad de la atmósfera. Esta agua absorbida por la salmuera da como resultado un descenso en su densidad, y para su transporte y almacenamiento se hacen necesarios tanques herméticos. Esta situación se vuelve crítica cuando se utilizan salmueras que contienen cloruro de calcio, bromuro de calcio y/o bromuro de zinc.

Además a las salmueras de haluros bivalentes no se les deben agregar tampones de carbonato y bicarbonato porque el carbonato del metal correspondiente ($CaCO_3$, $ZnCO_3$) se precipita en la solución dando como resultado la formación de sólidos en el fluido de terminación. Estas salmueras bivalentes tienen un pH bajo natural (2 – 6) y el influjo de CO_2 , dependiente de la presión parcial de CO_2 , hace bajar aún más el pH. El CO_2 se convierte parcialmente en ácido carbónico, el cual es muy corrosivo. (5)

4.2.10 Seguridad personal en el manejo de Salmueras de alta densidad.

Las sales y las Salmueras son extremadamente higroscópicas, es decir absorberán la humedad de todas las fuentes posibles, incluyendo el aire y la piel. Si se exponen a la atmósfera, las sales secas de CaCl_2 y CaBr_2 absorberán la humedad del ambiente y se disolverán en su propia agua de hidratación. A diferencia de NaCl o KCl , las sales de CaCl_2 y CaBr_2 no permanecerán cristalinas y sus soluciones nunca se evaporarán.

Las sales cálcicas secas son extremadamente exotérmicas, es decir liberan calor cuando son añadidas al agua. Si la piel se expone a sales secas, la sal absorberá la humedad de la piel y liberará calor, causando quemaduras, ver figura 4.3



Fig. 4.3 Quemadura por salmuera de terminación

Las Salmueras de Calcio y de Cinc deshidratarán la piel y pueden causar quemaduras graves si no se administra ningún tratamiento. Cualquier contacto con la piel debe ser lavado inmediatamente con agua dulce. En caso de contacto con los ojos, enjuagar con abundante agua y obtener atención médica inmediatamente. Además, las salmueras de calcio y cinc son extremadamente resbaladizas y no se pueden limpiar simplemente frotando; los derrames deben ser diluidos con gran cantidad de agua. (6)

Se recomienda el siguiente equipo de protección personal, para el manejo de estas salmueras:

- Trajes de Tela Encerada
- Botas de Goma
- Guantes de Goma
- Gafas protectoras (Se Recomienda Máscaras de Protección).

4.2.11 Ventajas y Desventajas de las Salmueras.

Entre las ventajas en general, del uso de salmueras claras se puede mencionar que estas soluciones están disponibles en un amplio intervalo de densidades, son muy usadas y muy reconocidas por su capacidad de ser recuperadas y reutilizadas y no dañan a la formación; entre sus desventajas se tiene que: a altas temperaturas aumentan su velocidad de corrosión, poseen baja capacidad como aislante térmico y tienen el riesgo de cristalización a temperaturas bajas. Ver tabla 4.3.

Ventajas	Desventajas
No contienen sólidos	Pueden generar problemas de corrosión
Se pueden densificar	Baja capacidad como aislantes térmicos
No dañan a la formación	No son muy estables a altas temperaturas
	Riesgo de cristalización a temperaturas bajas.
	Irritantes y algunas altamente tóxicas.

Tabla 4.3.- Ventajas y desventajas generales de las salmueras.

4.3 Formiatos.

4.3.1 Antecedentes.

La necesidad de un fluido que respondiera a las nuevas técnicas de configuraciones de pozos en condiciones cada vez más extremas, dio como resultado la creación y el uso de salmueras de formiato, que demuestran tener un alto rendimiento en su aplicación como fluidos de perforación y terminación.

La comercialización y posterior introducción de estos fluidos tomo un largo tiempo, principalmente por sus elevados costos y por las pocas empresas que los producían, esto generaba lo oneroso de sus costos. Actualmente esta situación ha cambiado, las nuevas legislaciones ambientales, específicamente referidas al manejo de los residuos base aceite, base agua y las correspondientes a salmueras de haluros respecto a su disposición final han abierto el camino en la búsqueda de alternativas, claro está, relacionadas con los sistemas de fluidos para la perforación y terminación de pozos que sean ambientalmente aceptables, de allí la viabilidad del uso de los formiatos.

4.3.2 Definición Formiatos.

Las salmueras de formiato son las soluciones acuosas de sales de metales alcalinos del ácido fórmico (el más sencillo de los ácidos carboxílicos). El ácido fórmico, es una substancia

orgánica que se encuentra en la naturaleza, en árboles, plantas y frutas como las cerezas. Los tres tipos de formiatos – cesio, potasio y sodio – se usan en fluidos de perforación, terminación, reparación y fracturamiento. Los elementos sodio y potasio ocupan el segundo y sexto lugar en cuanto abundancia respectivamente, mientras que el cesio se encuentra en el lugar 29. (7)

4.3.3 Formulación de Salmueras de Formiato.

Las salmueras de formiato se preparan principalmente con sodio y potasio. Cuando se requiere aumentar la densidad del fluido, un sistema de salmuera de formiato puede ser preparado con cesio. La ocurrencia natural de estos elementos, combinada con la pronta biodegradabilidad del anión formiato, minimiza la posibilidad de impacto ambiental significativo.

Los cationes de metales alcalinos (Na^+ , K^+ y Cs^+) son todos monovalentes. Sus solubilidades en agua, expresadas en (moles/ L) y en (%) en peso a 20°C / 68°F, se muestran en la Tabla 4.4.

Salmuera	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Solubilidad a 20 °C / 68 °F		Densidad de la solución	
			(mol/l)	(% en peso)	(g/cm ³)	(lb/gal)
Formiato de sodio	NaCHOO	68.01	9.1	46.8	1.33	11.1
Formiato de potasio	KCHOO	84.12	14.5	76.8	1.59	13.3
Formiato de Cesio	CsCHOO	177.92	-	-	2.33	19.5
Monohidrato de formiato de cesio	CsCHOO·H ₂ O	195.94	10.7	83	2.33	19.5
Iones de formiato	CHOO ⁻	45.02	-	-	-	-

Tabla 4.4.- Propiedades básicas de las sales de formiato de sodio, potasio y cesio.

Comparado con otros cationes de metales alcalinos, el catión de cesio es más pesado y más electropositivo, lo que hace del formiato de cesio la más iónica de las sales de formiato. El formiato de cesio es el más soluble de los tres (Ver figura 4.4). (8)

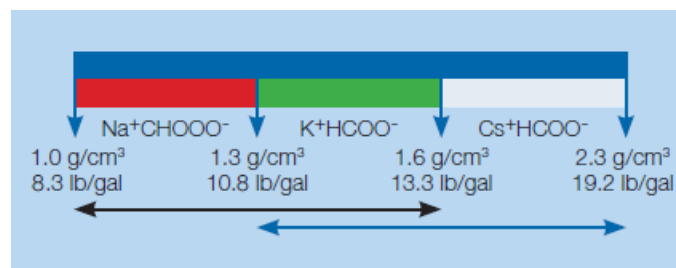


Fig. 4.4.- Comparativa de los formiatos.

4.3.4 Propiedades de los Formiatos.

4.3.4.1 Densidad.

Estos fluidos limpios utilizan como material densificante, sales orgánicas solubles en agua de metales alcalinos derivadas del ácido fórmico, el formiato de sodio puede alcanzar densidades de 1.33 g/cm^3 (11.1 lb/gal), el formiato de potasio hasta una densidad máxima de 1.59 g/cm^3 (13.3 lb/gal) y el formiato de cesio puede alcanzar densidades de hasta 2.33 g/cm^3 (19.5 lb/gal). En la figura 4.5, se muestra una comparativa de los intervalos de densidad alcanzados por los formiatos en relación a las salmueras monovalentes y bivalentes de haluros. (9)

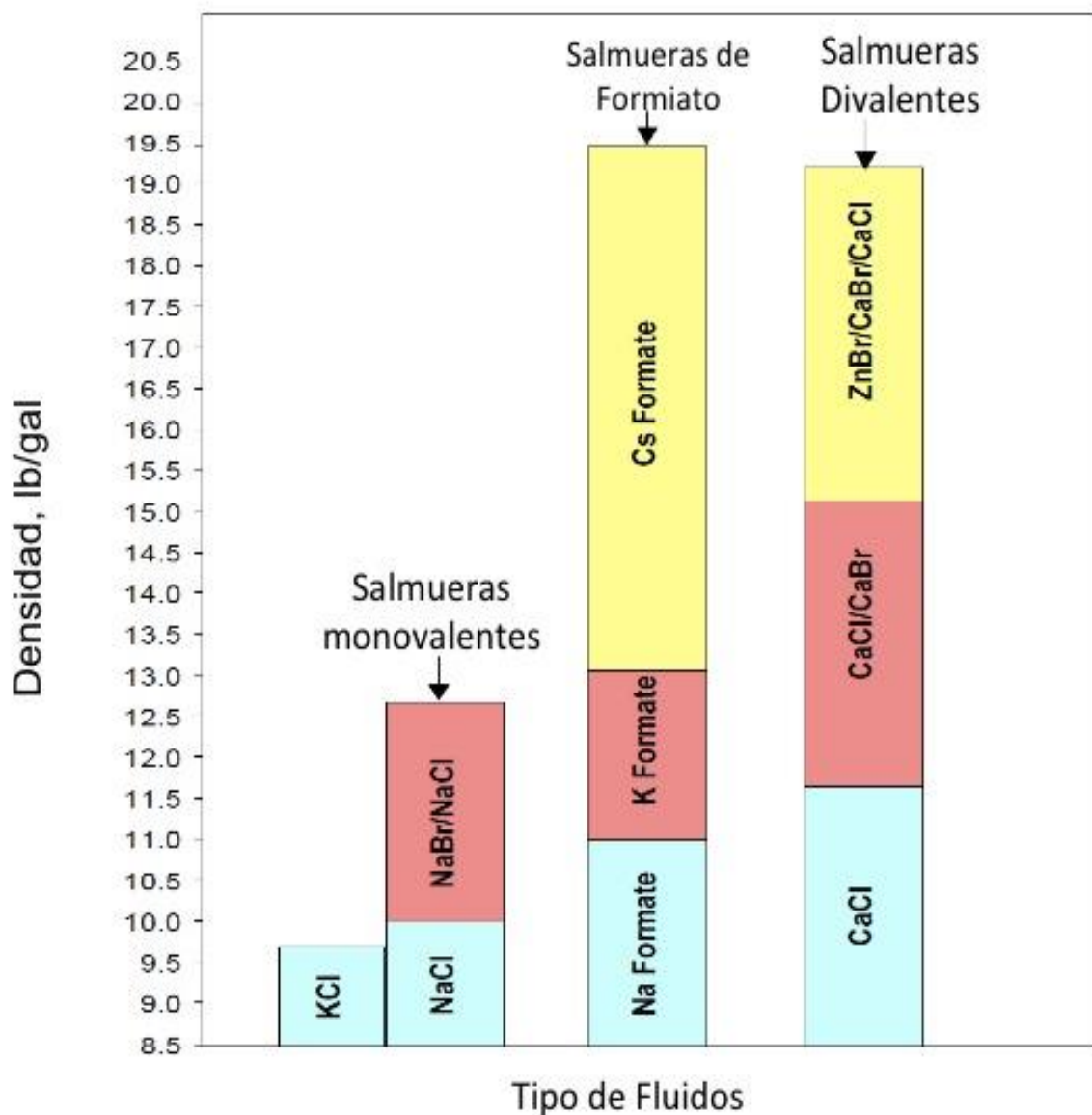


Fig. 4.5.- Intervalos de densidad de los formiatos en relación con salmueras monovalentes y bivalentes.

4.3.4.2 Solubilidad.

Las sales de formiato son altamente solubles en agua, con lo que se pueden alcanzar densidades elevadas sin la adición de ningún otro sólido como se muestra en la tabla 4.5, además es posible integrar sistemas con la combinación de dos sales.

Formiato	Concentración % peso a peso (p/p)	Densidad 20 °C (spG/lb/gal)	Viscosidad 20°C (cSt)	pH
Sodio	45	1.34/11.2	7.1	9.4
Potasio	76	1.60/13.3	7.1	10.6
Cesio	83	2.37/19.8	2.8	9.0

Tabla 4.5.- Parámetros de salmueras de formiato.

- **Solubilidad del gas metano en salmueras de formiato.**

Con base en la literatura, se sabe que la solubilidad del gas metano es mucho menor en fluidos de base acuosa que en fluidos de base oleosa y menor aún en salmueras, que en agua.

El efecto del metano solubilizado en el seno del fluido es importante para el control de la densidad requerida por el pozo. La densidad disminuye a medida que la solubilidad del gas aumenta.

- **Solubilidad del dióxido de carbono, CO₂**

La solubilidad del dióxido de carbono en las salmueras de formiato también es función de la temperatura, de la presión y de la salinidad. La solubilidad del CO₂ en agua dulce aumenta con el aumento de la presión y con la disminución de la temperatura.

En una salmuera de formiato, la solubilidad del CO₂ se inhibe mediante la presencia del tampón de carbonatos y bicarbonatos.

- **Solubilidad de sulfatos de metales alcalinotérreos en salmueras de formiato**

Shell Research midió la solubilidad de algunos sulfatos de metales alcalinotérreos (incrustaciones) en una variedad de salmueras concentradas. Se demostró que cuando los sulfatos de metales alcalinotérreos se disuelven en salmueras de formiato concentradas, se producen algunas precipitaciones de sulfatos de metales alcalinos. Por lo tanto, en la salmuera de formiato de potasio, ocurre la precipitación de sulfato de potasio y en una salmuera de formiato de cesio ocurre alguna precipitación de sulfato de cesio.

Las salmueras concentradas de formiato de potasio y cesio disuelven niveles significativamente más elevados de sulfatos de metales alcalinotérreos que otras salmueras probadas. La salmuera de formiato de sodio concentrada disuelve generalmente más

sulfatos de metales alcalinotérreos que las salmueras de haluros concentradas, pero significativamente menos que las salmueras de formiato de potasio y cesio.

Las salmueras de formiato concentradas disuelven algo de bario y estroncio procedente de las incrustaciones y de la barita comunes en los yacimientos a temperaturas y presiones elevadas. Esto puede causar alguna precipitación simultánea de sulfatos de metales alcalinos en salmueras de formiato concentradas después de entrar en contacto con las incrustaciones de sulfato o barita. Estos productos precipitados, como el sulfato de potasio, no son incrustaciones. Estos se disuelven fácilmente tan pronto como disminuye la concentración del formiato o aumenta la temperatura y, por lo tanto, no representan una amenaza significativa para la productividad del pozo. (10)

4.3.4.3 Viscosidad.

Los Formiatos exhiben viscosidades relativamente bajas a pesar de las densidades que pueden alcanzarse, los polímeros más comunes aplicados en estos sistemas son: la Goma Xantana, el PAC o celulosa polianiónica y el almidón modificado.

Los polímeros se comportan diferentes cuando son sometidos a altas temperaturas. Existen polímeros como la goma xantana que poseen una temperatura de transición o punto de cambio en su conformación estructural en donde se genera la pérdida de la viscosidad y la disminución de la efectividad del producto (Ver Fig. 4.6). En otros productos como la celulosa polianiónica que no presenta temperatura de transición, su viscosidad disminuye con un aumento de la temperatura, pero existe un punto o etapa donde su viscosidad no disminuye y el sistema se mantiene estabilizado, se explica esto por la influencia del ion formiato sobre el polímero, figura 4.7. Esto último es lo más importante referente a la influencia de los formiatos sobre los polímeros; la estabilidad térmica en donde los polímeros puedan mantener sus propiedades por largos periodos de tiempo. (11)

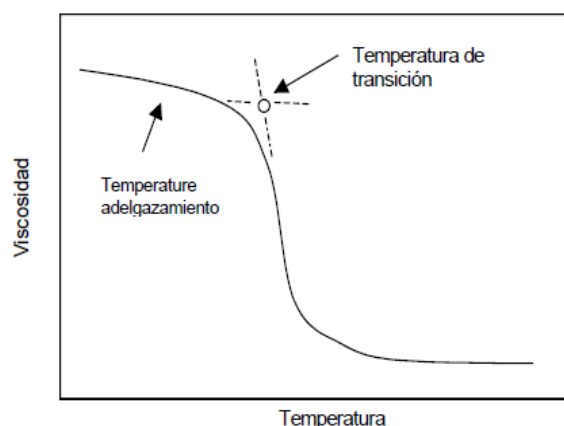


Fig. 4.6.- Temperatura de transición de un polímero (Goma Xantana).

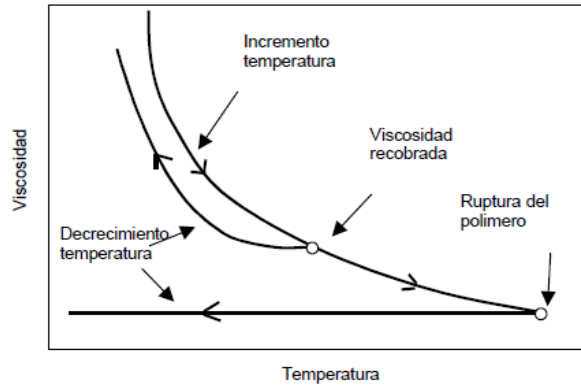


Fig. 4.7.- Polímeros sin temperatura de transición (Celulosa polianiónica).

4.3.4.4 Corrosión.

Las salmueras de formiato previenen todos los tipos de corrosión, incluyendo: general, picaduras o ruptura por corrosión con esfuerzo. La corrosión por fractura y esfuerzo (SCC por sus iniciales en inglés) es inducida por haluros o sulfuros y no puede evitarse con la adición de un inhibidor. Estudios electroquímicos demuestran la baja incidencia de corrosividad de los formiatos. Pruebas aplicadas a los formiatos con diversos metales (ver tabla 4.6 y tabla 4.7), a temperaturas desde 177 °C (350 °F) hasta 218 °C (400°F) concluyen que los formiatos son no corrosivos.

Pruebas sobre el acero 4140 y el INCOCEL 718		
Sales	Metal	Tasa de corrosión (mm/año)
Formiato de Cesio (2.27 spGr)	4140	0.033
Formiato de Cesio (2.27 spGr)	Inconel	0.033
Bromuro de Zinc (2.27 spGr)	4140	0.263
Bromuro de Zinc (2.27 spGr)	Inconel	0.033

Tabla 4.6.- Pruebas de corrosión.

Corrosión electroquímica. Acero 4145.			
Muestra	Condición	Tasa de corrosión (mm/año)	Comentarios
Formiato de Sodio pH=10.2	80 °C aireado	0-1-0.5	Buena
	80 °C no aireado	Insignificante	Excelente
Formiato de Sodio pH=7.5	20 °C aireado	0.1-0.6	Buena
	80 °C aireado	0.6-1	Regular
	80 °C no aireado	1-1.35	Muy pobre
	120 °C no aireado	Insignificante	Excelente
Formiato de Potasio pH=10	80 °C aireado	0.2-0.5	Buena
	80 °C no aireado	1-10	Muy pobre
	120 °C aireado	0.5-1.5	inaceptable
	120 °C aireado	Insignificante	Pobre

Tabla 4.7.- Pruebas de corrosión electroquímica. Acero 4145

NOTA: Se piensa que las pruebas de pobres resultados obedecen a cambios existentes en la estructura de la superficie del metal.

4.3.4.5 El pH de las salmueras de formiato

Las sales de formiato disueltas en agua exhiben un pH naturalmente alcalino (8 – 10). El pH de las salmueras de formiato puede ajustarse a casi cualquier nivel con ácidos y bases comunes sin causar la precipitación de sales insolubles. El pH de los fluidos basados en salmueras de formiato puede, por lo tanto, ajustarse con seguridad al nivel en el que brinde el desempeño óptimo.

❖ Control del pH en las salmueras de formiato

Existen dos medios para controlar el pH en las salmueras de formiato:

- **Adición de hidróxido, en la forma de *NaOH* o *KOH*.**

Este método puede usarse para incrementar el pH en salmueras sin tampón o para incrementar la capacidad del tampón en salmueras con tampón. Sin embargo, el ión *OH-* no es un tampón y en salmueras de formiato sin tampón, el pH caerá inmediatamente cuando la salmuera entre en contacto con gases ácidos. Por lo tanto, no se recomienda confiar en la adición de *OH-* para mantener el pH de un fluido de formiato en aplicaciones en las que el formiato estará expuesto al influjo de gases ácidos.

- **Uso de tampones en salmueras de formiato con carbonatos y bicarbonatos.**

A diferencia de las salmueras de bromuro basadas en los iones bivalentes de calcio y cinc, las salmueras de formiato son totalmente compatibles con un tampón de carbonatos y bicarbonatos. Los tampones se diseñan para resistir cambios en el pH del fluido y pueden hacer frente a grandes afluencias de gas ácido.

❖ Uso de tampones de pH con carbonatos y bicarbonatos en salmueras de formiato

A las salmueras de formiato utilizadas en operaciones de terminación debe aplicárseles tampones de carbonatos de potasio o de sodio ó bicarbonatos de potasio o de sodio. El propósito principal de este tampón es proporcionar un pH alcalino y evitar la fluctuación del pH como consecuencia de la afluencia de ácidos o bases en la salmuera.

El mantenimiento de un ambiente de pH alcalino en las salmueras de formiato con un tampón de carbonatos y bicarbonatos es importante por las razones siguientes:

- El pH alcalino ayuda al control de la corrosión.
- La presencia de carbonatos y bicarbonatos proporciona una protección especial contra la corrosión por CO_2 .
- La presencia de carbonatos y bicarbonatos ayuda a limitar la descomposición del formiato.
- El pH alcalino ayuda a estabilizar los polímeros y otros aditivos.

- La presencia del carbonato disminuye el riesgo de la liberación de gas H_2S .
- La presencia del carbonato mejora el control del pozo al retener el influjo de CO_2

Nota: La principal razón para la pérdida del control del pH de los fluidos del yacimiento es el influjo de gases ácidos tales como el CO_2 y el H_2S .

❖ Salmueras de formiato con tampones.

Estas pueden absorber grandes cantidades de CO_2 . A menos que el influjo sea inusualmente grande, la salmuera mantiene un pH de alrededor del nivel superior del tampón (pH = 10.2), el cual es lo suficientemente alto como para evitar que haya ácido carbónico presente en la salmuera. Con un ingreso grande de CO_2 , el pH cae por debajo del nivel inferior de tampón (pH = 6.35) donde se estabiliza. Las mediciones de pH en salmueras de formiato expuestas a diversas cantidades de CO_2 han confirmado que el pH nunca cae por debajo de 6 – 6.5. Este pH aún está cerca del valor neutro, lo que significa que este sistema de salmuera no puede "acidificarse" en gran medida por la exposición al CO_2 . Sin embargo, el ácido carbónico y una pequeña cantidad de ácido fórmico están también presentes.

❖ Salmueras de formiato sin tampón.

El pH de estos sistemas de salmueras responde de manera similar a las salmueras de haluros cuando se expone al gas CO_2 . Sin embargo, sí tienen un pH inicial elevado, el descenso del pH estará limitado ya que la salmuera de formiato es un tampón en sí misma. A un pH tan bajo, está presente en el fluido una cantidad significativa de ácido fórmico corrosivo. Si hay alguna posibilidad de ingreso de gas ácido, el uso de salmueras de formiato sin tampón es muy poco recomendable.

En una salmuera de formiato con tampón, es el componente carbonato del tampón el que proporciona la tamponación al pH alcalino de 10.2. El bicarbonato se añade principalmente para balancear la alcalinidad del carbonato, ya que el pH es una función de la relación carbonato-bicarbonato. La concentración de carbonato, por lo tanto, es la verdadera medida de la capacidad de absorción de la salmuera.

La concentración recomendada del tampón en las salmueras de formiato depende de la aplicación, del tiempo que la salmuera estará en contacto con los fluidos del yacimiento y el nivel esperado del influjo de gas ácido. (10)

4.3.4.6 Temperatura de cristalización en salmueras de formiato.

Las TCT (temperatura verdadera de cristalización) de las salmueras de formiato se reportan demasiado bajas para ser medidas. Cuando se logra una temperatura suficientemente baja, regularmente las mediciones se complican por la formación de cristales metaestables de

formiato de potasio. Por lo tanto, para poder producir valores significativos de TCT para las salmueras de formiato, es crucial comprender a fondo la composición química de estas salmueras y su comportamiento complejo de cristalización, como se verá a más a detalle en el capítulo 5.

La TCT se puede reducir en salmueras de sales de formiato simples mediante la adición de iones de cloruro. La reducción de la TCT mediante la adición de un 15% a un 20% de cloruro de potasio a una salmuera de formiato de sodio ha sido demostrada por Shell. Sin embargo, debe tenerse especial cuidado cuando se agregan iones de cloruro en una salmuera de formiato. Se sabe que el cloruro causa problemas de corrosión localizada y es difícil de evitar. (8)

4.3.4.7 Compatibilidad con Elastómeros.

Pruebas realizadas a los elastómeros comúnmente utilizados en herramientas de terminación, sometidos a temperaturas de entre 120°C y 175°C, dieron como resultado el que no se apreciaran deformaciones o estiramientos en los mismos, excepto en los tipo Viton, en donde el efecto del pH se hizo sentir y se estableció que no son compatibles con los fluidos a base de formiatos. (7)(10)

4.3.4.8 Propiedades de Biodegradabilidad y Biocida.

Un fluido ideal de terminación debería ser biodegradable cuando se descarga al ambiente, pero al mismo tiempo debería mostrar propiedades biocidas cuando se le utiliza en aplicaciones de terminación de pozos. En la mayoría de los fluidos de perforación y terminación de pozos, es necesario agregar biocidas para proteger los fluidos o aditivos contra el ataque bacteriano que acelera su descomposición. Debido a que los biocidas están destinados a combatir organismos vivos, la mayoría de los productos biocidas implican un riesgo significativo de salud, seguridad y medio ambiente, y su uso debe evitarse en los casos en que esto sea posible.

Las salmueras de formiato son de gran ventaja porque tienen propiedades biocidas a las concentraciones de trabajo, no obstante, son fácilmente biodegradables cuando se diluyen hasta concentraciones bajas y pueden descargarse de forma segura al ambiente. En muchos casos no se necesita la adición de ningún biocida, no obstante se considera la adición de un biocida compatible con el fluido en caso de necesitarse. Además, sus propiedades biocidas naturales a las concentraciones de trabajo implican que ni las salmueras, ni los aditivos orgánicos utilizados en ellas, se degradarán por bacterias durante la aplicación en campo o durante su almacenamiento. (7)(8)

En los últimos diez años, se han utilizado salmueras de formiato de potasio y cesio sin biocidas como fluidos de terminación y reparación en casi 150 operaciones de pozos de alta presión y alta temperatura (HPHT).

4.3.4.9 Daños a la formación.

Entre los mecanismos comunes que genera daño a la formación, se encuentra la incompatibilidad entre el fluido que se utiliza como medio de control y la formación. Por ejemplo un daño muy común es el causado por la invasión de sólidos hacia la formación, el diseño de un fluido de alta densidad a partir de una salmuera de formiato, evitará la presencia de sólidos agregados como material densificante, con el uso del carbonato de calcio en cantidades moderadas se obtendrían revoques finos de fácil remoción. El segundo mecanismo que se evitaría es el de la formación de precipitados, este tipo de daño ocurre frecuentemente cuando se usan salmueras bivalentes que entran en contacto con el agua de formación. (3)(11)

Las sales de formiato también proveen al fluido características inhibitorias de hidratación de arcillas debido a la reducción de la actividad del agua en dichas salmueras, lo cual genera una presión osmótica que estimula un flujo reverso del agua en el poro de la lutita (deshidratación), lo que reduce la hidratación y eleva la presión de poro, incrementando la resistencia (compactación) de la formación. (2)(12)

4.3.4.10 Inhibición de hidratos.

Las salmueras de formiato inhiben los hidratos. Esto es particularmente importante para operaciones en aguas profundas, donde existen condiciones de alta presión y alta temperatura, y donde los hidratos de gas a menudo obstruyen los preventores (BOP) y los cabezales de pozo submarinos, causando riesgos en el control del pozo. (7)(9)

Las salmueras divalentes de haluros se han utilizado como inhibidores de hidratos de gas desde hace muchos años y se han desarrollado modelos para predecir la HET (temperatura de equilibrio del hidrato) de estas salmueras, en función de la concentración de la salmuera y las propiedades termodinámicas (presión, temperatura y composición del gas). Las salmueras de formiato concentradas, debido a su muy baja actividad de agua, son tan buenas inhibidoras de hidratos como las salmueras divalentes de haluros.

A pesar de la creciente popularidad de las salmueras de formiato en los últimos diez años, aún no existe ningún modelo de predicción de hidratos para estas salmueras. Se han determinado un número limitado de temperaturas de equilibrio de hidratos, medidos en salmueras de formiato. (10)

4.3.5 Compatibilidad de los Formiatos.

4.3.5.1 Compatibilidad con los gases.

El ingreso de gases es una de las causas principales de fallas por corrosión en operaciones de terminación. Los gases más destructivos son el dióxido de carbono (CO_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), que pueden pasar al pozo con otros gases del yacimiento, así como el oxígeno (O_2), que entra en el fluido durante la circulación en la superficie.

Los secuestradores del oxígeno y del H_2S son de uso común en las salmueras de haluros con el fin de eliminar los problemas que causan estos gases. Desgraciadamente, ocurre el agotamiento de los mismos durante su uso, además de que es probable de que su adición contribuya a demorar el problema, no a eliminarlo. A continuación se presenta cómo reaccionan las salmueras de formiato con estos gases:

- **Compatibilidad con el CO_2**

El dióxido de carbono o CO_2 es un óxido estable de carbono que contiene dos átomos de oxígeno con enlace doble. Dada su naturaleza bipolar, el CO_2 es muy soluble en agua, con la que reacciona para formar ácido carbónico.

Las consecuencias de la contaminación con CO_2 de un fluido de terminación basado en haluros pueden ser catastróficas para la integridad del equipamiento y de los tubulares que están bajo la superficie.

Las salmueras de formiato con tampón son muy diferentes de las salmueras de haluros en su forma de responder al ingreso del CO_2 . La diferencia se debe principalmente a la influencia del tampón de pH de carbonato/bicarbonato.

Protección de las salmueras de formiato con tampón contra la acidificación por CO_2

Una disolución con tampón se define como una disolución que se resiste al cambio de su pH cuando se añaden cationes de hidrógeno (H^+) o iones hidroxilo (OH^-). La capacidad de resistirse a cambios del pH proviene precisamente de la capacidad del tampón para consumir los cationes de hidrógeno o iones hidroxilo, (Ver fig. 4.8).

El sistema de tampón de carbonato/bicarbonato proporciona tamponación fuerte a dos niveles diferentes de pH:

- Nivel superior de tampón a un pH=10.2. Donde a un pH =10.2, la disolución con tampón contiene la misma cantidad de carbonato y bicarbonato (Ver fig. 4.8).
- Nivel inferior de tampón a un pH = 6.35. Donde a un pH =6.35 la disolución con tampón contiene la misma cantidad de bicarbonato que de ácido carbónico.

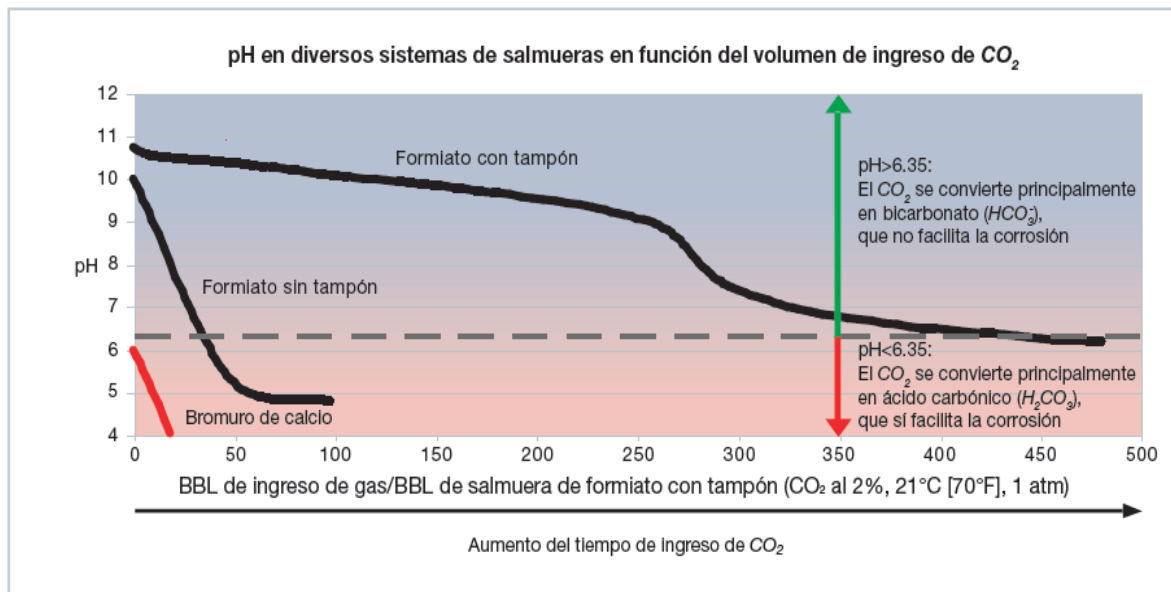


Fig. 4.8 El pH como una función del ingreso de CO₂ en una salmuera de haluro típico, una salmuera de formiato sin tampón y una salmuera de formiato con tampón.

A manera de resumen de las salmueras de formiato con tampón:

- En el caso de ingresos pequeños y medianos de CO₂, el tampón absorberá totalmente el ingreso del gas y el pH se mantendrá alto (es decir, arriba de 8).
- Sólo en el caso de ingresos muy cuantiosos de CO₂, el pH bajará a 6.0 – 6.5 y existirá algo de ácido carbónico en equilibrio con bicarbonato. El pH no descenderá por ningún concepto bajo dicho nivel.

No se cuenta con secuestradores de este gas que sean compatibles con las salmueras convencionales de haluros de alta densidad, lo cual hace que las salmueras de formiato estén en una posición única respecto a dichas salmueras de haluros en aplicaciones donde el CO₂ sea un posible riesgo.

- **Compatibilidad con el H₂S.**

El sulfuro de hidrógeno, que es químicamente el análogo azufroso del agua, es un veneno mortal, a concentraciones mayores de 600 ppm pueden causar la muerte en 3 ó 5 minutos. Además, el sulfuro de hidrógeno es el gas más corrosivo que se encuentra en los yacimientos. Sus concentraciones de 50 ppm hacen que el acero de alta resistencia sometido a grandes tensiones falle en cuestión de minutos.

El H₂S puede introducirse en el fluido de terminación, ya sea desde el yacimiento (junto con el CO₂) o proveniente de la descomposición de aditivos que contengan azufre usados como inhibidores de la corrosión en salmueras de haluros (por ejemplo, los tiocianatos). Un cierto

número de fallas recientes de equipamiento ubicado bajo la superficie de pozos se ha debido a H_2S formado por la descomposición térmica de inhibidores de la corrosión a base de azufre. (10)(13)

Cómo absorben los formiatos al H_2S .

El H_2S es un ácido muy débil, en una disolución acuosa alcalina, el gas H_2S disuelto existirá en grandes cantidades como bisulfuro (HS^-).

Por fortuna, las salmueras de formiato usadas como fluidos de terminación se tamponan considerablemente con carbonato soluble. Este tampón actúa como un secuestrante de H_2S , al convertir el gas que está solubilizado en la fase de salmuera como HS^- . En salmueras de formiato con tampón a un pH entre 9.5 – 10.5, la mayor parte del H_2S gaseoso que ingrese se convertirá en iones bisulfuro, a menos que tal ingreso se acompañe de un gran volumen de CO_2 que cause el descenso del pH de la salmuera.

Un beneficio adicional es que las salmueras de formiato no requieren inhibidores de corrosión, lo que elimina una fuente posible de sulfuro de hidrógeno generada por el hombre.

Secuestrantes de H_2S en los formiatos.

El tampón de carbonato / bicarbonato que se añade a las salmueras de formiato cuando se les usa como fluidos de terminación de pozos, brinda protección útil contra la corrosión debida al H_2S . Sin embargo, cuando se ve excedida la porción de carbonato del tampón, se pierde su efecto absorbente y el H_2S gaseoso deja de estar en disolución. Por consiguiente, la adición de un secuestrante de H_2S a una salmuera de formiato con tampón significa protección doble contra este gas muy dañino.

- **Compatibilidad con el O_2**

El oxígeno disuelto de la atmósfera está presente en todas las salmueras de terminación. El oxígeno es un agente muy oxidante, lo cual significa que se reduce en reacciones de reducción-oxidación (redox).

Las propiedades altamente oxidantes del oxígeno hacen que este gas sea corrosivo para los materiales metálicos y aditivos orgánicos de uso común.

Las salmueras concentradas de formiato poseen propiedades que protegen contra el daño que causa el oxígeno:

1. Baja solubilidad de oxígeno en salmueras de formiato: La solubilidad del oxígeno en disoluciones acuosas de baja salinidad a la presión y temperatura de superficie es de alrededor de 9 ppm. La solubilidad disminuye en las salmueras de formiato de alta salinidad y a temperaturas altas, como se muestra en la figura 4.9 para una salmuera de formiato de potasio.

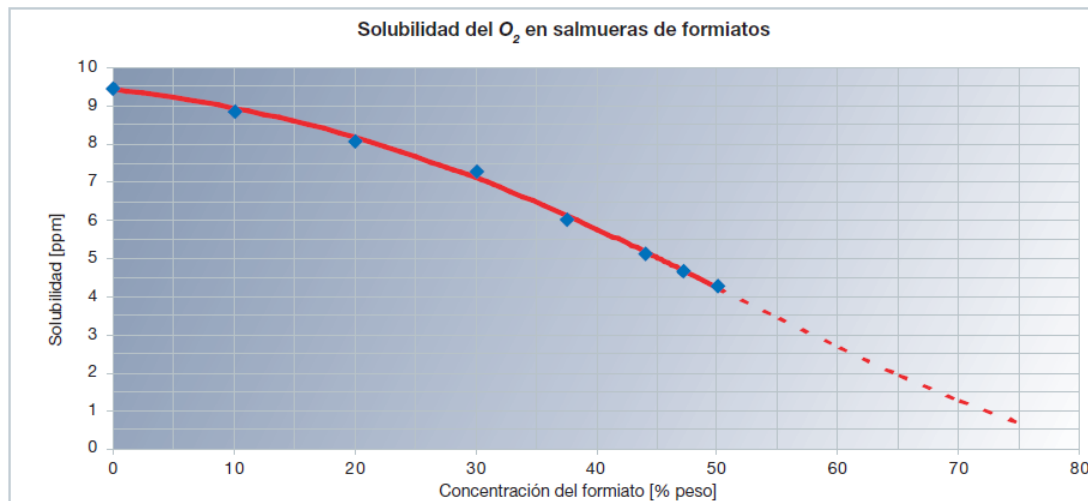


Fig. 4.9.- Solubilidad del oxígeno en el formiato de potasio a 21 °C (70°F).

2. Las salmueras de formiato son antioxidantes: El formiato es un potente reductor, antioxidante y absorbente de radicales libres. Como éstas son propiedades del ión de formiato en sí, el cual está presente en grandes cantidades en las salmueras de formiato de alta densidad, nunca se agotarán. El producto de esta absorción del oxígeno es el bicarbonato.

Las salmueras de haluros no tienen propiedades antioxidantes. Por esta razón, es esencial añadir un absorbente de oxígeno a las salmueras de haluros.

4.3.5.2 Compatibilidad con otras salmueras de formiato.

Todas las salmueras de formiato monovalentes usadas en yacimientos petrolíferos son muy hidrosolubles y, puesto que las de menor densidad son más baratas que las de alta densidad, es normal mezclar unas con otras. Lo normal es que el formiato de cesio se mezcle con el de potasio, y este último, con el de sodio. Lo recomendable es mezclar solamente el formiato de sodio con el de cesio si por alguna razón no conviene usar el de potasio.

Toda contaminación de una salmuera de formiato con otra no causa ningún problema de compatibilidad ni tampoco precipitación. Sin embargo, la contaminación de una salmuera de formiato de alta densidad con otra de menor densidad tendrá a reducir la densidad de la salmuera y se necesitará más salmuera o material de la especie más pesada para restaurar la densidad alta.

4.3.5.3 Compatibilidad con salmueras de haluros

Aunque algunas combinaciones de salmueras de formiato y haluros no forman precipitados al mezclarlas, se debe tener cuidado porque los iones de cloruro de calcio son muy corrosivos y, por ende, no se deben mezclar con salmueras de formiato.

Las salmueras de cloruro de sodio, cloruro de potasio y bromuro de sodio son relativamente compatibles con las de formiatos. El formiato de sodio es totalmente compatible con todas las salmueras de haluros monovalentes, mientras que el formiato de cesio es compatible con el *NaCl*, *KCl* y, a temperaturas altas, con el *NaBr*. Sucede diferente con el formiato de potasio, el cual forma precipitados al contacto con todas las salmueras de haluros monovalentes.

Las salmueras de haluros bivalentes son menos solubles que las de haluros monovalentes, de manera que no es recomendable su mezcla.

Es importante señalar que cuando una salmuera de haluro bivalente contamina a salmueras de formiato con tampón, el tampón siempre se precipita en la forma de carbonatos de calcio o de zinc. Si ocurre tal contaminación de una salmuera de formiato con tampón, es necesario añadir más tampón de carbonato/bicarbonato hasta que se precipiten todos los iones bivalentes y se restablezca la concentración de tampón deseada.

4.3.5.4 Compatibilidad con el agua de mar

Las tres salmueras de formiato usadas en yacimientos petrolíferos, las de sodio, potasio y cesio, son compatibles con el agua de mar a temperaturas ambiente y temperatura alta. Esto significa que no se forman precipitados cuando se contaminan estas salmueras con agua de mar en cantidades realistas. A más baja temperatura (lecho marino), se podría formar una pequeña cantidad de sulfato de potasio, si el formiato de potasio concentrado se contamina con agua de mar en una cierta proporción (cerca de 10 – 25% [vol/vol] de agua de mar).

4.3.5.5 Compatibilidad con lodos base aceite y base sintética

El contacto de salmueras de formiato con lodos base aceite y base sintética se debe evitar, ya que estos lodos contienen emulsificantes. Por consiguiente, se debe prevenir la contaminación siempre que sea posible, ya que puede ocurrir fácilmente la ruptura de la emulsión.

4.3.5.6 Compatibilidad con el metanol

Las salmueras de formiato y el metanol son totalmente miscibles y no ocurre precipitación en ninguna proporción de mezclado.

4.3.5.7 Compatibilidad con los Aditivos.

Las adiciones de biocidas, generalmente no son necesarias, porque la baja actividad del agua de las salmueras desestimula el desarrollo de microorganismos.

El único aditivo que realmente es de importancia crucial en los fluidos de terminación de pozos a base de formiatos es el tampón de carbonatos y bicarbonatos para el control del pH. Los aditivos utilizados en caso de necesidad son viscosificantes pseudoplásticos y materiales reductores de filtración (polímeros y agentes obturantes) para el control de la pérdida de fluido. Por ejemplo, los biopolímeros se utilizan comúnmente como viscosificadores y agentes para el control de pérdidas de fluido. Las salmueras de formiato tienen una capacidad única para estabilizar biopolímeros a temperaturas muy altas. Un biopolímero que es incompatible con las salmueras de formiato es la hidroxietilcelulosa (HEC). Este polímero requiere de un pH relativamente bajo para hidratarse y, por lo tanto, es incompatible con las salmueras de formiato.

Otros aditivos que no se utilizan normalmente, pero podrían brindar potencialmente algunos beneficios en condiciones extremas, son los secuestrantes de H₂S y de oxígeno, y los antioxidantes.

4.3.5.8 Compatibilidad con inhibidores de la corrosión

Las salmueras de formiato de alta densidad crean un ambiente no corrosivo en virtud de su elevado pH, sus propiedades antioxidantes y su compatibilidad con tampones de carbonato y bicarbonato.

Los ritmos generales de corrosión son despreciables y no es necesario, en la mayoría de los casos, utilizar inhibidores de la corrosión. De hecho, en el caso de una afluencia masiva de CO₂ en la salmuera que sea lo suficientemente grande como para sobreponerse al tampón, los inhibidores de corrosión podrían interferir con las propiedades inhibidoras de las salmueras de formiato con tampones y provocar corrosión por picadura. Por lo tanto, la adición de cualquier tipo de inhibidor de corrosión a fluidos con base de formiatos de alta densidad está contraindicada.

Los fluidos de formiato de baja densidad (es decir, que consisten de menos formiato y más agua) no tienen propiedades inhibidoras de corrosión tan fuertes como las salmueras de formiato de mayor densidad. Tales fluidos de baja densidad podrían beneficiarse con la adición de inhibidores de la corrosión. (10) (11) (13)

4.3.6 Estabilidad Térmica.

Las salmueras de formiato se diseñaron y desarrollaron para ser utilizadas como fluidos de perforación y terminación de pozos de alta presión y alta temperatura (HPHT) y se han

implementado en más de 150 pozos de HPHT desde 1996. Durante todo este tiempo, estos compuestos han estado expuestos por períodos prolongados (generalmente entre 30 y 60 días, aunque a veces por más de un año) a temperaturas de pozo de hasta 225°C (437°F) sin presentar ningún cambio sustancial en la composición o las propiedades (es decir, no se han acumulado cantidades significativas de productos de descomposición, como hidrógeno, o cambios en la densidad, el pH, etcétera).

Sin embargo, la literatura técnica presenta una cantidad de informes de diversos experimentos de laboratorio que demuestran que los formiatos en soluciones acuosas se descomponen considerablemente a altas temperaturas. Refieren que los Formiatos de K⁺ y Cs⁺ son estables a pH altos, inherentemente inestables a muy elevadas condiciones de temperatura y presión, y no son recomendados en presencia de Níquel. Los experimentos descritos en estos reportes de laboratorio se han realizado a temperaturas muy elevadas o en presencia de un catalizador de platino. Los resultados de estos estudios sobre formiatos cristalinos y ácido fórmico demuestran que el mecanismo de descomposición, los productos y los índices dependen de la atmósfera (aire, O₂, N₂, H₂, CO₂, vacío) en la cual se efectúan las pruebas, la cantidad de agua en la muestra de prueba y la naturaleza del catión.

Aparentemente, no existe una correlación obvia entre la experiencia en campo y los resultados de las pruebas de laboratorio realizadas con autoclaves de HPHT. Es decir, parece que ningún investigador ha podido reproducir o simular las condiciones a las que están expuestas las salmueras de formiato en los pozos de HPHT.

La mayoría de los trabajos que se han realizado sobre los sistemas acuosos es sobre la descomposición de soluciones de ácido fórmico y formiato de bajo pH, generalmente en presencia de un catalizador de paladio. Estos estudios concluyen que el índice y el mecanismo de descomposición dependen en gran medida del pH y de la concentración de ácido fórmico. Estos experimentos se realizaron mayoritariamente con valores de pH menores a 6.5. Las salmueras de formiato con tampón que se utilizan en el campo no pueden existir a un pH tan bajo, ni siquiera luego de una gran afluencia de CO₂.

Tanto en química como en biología, la catálisis es la aceleración (aumento de velocidad) de una reacción química mediante el uso de una sustancia, llamada catalizador, que no se consume en la reacción total. Se sabe que el níquel, un componente común de las aleaciones en tubulares, es un buen catalizador para la descomposición del formiato.

Todos los estudios realizados en soluciones acuosas de formiato y ácido fórmico concuerdan en que la secuencia de descomposición más importante es la reacción del formiato y el agua para producir bicarbonato e hidrógeno (descarboxilación); y el mecanismo de deshidratación es la secuencia menor.

Los índices iniciales de todas las reacciones de descomposición dependen de la temperatura y de la relación entre el volumen de la salmuera y el área de la superficie del catalizador, así como también del tipo y las condiciones del catalizador presente. La forma en que las reacciones se desatan y, finalmente, se detienen, depende de sí el catalizador se contamina con el paso del tiempo y del tiempo que tardan las reacciones en llegar al equilibrio.

Existe poca información en la literatura sobre las reacciones de descomposición y los equilibrios del formiato en las condiciones hidrotérmicas típicas que se encuentran en las secciones más profundas de pozos de HPHT.

Mediante la adición prudente de carbonato y bicarbonato, se presenta la posibilidad de formular fluidos de formiato que serán químicamente estables, aún en condiciones de HPHT extremas.

4.3.6.1 Experiencia en laboratorio y en campo.

Con respecto a la degradación de los formiatos, queda claro que los resultados obtenidos en autoclaves de laboratorio no reproducen las condiciones reales de un pozo de HPHT ni tampoco reproducen los cambios de composición relativamente pequeños que se observan en los fluidos de formiato recuperados de pozos de alta presión-alta temperatura (HPHT). Esto sugiere que las condiciones de prueba de laboratorio, de alguna forma, no simulan ni reproducen con precisión el entorno real del fondo del pozo. Las diferentes razones por lo que esto ocurre son las siguientes:

- **Presión:** Las pruebas de laboratorio generalmente se llevan a cabo en condiciones de presión baja, hasta unos 50 bar (5 MPa / 725 psi). En pozos de HPHT, se experimentan presiones de hasta 150 MPa (22,000 psi), y más.
- **Autoclave y configuración del pozo:** La presencia de un casquete de gas bastante grande en una autoclave de laboratorio modificará el punto de equilibrio y, por lo tanto, incrementará el grado y la duración de la descomposición del fluido. Cualquier gas presente en salmueras de formiato en el fondo de un pozo de HPHT estará solubilizado, o bien, en forma de pequeñas burbujas de gas o fluido altamente comprimido.
- **Superficies catalíticas:** Las autoclaves de HPHT generalmente están hechas de Hastelloy, una aleación con alto contenido de níquel con propiedades catalíticas, por ello, con frecuencia se determinan proporciones irreales de aleaciones de níquel en los experimentos de laboratorio. En el campo, las aleaciones con alto contenido de níquel generalmente se utilizan solo en ciertos equipos especializados para el fondo del pozo.

- **Contaminación del catalizador:** Los materiales de las tuberías y los revestimientos que se utilizan en el campo generalmente están recubiertos con productos de la corrosión, tales como la magnetita (óxidos del proceso de producción del tubular). En los experimentos de laboratorio en HPHT que usan autoclaves de Hastelloy, generalmente esto no sucede.

A pesar de las configuraciones no del todo favorables que se utilizan en estos experimentos de laboratorio, todas las pruebas demuestran que las reacciones de descomposición finalmente se detienen antes de que se haya consumido más del 30% del formiato (generalmente dentro de los 30 a 60 días). Otra explicación de la razón por la cual las reacciones de descomposición se interrumpen luego de un período de tiempo relativamente breve podría ser que se establece un equilibrio.

Las salmueras de formiato se han utilizado regularmente en aplicaciones de HPHT durante años. Las temperaturas del fondo del pozo han sido de hasta 236°C (457°F) y las presiones han llegado a los 14,000 psi (96 MPa). Durante todo este tiempo, se ha reportado poca evidencia de una descomposición significativa del formiato o de cambios importantes en la composición de los fluidos de formiato luego de exposición a condiciones hidrotérmicas en el fondo del pozo. (5)(8)

4.3.7 Medio ambiente.

Las salmueras de formiato cumplen los exigentes estándares medio ambientales fijados por CEFAS (Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science) en el Reino Unido, la Autoridad Noruega para el Control de la Polución (SFT) y otras autoridades ambientales en el mundo.

La industria petrolera es cada día más exigente respecto a la normativa ambiental. Pruebas realizadas en mamíferos demuestran la baja toxicidad de los formiatos comparativamente con las sales de haluros. A estos se le practicaron pruebas de irritabilidad, sensibilidad a la piel y toxicidad, según se muestra en la tabla 4.8.

Test del Formiato de Cesio monohidratado con mamíferos	
Pruebas con ratas	Resultados
Toxicidad oral	DL ₅₀ 200-2000 mg/kg
Toxicidad dermatológica profunda	DL ₅₀ >2000 mg/kg
Irritación de ojos	No irritante
Sensibilidad en la piel	Ninguna reacción
Cambios fisonómicos (mutación)	Negativa
Cambios orgánicos (alteración orgánica)	Negativa

Tabla 4.8.- Pruebas del Formiato de cesio con mamíferos.

Donde: DL₅₀ (abreviatura de **Dosis Letal, 50%**) representa la dosis de una sustancia o radiación, que resulta mortal para la mitad de un conjunto de animales de prueba. Generalmente se expresa en mg de sustancia tóxica por kg de peso del animal.

La Comisión de Oslo y París, antes conocidas como PARCOM, después de un minucioso análisis a los formiatos, los clasificó en la categoría de sustancias “no tóxicas o “prácticamente no tóxicas”, a diferencia de la sales de haluros, específicamente el Bromuro de zinc, el cual está catalogado como sustancia “altamente tóxica” o “moderadamente tóxica”. Los formiatos se calificaron como sustancias realmente biodegradables.

Los resultados de un extenso estudio de evaluación de impacto ambiental conducido por la Naval de Meteorología y Oceanografía (METOC) son:

- El uso de salmueras de formiato puede disminuir la carga tóxica total en el ambiente que la recibe.
- Las salmueras de formiato tienen un alto potencial para su recuperación y re-uso, reduciendo de este modo el volumen total de descargas químicas.
- Cualquier efecto tóxico es muy probable que sea de corto plazo. La toxicidad crónica en el medio ambiente marino no es significativa y no se espera mortalidad o efectos subletales significativos.
- Las Evaluaciones Cuantitativas de Riesgo, siguiendo los enfoques recomendados por La Comisión de Oslo y París (OSPAR, pos sus siglas en inglés), indican que el uso y descarga de salmueras de formiato, en una manera similar a la de muchos casos de estudio, no representa un riesgo significativo para el ambiente. (7)

4.3.8 Formiatos no tóxicos.

La no toxicidad de los fluidos significa que no son peligrosos; los formiatos obtuvieron excelentes resultados en toxicidad dérmica, irritación ocular, sensibilización de la piel y mutagenicidad, (fig. 4.10).



Fig. 4.10.- A diferencia del Bromuro de zinc y de calcio, las salmueras de formiato pueden ser manejadas con seguridad sin necesidad de trajes de goma, protección facial total y respiradores.

4.3.9 Costos.

La principal desventaja de los formiatos radica en sus costos, la expansión de quienes los producen ha sido lenta y su producción, aunque ha venido en constante aumento, aún no corresponde a la necesidad de la industria petrolera, de allí sus altos costos.

Existen mecanismos prácticos para compensar dicho costo y que de una u otra forma aminorarían tal efecto:

- El reciclaje de volúmenes de formiato reduce considerablemente la disposición final del mismo, aunado a ello el poco impacto ambiental optimizaría recursos económicos.
- La estabilidad que genera el fluido en los polímeros y la poca cantidad de agua libre aumentan significativamente los procesos de reciclaje, con el consecuente ahorro.
- La aplicación de tecnologías de separación como la ultra filtración y la evaporación son métodos de recuperación de este fluido.
- Modelos de negociación como el “buy back” o renta del fluido y un posterior tratamiento allana el camino del ahorro. (4)(11)

4.3.10 Ventajas y Desventajas del uso de formiatos.

Las salmueras de formiato son altamente compatibles con los fluidos del yacimiento y ofrecen máxima protección a la formación. La tabla 4.8 muestra de forma resumida las ventajas y desventajas del uso de salmueras de formiato.

Ventajas	Desventajas
Compatibilidad con los fluidos del Yacimiento.	* Inestabilidad térmica en condiciones extremas (HTHP).
Baja corrosión	No se recomienda en presencia de Níquel.
Altos intervalos de densidad.	Altos costos.
Propiedades biodegradables y Biocidas.	Disponibilidad.
Compatibilidad con elastómeros.	
Protección contra los gases CO ₂ , O ₂ y H ₂ S	
No son tóxicos.	
Brinda mayor seguridad al personal.	
Recuperables para re-uso.	

Tabla 4.8 Ventajas y Desventajas de las salmueras de Formiato.

Nota: *Solo en raras ocasiones y bajo condiciones extremas se pueden detectar cambios perceptibles en salmueras de formiato con tampón, luego de su uso en el campo.

Si analizamos las sales de haluros de alta densidad como el Bromuro de Calcio y el Bromuro de Zinc, estas son de aplicación limitada, existen países donde las autoridades que regulan

las normas ambientales realizan un seguimiento muy estricto por el uso de estas sales, ya que no solo son tóxicas y requieren de aditivos e inhibidores especiales, sino también son ambientalmente difíciles de tratar, con tiempos de tratamiento largos. Los Formiatos, especialmente el Formiato de Cesio toma alto valor al exhibir características ambientales de muy bajo impacto, baja corrosión y en algunas aplicaciones, exenta de agregar aditivos especiales como inhibidores, secuestrantes y bactericidas.

Además, las salmueras de formiato son compatibles con la mayoría de los elastómeros y sellos usados en aplicaciones de fondo de pozo. El riesgo de filtraciones, daño de equipos y espacios de seguridad se reducen significativamente, permitiendo que las operaciones se desarrollen fácilmente sin preocupaciones.

Por otro lado, las salmueras de formiato eliminan el riesgo de falla por corrosión por esfuerzo SCC. Adicionalmente, las salmueras de formiato son secuestrantes naturales de sulfuros y proveen protección contra la SCC (Stress Corrosion Cracking) creada por los sulfuros.

4.4 Seguridad personal al manejar fluidos de terminación.

La seguridad es importante cuando se manejan fluidos de terminación o reparación de pozos. Para asegurar una operación exitosa, se recomienda observar las siguientes medidas básicas de seguridad:

- Antes de recibir el fluido, efectuar una reunión sobre seguridad con todo el personal, específicamente sobre la tarea a realizar, incluyendo también a quienes no estén directamente involucrados en la operación (como el personal de producción).
- Proveer de dispositivos apropiados de protección a todo el personal que trabaje cerca de las áreas de manejo de fluidos o que pueda entrar en contacto con el fluido, especialmente procurar el uso de dispositivos de protección para los ojos, además de indumentaria impermeable, guantes de goma, botas de goma y crema para la piel.
- Instalar estaciones de lavado de ojos y duchas en todas las áreas donde haya posibilidad de contacto con el fluido. Si la salmuera entra en contacto con los ojos o la piel, o si se sospecha ingestión o inhalación, tomar las siguientes medidas de primeros auxilios; lavar pronto los ojos con abundante agua durante quince minutos. Acudir a atención médica. Lavar la piel con abundante agua durante quince minutos. Si fuera necesario, lavar la piel con jabón.

Tomar en cuenta que las regulaciones ambientales varían y es importante obtener las normas específicas para el área donde se usará la salmuera. El cumplimiento de las reglamentaciones es obligatorio.

4.5 Manejo de los fluidos

Un fluido de terminación o reparación de pozos debe ser protegido de la contaminación mientras el fluido es preparado, transportado y durante su uso. Cualquier contaminación puede resultar en costosas consecuencias. Algunas salmueras son muy corrosivas para la piel y los ojos, por tanto todo el personal que pueda tener contacto con estos fluidos debe ser entrenado tanto en el manejo de los fluidos como en seguridad personal.

Para garantizar el éxito de una operación de terminación o reparación de pozos es preciso ajustarse a ciertas medidas de precaución para ayudar a evitar pérdidas de fluido debidas a contaminación y fugas en los equipos. Durante operaciones de terminación o reparación, se debe:

- Vigilar el nivel del fluido en tanques y válvulas de descarga para comprobar pérdidas.
- Vigilar si hay adiciones accidentales de agua a las presas.
- Restringir el uso de grasa de tuberías, limitándolo a una capa delgada solamente en los extremos de las roscas.

Verificar la limpieza de los fluidos de terminación, cuidando que no contengan sólidos que puedan taponar la formación productora. Los tanques y tuberías también deben estar libres de sólidos. (6) (7)

Referencias.

- 1.- **“Química de los campos petroleros en condiciones extremas”**, Chan Seng Keng, Choudhary Suresh, Samuel Mathew, Kuala Lumpur, Malasia; Delabroy Laurent, Mueller Fred, Texas, EUA; Flores Juan Carlos, Villahermosa, México; Fu Dan, Tyumen, Rusia; Madsen M. Siri, Stavanger, Noruega; Oilfield Review. Invierno 2006/2007.
- 2.- **“Evaluación de Aditivos Preventores de Emulsión en Fluidos de Terminación del Occidente de Venezuela”**, Castillo Enrique, Fornasier Frank, Marín Ricardo, Ospino César, Halliburton Energy Services; Reinaldo Soto, PDVSA, Revista SEFLUCEMPO, 2004.
- 3.- <http://es.scribd.com/doc/58516219/4/Danos-a-la-Formacion> fecha de consulta: (14,02,2012).
- 4.- **“Manual de Fluidos”**, BAROID, Capítulo. 3. Fluidos de Terminación; Houston, USA, Abril 1999.
- 5.- **“Manual teórico-práctico de ingeniería de completación y rehabilitación de pozos”**, tesis; Simancas Segovia Frank José, Escuela de Petróleo de la U.C.V, Caracas, Venezuela 2005.
- 6.- **“Fluidos para terminación y rehabilitación de pozos”**, Manejo de Salmueras de alta densidad, pág.126, Montes Zambrano Darío; MI SWACO, Verano 2007.
- 7.- **“Salmueras de formiato de alto desempeño para perforación y terminación”**, Downs John, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Invierno 2007.
- 8.- **“Propiedades Físicas y Químicas”**, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Abril 2011.
- 9.- **“Enfoque sistemático para la selección de fluidos de terminación para pozos submarinos en aguas profundas”**; Stephen J. Jeu, *Thunderbyrd Energy Consulting*; Darrell Foreman, *Halliburton/Baroid Completion Fluids*; Bill Fisher, *Mariner Energy, Inc.* American Association of Drilling Engineers, AADE-02-DFWM-HO-02; Abril 2002, Houston Texas.

10.- “Compatibilidades e Interacciones”, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids; Compatibilidad con el yacimiento, Marzo 2012.

11.-“Formiatos como fluidos de completación”; Leonardo Santodomingo, BAROID. Halliburton Energy Services, Revista SEFLUCEMPO, 2004.

12.- “Experiencias de la aplicación de los fluidos Drill-in con sales de formiato en pozos profundos de alta temperatura en el campo Santa rosa, Venezuela”; Katuska Aguilar, José Gregorio Tovar, Juan Pablo Luzardo, Luis Flores; PDVSA, Revista SEFLUCEMPO, 2004.

13.- “Salmueras de Formiato; Compatibilidad con los metales”, Howard Siv, Milliams Derek, Dean Frank, Cabot Specialty Fluids, Diciembre 2006.

Capitulo 5. Pruebas de laboratorio que deben realizarse a fluidos de terminación de pozos.

5.1 Introducción.

Un fluido de terminación mal diseñado puede causar innumerables problemas en el pozo, desde la cristalización del fluido de control, corrosión de tuberías, descontrol del pozo y reducción de la permeabilidad, entre otros. Por lo que se deben tomar en cuenta todas las propiedades físicas y químicas del fluido de terminación. Para conocer estas propiedades se requiere de pruebas de laboratorio que nos proporcionen la información necesaria para seleccionar el fluido más adecuado o identificar en tal caso, posibles problemas con un fluido de terminación ya en operación.

Un análisis preciso de como el fluido de terminación reaccionará con los minerales de la formación durante su estadía en el pozo ayudará indiscutiblemente a reconocer los posibles daños a la formación y a mejorar la producción del pozo. Es necesario realizar pruebas de compatibilidad del fluido de terminación con el agua de formación, compatibilidad con la formación, pruebas de pH y de temperatura de cristalización, entre otras.

La mayoría de los procedimientos de ensayo estándar según las normas API para salmueras, e incluso para fluidos de perforación base agua, son válidos para fluidos de terminación con base en formiatos. Sin embargo, existen algunos ensayos que no deben utilizarse en salmueras de formiato; Cabot Specialty Fluids (CSF) ha desarrollado métodos alternativos específicos. A continuación se presenta una descripción de estos métodos o pruebas de laboratorio requeridos para fluidos de terminación de salmueras tradicionales, y por supuesto para salmueras de formiato.

5.2 Ensayos de compatibilidad formación-fluido.

Los siguientes ensayos de laboratorio deben realizarse para evaluar la compatibilidad de un fluido limpio (sin sólidos) con la formación:

- Retorno de permeabilidad
- Análisis del agua de la formación
- Mineralogía de la formación

5.2.1 Prueba de retorno de permeabilidad.

Las pruebas de retorno de permeabilidad se emplean para medir el efecto de un fluido de prueba (fluido de terminación) sobre la permeabilidad de una formación productora. El equipo para medir el retorno de permeabilidad está diseñado para simular el flujo a través de un núcleo muestra, en condiciones de fondo del pozo. Se trata de una prueba útil para determinar el daño ocasionado por un fluido o su filtrado; La prueba se describe a continuación:

Se inyecta salmuera natural o sintética a través de los núcleos dejando fluir hasta obtener una permeabilidad constante.

1. En contraflujo de desplaza aceite hasta obtener una permeabilidad constante (k_i).
2. Se inyecta el fluido de prueba bajo 500 psi de presión hasta que por lo menos un volumen de poro, del filtrado del lodo ha sido recuperado en el otro extremo.
3. En contraflujo se circula aceite hasta alcanzar una permeabilidad constante (k_f).

Después de medida la permeabilidad base (K_i) y la permeabilidad después de la exposición al fluido de prueba (K_f), se calcula el porcentaje de retorno como:

$$\frac{K_f}{K_i} \times 100 \dots\dots\dots Ec. 5.1$$

Un 100 por ciento de retorno indica que no hay daño a la formación. Para realizar el ensayo de laboratorio, se requiere lo siguiente:

- Muestra de núcleo de la zona o núcleo sintético (Berea)
- Densidad requerida en la zona que se pretende simular
- Presión de la formación o sobrepresión prevista
- Tipo de producción (composición de la producción)
- Análisis del agua de la formación
- Cualquier información ó antecedente disponible de la región donde se opera

Aunque esta prueba está diseñada para determinar la cantidad de daño que se puede crear, no identifica específicamente el mecanismo de daño.

Las pruebas para evaluar fluidos de terminación deben efectuarse con núcleos frescos, que contienen los fluidos intersticiales naturales. Su secado y extracción altera la mojabilidad de la superficie poral. Los datos de retorno de permeabilidad se indican comúnmente como un gráfico de permeabilidad en función del flujo.

Para pruebas de permeabilidad en núcleos de yacimiento de gas deben utilizarse las composiciones reales del gas. Las composiciones deben incluir CO₂ y H₂S si están presentes en el yacimiento. La presencia o ausencia de estos gases ácidos puede impactar significativamente los resultados de evaluación de permeabilidad de retorno.

En yacimientos con niveles significativos de CO₂ se recomienda incluir un tampón considerando un exceso, el cual puede reducirse a un nivel mucho más bajo, utilizando bicarbonato soluble en lugar de carbonato. (1) (2)

5.2.2 Análisis del agua de formación.

El crudo que proviene de un yacimiento comúnmente se produce asociado con agua, en forma libre o emulsionada, debido a que el volumen poroso de las rocas se encuentra ocupado por fracciones de la misma que quedaron atrapadas durante el proceso geológico de depositación de los sedimentos; esta se conoce como agua de formación y puede clasificarse a partir de su composición química, donde se verá reflejado el ambiente de depositación y la interacción con la roca del yacimiento.

El agua de formación se caracteriza por:

- Usualmente es caliente y con un alto contenido de sales.
- Puede contener metales pesados y fracciones de crudo en emulsión o dilución.
- Puede ser radioactiva.
- Puede contaminar el agua subterránea para consumo humano.
- Debe ser reinyectada o tratada apropiadamente para evitar daños ambientales y de salud.

Existen varios métodos analíticos para determinar las propiedades químicas del agua de formación.

Los resultados de los principales iones se representan en una gráfica llamada 'gráfica de Stiff' (figura 5.1), la finalidad de esta gráfica es hacer una comparación visual con otros resultados. (3)

Esta gráfica está compuesta por tres ejes horizontales, cada uno de ellos uniendo un catión y un anión. Todos los cationes se disponen al costado izquierdo del diagrama, y los aniones al derecho. Siempre el Na^+ se confronta con el Cl^- , el Ca^{2+} con el HCO_3^- y el Mg^{2+} con el SO_4^{2-} (a veces también se pueden mostrar otros dos iones, como el Fe^{2+} contra el NO_3^-). Las forma de las figuras resultantes dan idea del tipo de agua, se presta a comparaciones, y resulta muy objetiva al insertarlas en mapas hidroquímicos. Todos los ejes horizontales están a la misma escala (lineal) y las concentraciones están dadas en mg/l.

Dos características sobresalen en este tipo de diagrama: por un lado permite visualizar claramente diferentes tipos de agua (cada una con una configuración particular) y, de forma simultánea, permite dar idea del grado de mineralización (ancho de la gráfica), en la grafica 5.1, se muestran algunas apreciaciones de este diagrama que caracterizan varios tipos de aguas.

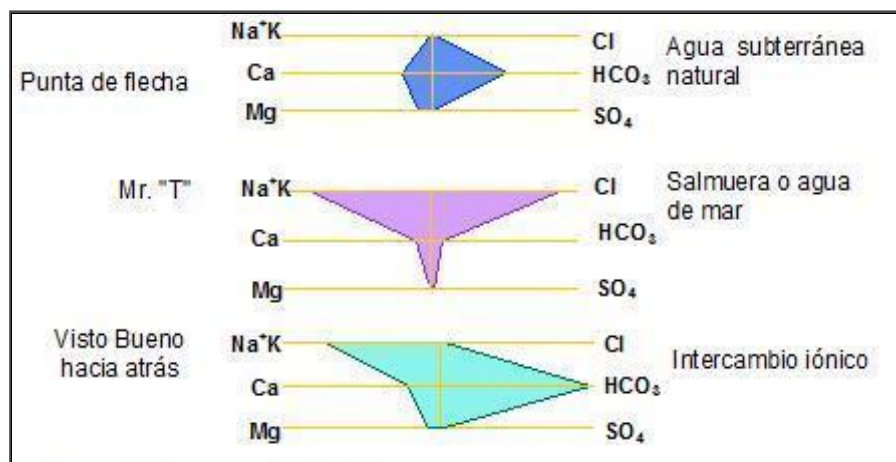


Fig. 5.1.- Gráfica de Stiff

El análisis de agua de la formación desempeña un papel importante en el modelado dinámico de los yacimientos, en la cuantificación de las reservas y en el cálculo de los costos de terminación de pozos que incluyen: los montos que se invertirán en el entubado y el equipamiento de superficie. El análisis del agua también ayuda a los operadores a estimar los costos de operación. Ayuda a los planificadores del desarrollo de campos a determinar si los nuevos descubrimientos pueden conectarse a la infraestructura existente y es crucial para el diseño de los proyectos de inyección de agua.

Las propiedades del agua de formación varían de un yacimiento a otro, y aún dentro de un mismo yacimiento. La composición del agua depende de una serie de parámetros que incluyen el ambiente depositacional, la mineralogía de la formación, su historia de presión y temperatura, y el influjo o la migración de los fluidos. En consecuencia, las propiedades del agua pueden variar a lo largo del tiempo con la interacción entre el agua y la roca, y con la producción y el remplazo de los fluidos del yacimiento por agua de otras formaciones, agua inyectada u otros fluidos inyectados.

La producción de agua de formación es otra de las causas de desequilibrio; los gases y minerales disueltos pueden precipitar de la solución a medida que el fluido viaja a la superficie, especialmente como respuesta a los sulfatos introducidos a la formación a través de la invasión del fluido de perforación/terminación o la inyección de agua de mar. Estas pérdidas de los componentes disueltos alteran la composición del agua producida o muestreada, de modo que el agua recuperada en la superficie quizá no represente al agua de formación real. Por este motivo, es importante recolectar y analizar el agua de formación bajo las condiciones existentes en sitio y continuar haciéndolo a medida que cambian las condiciones del yacimiento.

El agua de formación es rica en información referente a la roca en la que reside, y puede proporcionar datos cruciales para los análisis en todas las fases de la vida productiva de un yacimiento. En las primeras etapas de la vida productiva de un campo, el análisis del agua de formación establece la salinidad y la resistividad del agua para la evaluación petrofísica.

Antes de seleccionar el material para la tubería de revestimiento o la tubería de producción, es vital evaluar la corrosividad del gas, del petróleo y del agua a producir. El gas libre presente en la formación puede contener componentes corrosivos, tales como H_2S y CO_2 , y estos mismos pueden disolverse en el agua de formación. Por otro lado, las líneas de conducción y las instalaciones de superficie deben tener la capacidad para manipular el agua producida junto con sus gases.

Para diseñar la tubería de producción, las líneas de flujo y las instalaciones de superficie, se debe conocer la composición del agua de formación. Los valores del pH y la salinidad del agua, utilizados en los cálculos metalúrgicos para la selección de los tubulares, deben incluir los valores correspondientes a las condiciones de presión y temperatura de yacimiento, así como la composición del agua.

A medida que se producen los fluidos del yacimiento y se reduce la presión, el agua de formación libera gas (CO_2), el pH del agua se incrementa y la solución se supersatura con carbonato de calcio ($CaCO_3$), lo que puede producir la depositación de incrustaciones que eventualmente obstruyen el flujo. La precipitación puede pronosticarse mediante el modelado o la experimentación en el laboratorio, si se conoce la química del agua de formación.

La composición del agua de formación desempeña un rol importante en el “amargamiento”, un proceso por el cual se produce un incremento de la concentración de H_2S en el yacimiento. La comprensión de las propiedades del agua y el modelado de sus cambios a lo largo de toda la vida productiva del yacimiento ayudan a los ingenieros a pronosticar la generación de H_2S y tomar decisiones informadas acerca de la selección de los materiales en el diseño de las instalaciones.

5.2.2.1 Muestro del agua de formación.

Las muestras de agua pueden recolectarse mediante diferentes métodos. Muestras de agua producida, pueden obtenerse en los separadores de boca del pozo o de superficie, pero probablemente no sean representativas del agua de formación si se han liberado gases o precipitado compuestos. Las muestras de agua también pueden recuperarse a partir de núcleos preservados. No obstante, las muestras recuperadas con esta técnica experimentan reducciones de presión y temperatura y por consiguiente, pueden no ser representativas del agua de formación real.

Las muestras representativas pueden recolectarse con un probador de formación operado por cable, equipado con una probeta o con un empacador dual, un módulo de bombeo con capacidad de análisis de fluidos en el fondo del pozo y cámaras de muestreo.

El proceso de muestreo del agua en el fondo del pozo comienza con una etapa de limpieza, en la que el fluido (que en un principio es una mezcla de filtrado de lodo y agua de formación) se introduce a la herramienta, a través de la probeta, directamente desde la formación. A medida que se incrementa el tiempo de bombeo, la proporción de filtrado de lodo, o contaminación se reduce, y la proporción de agua de formación pura presente en la línea de flujo se incrementa. En las primeras etapas del proceso de limpieza, el agua no es suficientemente pura como para ser recolectada, y se devuelve al pozo. Cuando la contaminación se encuentra por debajo de un nivel designado, el fluido es dirigido hacia el interior de las cámaras para muestras presurizadas, que luego se llevan a la superficie y se transportan a un laboratorio para su análisis.

La identificación correcta del origen del agua mediante la medición de su pH en sitio puede tener implicaciones significativas en la planeación de las operaciones de terminación y producción para minimizar la producción de agua.

5.2.2.2 Mediciones de laboratorio en aguas vivas.

El análisis de laboratorio tradicional se efectúa normalmente en agua “muerta” o en agua de tanques de almacenamiento, y puede resultar de utilidad para la supervisión de la producción. No obstante, durante las etapas iniciales de exploración y evaluación, en las que el operador requiere de una comprensión de los fluidos del yacimiento y utiliza esos datos para el modelado de la química del agua en condiciones de yacimiento y de líneas de conducción, resulta crítico trabajar con muestras representativas de agua viva.

A través del análisis de fluidos en el fondo del pozo, los especialistas pueden obtener mediciones directas en fluidos vivos; fluidos que aún contienen gas disuelto, en condiciones de yacimiento. Por otro lado, la tecnología de recolección de muestras, que permite monitorear la contaminación y mantener las muestras de agua a una presión elevada,

permite que los operadores lleven los fluidos vivos a la superficie y los transporten intactos a un laboratorio.

En el laboratorio, las muestras de agua recolectadas son reacondicionadas con la temperatura y la presión del fondo del pozo, lo que favorece la redisolución de los gases y sólidos que han precipitado. Las muestras se someten a una expansión instantánea, es decir las botellas para muestras se abren y los fluidos se exponen a la presión y temperatura de superficie, antes del análisis del laboratorio. Los especialistas de laboratorio miden la relación gas-agua (GWR) y mediante cromatografía de gases analizan la composición del gas liberado. Además, analizan la composición iónica, el pH y los ácidos orgánicos de bajo peso molecular presentes en la fase acuosa. (4)

5.2.2.3 Ensayo de compatibilidad de una salmuera de terminación y el agua de la formación.

Las aguas de formación son típicamente soluciones de cloruro de sodio que contienen cantidades menores de solutos multivalentes tales como Ba, Ca, Sr, Mg, Fe, HCO_3^- , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} . Cuando los filtrados de los fluidos de perforación o terminación, invaden yacimientos que contienen agua de formación residual, existe la posibilidad de que ocurran interacciones químicas entre los dos fluidos para formar precipitados.

Los precipitados se distribuirán en tres grupos de acuerdo a su facilidad de descomposición o remoción:

i. Precipitados solubles en agua: Sales en las cuales se forma, al menos, un ion monovalente cuando las concentraciones de iones presentes en la solución de mezcla exceden a los productos de su solubilidad. Ejemplos de tales precipitados son NaCl, KCl y K_2SO_4 . Se pueden volver a disolver si se les inyecta con agua de baja salinidad.

ii. Incrustaciones solubles en ácido: Depósitos de iones divalentes que se disuelven al contacto con ácidos. Ejemplos de tales depósitos son CaCO_3 y MgCO_3 .

iii. Incrustaciones insolubles: Depósitos de iones divalentes que son insolubles en agua y ácido. Ejemplos de tales depósitos son BaSO_4 y SrSO_4 . Una vez formadas en el yacimiento, estas sustancias son muy difíciles de eliminar.

La probabilidad de que se formen incrustaciones o no, depende de la naturaleza y concentración de los iones en la salmuera, así como de los cambios en la presión y temperatura.

Salmueras divalentes de haluro (que contienen altos niveles de Ca_2^+ , Zn_2^+) forman depósitos insolubles en agua, al contacto con las aguas de formación que contienen carbonato soluble (CO_3^{2-}) o sulfato (SO_4^{2-}).

El ensayo de compatibilidad se puede usar para evaluar si una propuesta de salmuera de terminación reaccionará con el agua de la formación. Se mezcla una muestra del agua de la formación o agua sintética de la formación con la salmuera deseada y luego se rola en caliente a la temperatura del yacimiento. La salmuera y el agua de la formación se mezclan en distintas proporciones para determinar la máxima contaminación que la salmuera puede tolerar, antes que se forme un precipitado. Si se forma un precipitado durante el mezclado o después del rolado en caliente, los dos medios acuosos se consideran incompatibles.

5.2.2.4 Salmueras de formiato y su compatibilidad con el agua de formación.

Tomando en cuenta que las salmueras de formiato parecen incapaces de formar precipitados cuando se mezclan con agua de formación, las únicas fuentes de precipitados son contaminantes o aditivos. El carbonato de potasio es un aditivo que se utiliza con frecuencia en los fluidos de terminación a base de formiato como un compuesto tampón de pH. La preocupación común ha sido que el tampón de carbonato soluble puede precipitar con cationes divalentes en las aguas de formación para formar precipitados de calcio o carbonato de magnesio. Tal precipitación se ha observado en pruebas de laboratorio. Sin embargo, hay varias razones para creer que este tipo de precipitados no se producen en el campo:

- Las salmueras de formiato se han utilizado desde 1993 en el campo, y con excepción de un caso, ningún daño a la formación ha sido reportado.
- Los precipitados de carbonato son siempre solubles en ácido, y por lo tanto pueden ser fácilmente tratados. Ningún tratamiento ha sido requerido en los cientos de aplicaciones en el campo de la salmuera de formiato de cesio. No obstante, el tratamiento ácido en cualquier trabajo de formiato de potasio o de sodio puede requerirse.
- La concentración de tampón es ajustable. Cantidades significativas de tampón sólo son necesarias en aplicaciones en las que el yacimiento contiene gran cantidad de CO₂.

Comúnmente se utilizan dos métodos para predecir problemas de precipitación y de incrustaciones en fluidos de terminación. Estos son:

1. Predicción de precipitados mediante el uso de software de modelado.
2. Predicción mediante pruebas de laboratorio.

Ambos métodos tienen serias limitaciones cuando se aplican a las salmueras de formiato y los resultados deben tratarse con la debida reserva. Algunos de los problemas derivados de la utilización de estos métodos con salmueras de formiato se discuten a continuación:

1. Predicción de precipitados utilizando software de modelado.

Hay varias herramientas de software disponibles que ofrecen información sobre la posibilidad de formación de precipitados por salmueras de terminación a base de formiatos cuando se mezclan con aguas de formación. Los paquetes de software se comercializan como capaces de predecir el inicio de la precipitación como una función de la temperatura y la presión. Al utilizar cualquiera de estas herramientas, se deben tomar en cuenta las siguientes limitaciones:

a). Algunos de estos paquetes de software no permiten la inclusión del formiato de cesio como parte de una salmuera de terminación, estos iones no están disponibles en su base de datos. La forma común para los usuarios de resolver este problema es considerar el formiato de cesio como el agua, y sólo se incluyen los aditivos (es decir, tampón carbonato / bicarbonato). Los problemas de este enfoque son:

- I. Cualquier precipitado de cesio o formiato no puede ser identificado. En realidad, esto no es un problema ya que las sales de cesio o formiato, es poco probable que formen precipitados en cualquier agua de formación común.
- II. El agua no tiene la misma solubilidad y propiedades que el formiato de cesio. Esto representa un gran problema ya que ciertas incrustaciones, tales como sulfato de bario, son altamente solubles en las salmueras de formiato de cesio, pero no en agua. El software puede por lo tanto, erróneamente sugerir, que las incrustaciones pueden formar sulfato en salmuera de formiato de cesio.

b). Las salmueras de formiato son disolventes poderosos de las incrustaciones de sulfatos. Si esta propiedad no es considerada por el software, cualquier predicción de precipitados para las salmueras de formiato es simplemente errónea. Por ejemplo, una salmuera de formiato contaminada con una cierta cantidad de iones de sulfato divalentes (SO_4^{2-}), puede tolerar una gran cantidad de iones de bario en el agua de formación, sin formar una incrustación de sulfato de bario insoluble (BaSO_4).

Como ninguna de las herramientas de predicción de precipitados disponibles en la actualidad, está bien calibrada para uso con las salmueras de formiato, la única manera de obtener una imagen realista de la compatibilidad de las salmueras de formiato con aguas de formación en condiciones HPHT es, llevar a cabo pruebas de retorno de permeabilidad bajo condiciones de yacimiento.

2. Predicción de precipitados utilizando pruebas (de botella) en laboratorio.

Es una práctica común en el laboratorio donde se mezclan en una botella la salmuera de terminación y el agua de formación, bajo condiciones ambientales, la aparición de sólidos o

precipitados; se considera como un indicador de que la salmuera de terminación es incompatible con el agua de formación, y puede causar daños a la formación. Si estas pruebas se realizan en las salmueras de formiato, es útil estar consciente de los problemas siguientes:

- **Silicatos de lixiviación:** La velocidad de esta reacción es dependiente de la concentración de formiato en la solución y la temperatura de prueba. Si salmuera concentrada de formiato de potasio se calienta alrededor de 100 ° C (212 ° F) en una botella de borosilicato, un precipitado blanco puede observarse a las pocas horas. Tales formas de precipitado en las botellas de borosilicato que contienen salmueras concentradas de formiato, interfieren con la observación visual de la precipitación de sal e incrustaciones.

Lamentablemente, las botellas transparentes hechas de vidrio de borosilicato sólo son adecuadas para utilizarse en fluidos a temperatura razonablemente alta. La lixiviación parece restringida a vidrio de borosilicato y no se produce con arena, materiales de silicato de cuarzo o de otro tipo.

- **Temperatura:** Con excepción de los carbonatos, la sal precipita (generalmente) más rápidamente a temperaturas más bajas. Esto significa que los precipitados generados en laboratorio en botellas de prueba a temperatura ambiente no se pueden formar a la temperatura del yacimiento. Precipitados de carbonato presentan el comportamiento opuesto, donde las incrustaciones son más propensas a formarse a mayor temperatura.

- **Presión:** Pruebas a baja presión pueden causar problemas similares a los ensayos a baja temperatura, aunque el efecto puede no ser tan marcado. Con excepción de los carbonatos, la sal precipita generalmente más rápidamente a presiones mayores. (5)

5.2.3 Mineralogía de la Formación.

La formación de minerales es el resultado de procesos químicos y físicos que se verifican en todas las épocas geológicas y que aun continúan manifestándose. Los minerales se originan a través de tres procesos fundamentales:

- Magmático
- Metamórfico
- Sedimentario

Proceso magmático:

Conduce a la formación de minerales por solidificación del magma. Teniendo en cuenta la rapidez con la que se produce el enfriamiento del magma, se pueden dar tres situaciones:

- Si la consolidación se produce en profundidad, bajo presiones elevadas, los gases magmáticos y el lento enfriamiento favorecen la cristalización.
- Si la cristalización de los distintos minerales no es simultánea, esta sucede de forma selectiva y se completa según va disminuyendo la temperatura.
- Los magmas generalmente se encuentran a gran profundidad pero en ocasiones pueden alcanzar la superficie dando origen a una actividad volcánica superior; en este caso el magma se solidifica creando una masa rocosa compacta, a veces granulosa.

Proceso metamórfico:

Es toda la transformación estructural, mineralógica y química que se produce en las rocas bajo el efecto de la temperatura, la presión y los fluidos circundantes.

Hay dos tipos de metamorfismo: metamorfismo térmico y regional.

1.- Metamorfismo de contacto ó térmico: Las intrusiones magmáticas provocan fenómenos de metamorfismo en rocas incandescentes. Los minerales más característicos dentro de este tipo de metamorfismo son: granates, sillimanita, cordierita, vesubiana, espinela, piroxeno, pirita, etc. Ver figura 5.2.

2.- Metamorfismo regional: Se desarrolla en grandes extensiones de la corteza terrestre sujetas a hundimientos y dislocaciones (Fig. 5.2). Se distinguen tres tipos en función de la profundidad, estos son: epizona, mesozona y catazona.

- **Epizona:** comprendida entre 5.000 y 7.000 m de profundidad. En esta zona aparecen: talco, albita, epidota, hematites, titanita, minerales fibrosos y lamelares.
- **Mesozona:** comprendida entre 7.000 y 12.000 m de profundidad. En esta zona encontramos: biotita, moscovita, cianita, placioclasa, epidota, etc.
- **Catazona:** comprendida entre 12.000 y 20.000 m de profundidad. En esta zona encontramos: ortoclasa, biotita, plagioclasa, pirosenos, olivino, granate, grafito.

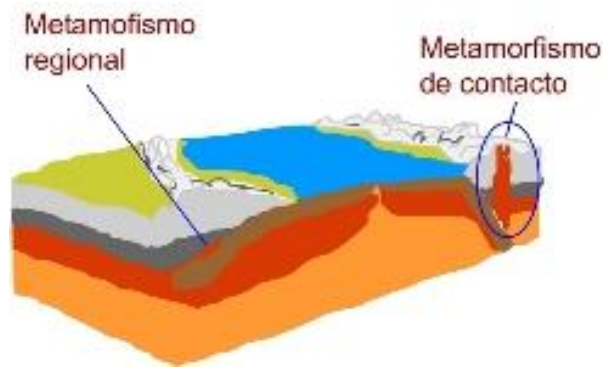


Fig.5.2.- Metamorfismo regional y de contacto.

Proceso sedimentario:

La mayor parte de los minerales que podemos encontrar en las rocas sedimentarias provienen de la erosión mecánica y alteraciones químicas de rocas ya existentes. Estos procesos se producen sin la acción de grandes presiones o temperaturas.

Pueden clasificarse teniendo en cuenta los mismos criterios utilizados por las rocas sedimentarias, de este modo, tenemos:

- **Minerales de depósito mecánico**, son principalmente detritos que, transportados y depositados sufren un proceso de consolidación o cementación, por ejemplo las limonitas.
- **Minerales de depósito químico**, se forman por precipitación de sustancias que se encontraban en disolución.
- **Minerales de depósito orgánico y bioquímico**, en su formación interviene directamente la acción de organismos vivos.

El conocimiento de la mineralogía de la formación y de la naturaleza del daño es crítico para el diseño de un fluido de terminación, un fluido de perforación, o también para un tratamiento ácido adecuado. Un fluido incorrectamente formulado puede hacer que precipiten productos de reacción en la formación, reduciendo la permeabilidad de la roca.

5.2.3.1 Núcleos.

La mineralogía de una formación puede determinarse a partir de núcleos enteros (de fondo) o de núcleos laterales (de pared del pozo), obteniéndose mediciones directas de las propiedades de la roca y de los fluidos contenidos en ella. Una prueba de flujo en núcleos provee una estimación de los minerales reactivos presentes en una formación.

A partir del análisis de los núcleos, se tiene un conjunto de datos muy valiosos para los diferentes especialistas relacionados con la ingeniería petrolera. Se obtiene información sobre: Litología, porosidad, permeabilidad, saturación de aceite, gas y agua, interfaces aceite-agua, gas-aceite y rumbo y echado de las capas.

Se cortan de uno a dos núcleos por intervalo dependiendo del análisis de los primeros núcleos obtenidos y la selección del método para cortarlos depende de varios factores, entre ellos:

- Profundidad del pozo
- Condiciones del agujero
- Costo de operación
- Porcentaje de recuperación

❖ **Núcleos de Fondo.**

Las operaciones de fondo permiten la obtención de diferentes tipos de núcleos:

- Núcleos convencionales
- Núcleos encamisados
- Núcleos orientados
- Núcleos presurizados

Núcleos convencionales.

Este se corta una vez que se ha llegado a la profundidad deseada. Este método es adecuado cuando se tienen formaciones compactas.

1. Se baja el barril de muestreo con la sarta de perforación y se inicia el corte del núcleo.
2. A medida que la operación continúa, el núcleo cortado se mueve al barril interior.
3. Cuando se tiene cortada la longitud programada, se reduce el peso sobre la corona, se aumentan las rpm y en algunas ocasiones, se detiene la circulación para desprender el núcleo.
4. Por este método, se obtienen muestras cilíndricas de 9 m de largo y con diámetros que van de 2 3/8" a 3 9/16".
5. Una vez en la superficie, el núcleo se recupera en el piso de perforación.

Núcleos encamisados.

Corresponden a aquellos núcleos tomados en formaciones pobremente consolidadas que utilizando técnicas convencionales, su recuperación sería inferior al 10 % de longitud

cortada; por lo que es preferible encamisar el núcleo de formaciones suaves, quebradizas o semiconsolidadas.

El método consiste en que a medida que se corta el núcleo, este se cubre con una camisa de neopreno o de fibra de vidrio. La consolidación artificial de núcleo se lleva a cabo congelándolo o inyectándole gel plástico. Posteriormente se transporta al laboratorio para su análisis.

Núcleos Orientados.

Una de las ventajas geológicas de los núcleos sobre los recortes se refiere a que se pueden identificar estructuras diagenéticas y sedimentarias a gran escala. El echado de los estratos, las fracturas y otras estructuras sedimentarias o diagenéticas puede evaluarse, además de que es posible realizar análisis de mineralogía mecánica de la roca.

En un núcleo convencional, tal estimación es posible con una exactitud controlada por la inclinación del agujero nucleado.

Núcleos presurizados.

En las operaciones convencionales, las propiedades del núcleo cambian a medida que el núcleo viaja a la superficie. La declinación de la presión y en algún grado de la temperatura, resulta en una liberación de los esfuerzos de la roca y con ello, la modificación de la permeabilidad y porosidad absolutas y efectivas.

Un núcleo presurizado permite obtener muestras que mantengan las condiciones originales, la composición y las propiedades representativas del yacimiento. Una vez cortado el núcleo, se presuriza el barril por medios mecánicos, en la parte superior e inferior de la herramienta. Con lo que se mantienen las condiciones originales. La desventaja de esta técnica es el costo.

❖ Núcleos de Pared.

Esta técnica se utiliza para recuperar pequeñas muestras de las formaciones ya perforadas a una profundidad predeterminada.

La pistola se baja con cable y se disparan las cámaras de recuperación. Cada herramienta puede recuperar un promedio de 30 a 50 muestras a diferentes profundidades y paredes de agujero, Por lo general esta técnica se aplica una vez analizados los registros. El costo de esta prueba es bajo.

Existen dos factores básicos que afectan a los núcleos, estos son: el lavado de la roca debido a los fluidos que se emplean durante la perforación y los cambios de presión y temperatura instantáneos a los que son expuestos. (6)(7)

5.2.3.2 Importancia del análisis de mineralogía de la formación.

Los pozos de petróleo y gas se perforan a miles de metros de profundidad y traspasando diferentes minerales para tener acceso a los yacimientos que contienen los hidrocarburos. Mientras se perforan y terminan, los fluidos de construcción del pozo que circulan en el agujero, entran en contacto con estos minerales, a condiciones de presión y temperatura elevadas.

Por tanto es importante tener un conocimiento detallado de como los fluidos tanto de perforación como de terminación interactúan con estos minerales en condiciones subterráneas. Para pozos donde es necesario perforar extensas secciones a través de capas gruesas de sales, es importante saber si los fluidos solubilizan estas sales.

5.3 Pruebas para medir la TCT (Temperatura Verdadera de Cristalización) en salmueras y formiatos.

En las salmueras tradicionales, por lo general, existe sólo una pequeña diferencia (margen de seguridad) entre la TCT medida en el laboratorio y el techo de rendimiento de los fluidos en el campo. Las salmueras de formiato se comportan de manera muy diferente. Con un efecto de sobreenfriamiento masivo y la formación de cristales metaestables, la diferencia entre la TCT medida en el laboratorio y el techo de rendimiento en el campo es enorme y dudoso.

La temperatura de cristalización verdadera (TCT) en las salmueras de formiato no sólo es una medida cuestionable de su techo de rendimiento sino que también, es muy difícil de medir correctamente. Las mediciones de la TCT en fluidos con formiatos han resultado recientemente en un verdadero obstáculo para muchos laboratorios de ensayo.

Existen en la industria hoy en día una amplia variedad de curvas y tablas contradictorias de TCT para mezclas de salmueras de formiato. Para una salmuera de formiato de potasio concentrada, por ejemplo, los datos de TCT obtenidos pueden variar de -18 a 7 °C.

5.3.1 Procedimiento más utilizado para medir la TCT en salmueras y formiatos.

El procedimiento más utilizado para medir la temperatura verdadera de cristalización (TCT) en salmueras de aplicación en yacimientos petrolíferos es el API-RP-13J. En este procedimiento, se enfría una muestra de salmuera a una velocidad determinada, a menudo con un cristal como semilla (genérico) de sulfato de bario hasta el inicio de la cristalización. Una vez que comienza esta, suele presentarse un pequeño aumento en la temperatura debido a la naturaleza exotérmica del evento. Luego de que se percibe la precipitación de los cristales, la muestra se calienta hasta que todos ellos se disuelven nuevamente. A continuación se explica el procedimiento:

En un proceso de enfriamiento de una salmuera, al ir disminuyendo la temperatura se formará el primer cristal a una temperatura determinada FCTA, a esta temperatura se le llama temperatura de aparición del primer cristal; continuando este proceso y disminuyendo la temperatura se alcanza la temperatura verdadera de cristalización TCT, como se muestra en la gráfica 5.3.

La fig. 5.3 es una muestra representativa de enfriamiento de una salmuera respecto al tiempo, donde la salmuera es alternativamente enfriada y calentada.

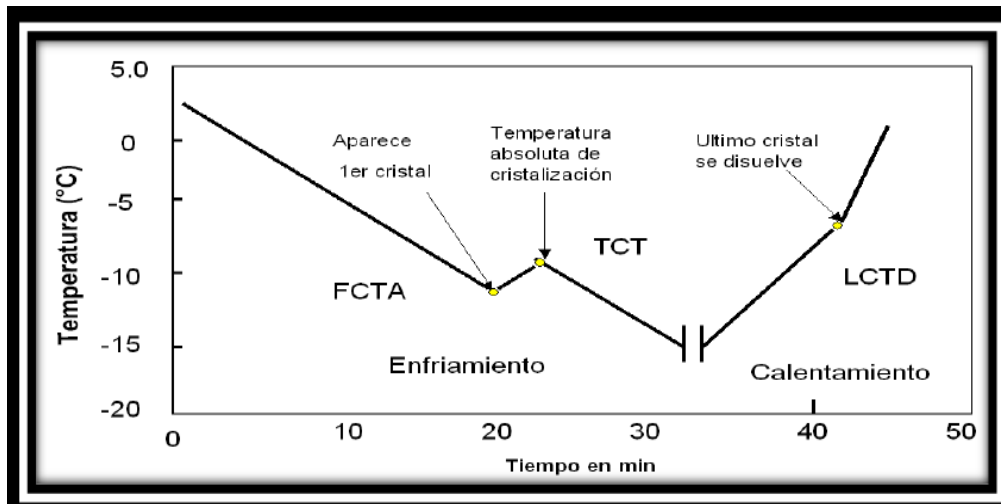


Figura 5.3.- Curva de enfriamiento de una salmuera de densidad alta.

Donde:

- **FCTA** (First Crystal to Appear, Primer cristal en aparecer). Es la temperatura correspondiente a un mínimo en la gráfica o la temperatura a la cual empiezan a formarse cristales visuales. Generalmente incluye algún efecto de sobre enfriamiento (enfriamiento bajo la temperatura de cristalización actual). Si el sobre enfriamiento no ocurre, la TCT será igual a la temperatura de FCTA.
- **TCT** (Punto verdadero de cristalización). Es la temperatura máxima alcanzada después del mínimo de sobre enfriamiento, o el punto de inflexión en el caso donde no exista sobre enfriamiento. Cuando se produce la cristalización, la temperatura de la solución aumenta bruscamente, debido al efecto exotérmico del proceso, estabilizándose a un valor constante antes de continuar enfriándose (mostrando un cambio en la pendiente de la curva de enfriamiento). Este punto sólo es válido si hay menos de 1.5°C/3°F de diferencia entre la FCTA y la TCT.
- **LCTD** (Last Crystal to Dissolve, Ultimo cristal en disolver). Aparece durante un ciclo de calentamiento. Es la temperatura a la cual los cristales desaparecen o el punto de inflexión en la curva de calentamiento. Esta temperatura puede ser fuertemente afectada por la contaminación con trazas de otras sales.

Una vez que se ha determinado el punto de cristalización de un fluido, es razonable suponer que el fluido no se cristalizará o congelará a una temperatura más alta que la temperatura LCTD (o temperatura del último cristal que se disuelve).

Cuando la concentración de sal aumenta, la temperatura de cristalización disminuye hasta el punto eutéctico. Este punto representa la composición de la salmuera (concentración) que da como resultado el punto de cristalización (TCT) más bajo posible. En este intervalo la temperatura de cristalización indica el punto por debajo del cual los cristales de hielo de agua dulce se forman, produciendo una salmuera con una mayor concentración de sal. Por encima del punto eutéctico, la temperatura de cristalización indica la precipitación de los cristales de sal (no el hielo). (8)(9)

Es importante hacer notar que el procedimiento API está diseñado para ser reproducible con un entrenamiento mínimo y permite un rápido procesamiento de muestras de las salmueras tradicionales (haluros). Lamentablemente, las salmueras de formiato no fueron considerados cuando se desarrolló este método. Por lo tanto, un grupo de trabajo del API continúa estableciendo las directrices de la API 13J.

Dos problemas que se presentan con la utilización del método propuesto por el API cuando se le aplica a salmueras de formiato son el sobreenfriamiento y la formación de los cristales en la fase metaestable. La enorme cantidad de sobreenfriamiento que se produce en salmueras de formiato hace casi imposible para la mayoría de los laboratorios alcanzar las bajas temperaturas que se necesitan para formar los primeros cristales. Cuando se logra una temperatura suficientemente baja, las mediciones a menudo se complican por la formación de cristales metaestables de formiato de potasio. Para poder producir valores significativos de TCT para las salmueras de formiato, es crucial comprender a fondo la composición química de estas salmueras y su comportamiento complejo de cristalización.

5.3.2 Mecanismos de cristalización en salmueras de formiato

En la Figura 5.4, se muestra una curva de TCT típica para un sistema de salmueras. Este es un diagrama de fases que consta de tres líneas de equilibrio de fases, un punto eutéctico y un punto crítico. La línea de equilibrio de fases a la izquierda representa el punto de congelamiento de la salmuera. En las condiciones sobre esta línea, los cristales de hielo se encuentran en equilibrio con la salmuera. El punto eutéctico representa la composición de la salmuera (concentración) que da como resultado la TCT más baja posible. La línea central de equilibrio representa el rango de concentraciones de salmueras en el cual cristaliza una versión hidratada de la sal. A lo largo de esta línea de equilibrio, los cristales de sal hidratada están en equilibrio con la salmuera. La línea de equilibrio a la derecha representa el rango de concentraciones en el cual precipitan los cristales de sal seca y donde los cristales de sal seca se encuentran en equilibrio con la salmuera. Es difícil medir la TCT en los puntos eutécticos o críticos, o alrededor de ellos. Pueden formarse cristales metaestables a lo largo de las líneas

punteadas (como se ve en la figura 5.4). Sin embargo, la extrapolación de las líneas de equilibrio medidas, que se cruzan en los puntos eutécticos y críticos, puede generar curvas de TCT de buena calidad.

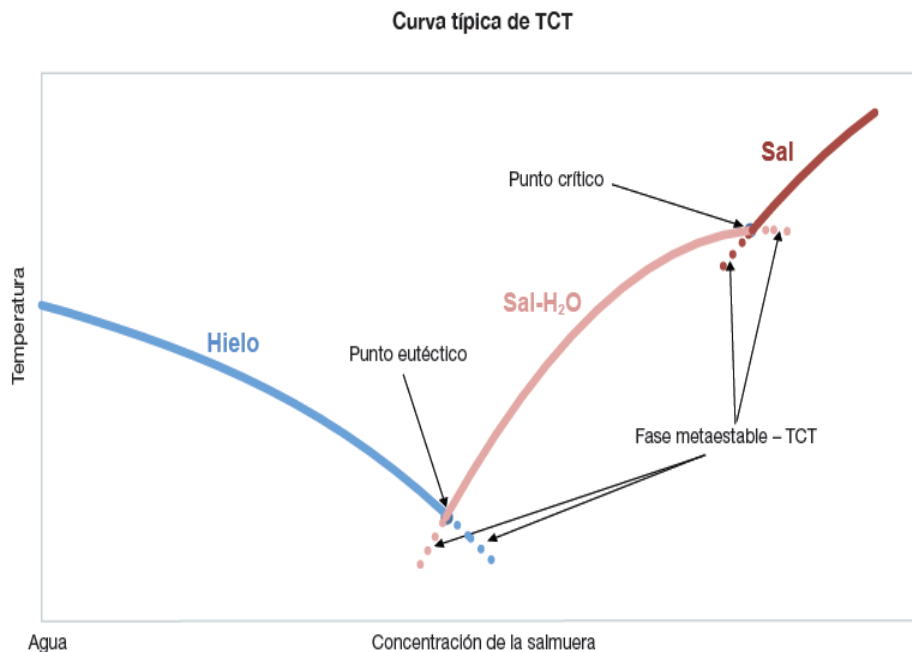


Fig. 5.4.- Curva típica de TCT de salmuera, que consta de tres líneas de equilibrio de fases, un punto eutéctico y un punto crítico. Las líneas de equilibrio de fases representan condiciones en las que hay tres cristales sólidos diferentes en equilibrio con la salmuera. El punto crítico es el punto donde las líneas de equilibrio de fases de las estructuras de sales diferentes se unen.

Las tres salmueras de formiato presentan comportamientos muy diferentes respecto de la TCT. El formiato de sodio se comporta como la sal de la Figura 5.4. Su curva de TCT tiene un punto crítico, donde se forman la sal hidratada y la sal seca. La curva de TCT del formiato de cesio (observar figura 5.5) no tiene punto crítico, lo que significa que se forma sólo una estructura de sal. El punto crítico para el diagrama de fase de TCT del formiato de cesio no es sencillo de medir.

El formiato de potasio muestra un comportamiento muy inusual, ya que precipita cristales de dos fases hidratadas, que aquí se llaman fases metaestables y estables:

- La fase metaestable tiene una TCT baja (alrededor de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ }^{\circ}\text{F}$) para una salmuera concentrada ($1.57\text{ g/cm}^3/13.1\text{ lb/gal}$). Esta fase de cristales se cristaliza normalmente de manera espontánea cuando se alcanza un determinado grado de sobreenfriamiento o mediante la siembra con cristales metaestables de formiato de potasio.
- La fase termodinámicamente estable tiene una TCT bastante más alta (alrededor de $7\text{ }^{\circ}\text{C}/19\text{ }^{\circ}\text{F}$) para una salmuera concentrada ($1.57\text{ g/cm}^3/13.1\text{ lb/gal}$). Estos cristales se

forman en base a los cristales de la fase metaestable después de algún tiempo (horas) en equilibrio con la salmuera saturada, o mediante la siembra con cristales estables de formiato de potasio.

La TCT más alta, es decir, la de la fase estable, es termodinámicamente correcta y se define como la TCT científicamente correcta. La TCT de la fase metaestable, por el contrario, a menudo contiene información más útil para otras aplicaciones.

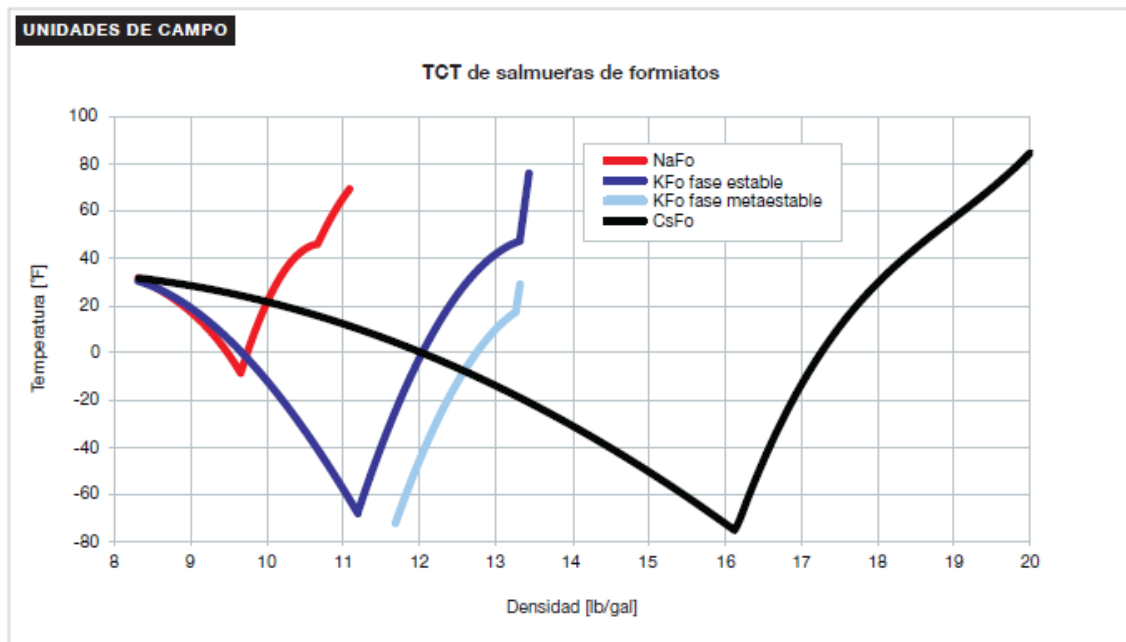


Fig. 5.5.- Temperatura de Cristalización Real (TCT) para salmueras de formiatos de sodio, potasio y cesio.

5.3.3 Material de siembra

Tanto el problema del sobreenfriamiento como los relacionados con las fases metaestables que se forman en formiatos de potasio y en mezclas de formiatos de potasio se logran evitar mediante la selección de un material de siembra adecuado.

La regla es utilizar el mismo tipo de cristales de siembra que aquellos que cristalizan en la salmuera de prueba. Los cristales deben ser preparados por cristalización (no por secado) y se deben conservar en un congelador.

El material de siembra debe seleccionarse de acuerdo a lo siguiente:

- **Salmueras de sales simples:** Para cualquier salmuera de baja densidad que precipite hacia el lado izquierdo del punto eutéctico (consulte la Figura 5.4), es decir, la parte donde el agua se congela, no es necesario utilizar material de siembra especial. Para salmueras de alta densidad que precipiten hacia la derecha del punto eutéctico,

donde cristalizan las sales hidratadas o secas, deberá sembrarse un cristal estable de la misma sal. Por ejemplo, utilizar un cristal de formiato de potasio metaestable para medir la TCT de la fase metaestable de una salmuera de formiato de potasio.

- **Mezclas de salmueras:** Por ejemplo, en una mezcla de formiato de potasio y cesio, para las salmueras a la izquierda del punto eutéctico, donde los cristales de formiato de potasio precipitan primero, sembrar con un cristal estable de formiato de potasio. También se puede utilizar un cristal metaestable de formiato de potasio para medir la TCT metaestable de la mezcla. Para salmueras de mayores densidades a la derecha del punto eutéctico, utilizar un cristal de siembra de formiato de cesio.

Los cristales de siembra son más fáciles de preparar en el congelador (configurado a $-45\text{ }^{\circ}\text{C}/-49\text{ }^{\circ}\text{F}$ o menos) de acuerdo con el siguiente método:

- Colocar una muestra de la salmuera en una botella plástica que será llevada al congelador.
- Agregar cristales de siembra a la salmuera a cualquier temperatura que sea $10\text{ }^{\circ}\text{C}/50\text{ }^{\circ}\text{F}$ menor a su TCT esperada. Para las salmueras de formiato de potasio, tenga en cuenta que la siembra con cristales de fase estable da como resultado cristales de fase estable y la siembra con cristales metaestables da como resultado cristales metaestables. El cristal de la siembra debe ser del mismo tipo que los que se pretende obtener. El tiempo de cristalización varía desde unos pocos segundos a unas horas después de la siembra, en función de la TCT de la muestra.
- Si los cristales de siembra se preparan por primera vez, es decir, no hubiera cristales de siembra disponibles para realizar la operación, se los deberá formar a partir de una salmuera que se cristalice sobre la misma línea de equilibrio de fases (ver figura 5.4), pero que tenga una TCT suficiente para superar el sobreenfriamiento a la temperatura del congelador. Para formiatos de potasio, siempre que los cristales se formen a partir de un proceso de cristalización espontánea, estos cristales serán siempre metaestables. Pueden convertirse en cristales estables al dejarlos durante algún tiempo a una temperatura mayor. Esto es complicado, de manera que se recomienda mantener siempre una muestra en el congelador una vez que se consigue el objetivo por primera vez.
- Los cristales de fase estable se mantienen estables para siempre. Los cristales metaestables (formiato de potasio) deben permanecer metaestables, siempre y cuando se mantengan a una temperatura suficientemente baja. Sin embargo, siempre esté preparado para una situación en la que estos puedan transformarse en cristales de fase estable.

Con el método estándar de medición de API, el efecto de sobreenfriamiento se puede superar mediante el uso de velocidades de enfriamiento muy bajas y generando ciclos de temperatura entre la TCT y la LCTD varias veces. Sin embargo, cuando se busca determinar la TCT de fluidos con fases metaestables, no es factible utilizar bajas velocidades de enfriamiento, ya que puede producirse en cualquier momento una conversión cinética, sucediendo que la TCT medida varíe poco a poco de la TCT de la fase metaestable a la TCT de la fase estable. En muchos casos, no hay conocimiento acerca de en qué fase se realiza la medición.

Cabot Specialty Fluids (CSF) ha realizado un extenso trabajo acerca del comportamiento de la cristalización de las salmueras de formiato y la optimización del método de medición. Es muy importante seleccionar el tipo correcto de material de siembra y, si el material de siembra utilizado se selecciona bien, la medición real de la TCT se vuelve relativamente simple, sin necesidad de utilizar velocidades de enfriamiento muy bajas. En las salmueras de formiatos de potasio y sus mezclas con TCT de fase metaestable, el método de recolección y almacenamiento de cristales de siembra determina en qué fase se realiza la medición. ⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾

5.4 Métodos para determinar la Dependencia de la temperatura de cristalización con la presión (PCT) en salmueras de formiato

Existen dos problemas principales asociados con las mediciones de PCT en general. El primer problema es la falta de un método confiable estandarizado. El segundo problema es la poca disponibilidad de equipos de prueba de alta presión para identificar la TCT en condiciones dinámicas de presión y temperatura. Para salmueras de formiato, con las dificultades adicionales debidas al sobreenfriamiento extremo y la existencia de fases metaestables, estas mediciones pueden llegar a ser extremadamente complicadas.

Las mediciones de PCT de las salmueras de formiato se han realizado en dos laboratorios de ensayos: Westport Technology Center International y Baroid. Los métodos de ensayo utilizados para determinar la dependencia de la temperatura de cristalización con la presión (PCT) en formiatos son los siguientes:

❖ Westport Technology Center International: Método acústico

Westport ha optado por un método acústico para la determinación de la PCT. Esta técnica fue elegida debido a serias limitaciones en las técnicas estándar de determinación, tales como la detección visual, la representación de temperatura/tiempo y el cambio de volumen. El equipo puede medir hasta una temperatura mínima de -30 °C/-22 °F. El rango de presión es 0.07 a 140 MPa/10 a 20,000 psi, y el volumen de la muestra puede tener desde 5 a 350 ml. Tanto el tiempo de llegada de la onda acústica como la atenuación de la amplitud de la onda son funciones de la cantidad de partículas sólidas en la solución de salmuera.

Para garantizar la homogeneidad de la temperatura y de la composición, la celda se balancea hacia atrás y hacia adelante, lo que también ayuda a reducir los efectos del sobreenfriamiento. La celda acústica se encuentra en una cámara de temperatura controlada con un sistema de circulación que proporciona una distribución uniforme de la temperatura y de la velocidad de enfriamiento.

❖ **Baroid: Técnica de fibra óptica**

Baroid utiliza los siguientes métodos para la determinación de punto de cristalización afectado por la inclusión de presión (PCT):

- Visual (fibra óptica)
- Cambio de volumen
- Punto de inflexión de la temperatura

El volumen de la celda es de 70 ml. La celda está equipada con un disco de agitación. El ensayo comienza a 10,000 psi y disminuye hasta un valor mínimo de 100 psi en incrementos de 2,500 psi. El ensayo consta de cuatro ciclos en cada etapa de presión para controlar los efectos del sobre enfriamiento. Cada ensayo tiene una duración de 16 a 21 horas con 0.05 g de mármol de 5 micrones utilizado como agente de siembra (semilla de cristalización). (2)(8)

5.5 Biodegradabilidad

El ión de formiato (HCOO^-) es orgánico, lo que significa que las autoridades requieren la prueba de degradación para la descarga de fluidos de formiato. Para la biodegradabilidad, no existe ningún procedimiento de prueba recomendado por OSPAR aún, pero actualmente la prueba más aceptada es una prueba de biodegradabilidad de 28 días, que se realiza en el laboratorio en condiciones aeróbicas. Shell Research ha llevado a cabo varios estudios de biodegradabilidad aeróbica en sales de formiato.

Los formiatos de sodio, potasio y cesio, fueron evaluados mediante una “prueba de botella cerrada” en el Huntingdon Research Centre, Inglaterra. También, se han llevado a cabo otras pruebas como la DQO, DBO y 301 E (prueba de filtrado OECD modificada) en el formiato de potasio y sodio. Estos estudios se realizaron para Shell Research en Acer Environmental.

Las pruebas realizadas, fueron:

- **DTeO: Demanda teórica de oxígeno**

La DTeO se puede calcular a partir de la fórmula de la sustancia y su pureza o de las partes relativas de los componentes principales.

- **DQO: Demanda química de oxígeno**

La DQO mide la demanda de oxígeno “total” de una sustancia y se basa en el grado de reducción de una solución acuosa de dicromato acuoso caliente.

- **DBO: Demanda bioquímica de oxígeno**

La DBO mide la demanda de oxígeno de una solución acuosa de una sustancia, cuando se expone al oxígeno en agua. El oxígeno se consume por bacterias inoculadas en la celda de prueba. La DBO es, de este modo, una medida de la demanda de oxígeno de una sustancia en su ambiente natural. Para la DBO es necesario un período específico, ya que la demanda de oxígeno de una sustancia aumenta con el tiempo. La medición normal se toma después de cinco días (DBO5).

- **DBO / DQO**

La relación DBO / DQO es una medida del punto de degradación biológica. En base a todas las pruebas de biodegradabilidad realizadas por Shell y sus resultados, se concluyó que las salmueras de formiato se biodegradan fácilmente y, todas aprueban el “Criterio de ventana de tiempo”; es decir, sustancias que alcanzan una biodegradación del 60% deben hacerlo dentro de los diez días de haber alcanzado el nivel del 10%. (8)(11)(12)

5.6 Propiedades biocidas.

Los niveles de formiato que inhiben el crecimiento de bacterias han sido determinados por Shell Research para bacterias aeróbicas y anaeróbicas en salmueras de formiato de sodio diluido. Se seleccionó el formiato de sodio debido a que se trata de la salmuera normalmente utilizada en aplicaciones de baja densidad donde el crecimiento de bacterias puede ser un problema.

El crecimiento de bacterias aeróbicas se espera en su mayoría en el equipo de superficie y, por lo tanto, la prueba se llevó a cabo a temperatura ambiente. Se evaluó un inóculo que contenía una amplia gama de bacterias aeróbicas midiendo la extracción de carbono orgánico disuelto (COD).

La exposición a bacterias sulfato reductoras anaeróbicas es más propensa a ocurrir en condiciones de contaminación; es decir, a temperatura elevada.

En ambas pruebas se utilizaron condiciones de “alimentación ideal”, lo que raramente ocurre en el campo. Por consiguiente, las pruebas reflejan el peor de los escenarios.

Los resultados de las pruebas de Shell respaldan la experiencia de campo de Cabot Specialty Fluids, en especial en cuanto a que las salmueras de formiato son biostáticas o biocidas en concentraciones comúnmente utilizadas para aplicaciones en yacimientos y a que no se requiere adición de biocidas. (12)

5.7 Pruebas de toxicidad

Las pruebas de toxicidad también se utilizan para pronosticar el impacto de un contaminante en el medio ambiente. Los resultados de estos experimentos se utilizan para estimar la cantidad máxima de material que se puede desechar sin que produzca un efecto directo y tóxico en el medio ambiente. El tipo exacto de prueba depende de las leyes locales y del destino probable del contaminante.

Las salmueras de formiato cumplen los exigentes estándares medio ambientales fijados por CEFAS (Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science) en el Reino Unido, la Autoridad Noruega para el Control de la Polución (SFT) y otras autoridades ambientales a través del mundo. Por tanto, la no toxicidad de los fluidos significa que no son peligrosos, obteniéndose excelentes resultados en toxicidad dérmica, irritación ocular, sensibilización de la piel y mutagenicidad. ⁽⁸⁾⁽¹²⁾

5.8 Prueba para determinar la corrosión en tuberías.

5.8.1 Cupones de pérdida de peso.

El método más directo e indicado para comprobar la presencia de corrosión es el uso de un cupón de pérdida de peso. Un cupón es un anillo hecho de un corte de tubo. El cupón, que tiene una cara lisa, es puesto a una profundidad predeterminada durante un recorrido completo. Más tarde es retirado e inspeccionado. El cupón se pesa tanto antes como después de su exposición al interior del pozo. Una elevada pérdida de metal después de su exposición indica que está teniendo corrosión en el lugar. La superficie del cupón es otro indicador de la corrosión. Cuando hay evidencia de picaduras en el cupón, lo más probable es que también tengan lugar picaduras en las tuberías. En el laboratorio se limpia y pesa el cupón, y se determina el índice de corrosión.

Las ventajas de los cupones de pérdida de espesor son:

- La técnica es aplicable a todos los ambientes (gases, líquidos y flujos con partículas sólidas).
- Puede realizarse inspección visual.
- Los depósitos de incrustación pueden ser observados y analizados.
- La pérdida de peso puede ser fácilmente determinada y la tasa de corrosión puede ser fácilmente calculada.
- La corrosión localizada puede ser identificada y medida.
- La eficiencia de los inhibidores pueden ser fácilmente determinada.

En un típico programa de monitoreo, los cupones son expuestos entre unos 45 a 90 días antes de ser removidos para su análisis de laboratorio. La frecuencia de extracción de los

cupones para la toma de datos sería de un mínimo de 4 veces por año. La pérdida de peso resultante de cualquier cupón expuesto por un período de tiempo, será el valor promedio de la corrosión que ha ocurrido en ese intervalo temporal. La desventaja de la técnica de cupones es que, si la tasa de corrosión varía durante el período de exposición, es decir, si se incrementa o disminuye por alguna causa, dicho evento pico no sería evidenciado en el cupón, sin poderse determinar su duración y su magnitud. Es por ello que el monitoreo con cupones es más útil en ambientes donde la tasa de corrosión no presenta cambios significativos en largos períodos de tiempo. (Ver figura 5.6).



Fig. 5.6.- Muestra de Cupón.

5.8.2 Monitoreo por resistencia eléctrica.

Las probetas de resistencia eléctrica pueden considerarse como cupones de corrosión “electrónicos”. Al igual que los cupones, las probetas E/R proveen una medición de la pérdida de metal de un elemento expuesto a un ambiente corrosivo, pero a diferencia de los cupones, la magnitud de la pérdida de metal puede ser medida en cualquier momento, a la frecuencia que se requiera, mientras la probeta se encuentre in-situ y permanentemente expuesta a las condiciones del proceso.

La técnica E/R mide el cambio en la resistencia eléctrica (Ohms) de un elemento metálico corroído expuesto al medio ambiente del proceso. La acción de la corrosión en la superficie del elemento produce un decrecimiento en el área de la sección transversal de dicho sensor, lo cual representa un incremento en la resistencia eléctrica. El aumento en esta resistencia puede relacionarse directamente con la pérdida de metal, y la pérdida de metales en función del tiempo es la definición de la tasa de corrosión.

Las probetas E/R tienen todas las ventajas del cupón, pero adicionalmente:

- Son aplicables en todos los ambientes de trabajo, líquidos, gases, sólidos, flujos con partículas sólidas.
- La tasa de corrosión puede obtenerse de forma directa.
- La probeta se puede mantener instalada y conectada en línea hasta que su vida operacional haya sido agotada.
- Responde de forma rápida a los cambios en las condiciones corrosivas, y puede ser utilizado como disparador de alarmas. (13)

Referencias.

- 1.- **“Análisis de un Fluido de Terminación para determinar si previene el daño a la formación en los campos Fanny y Dorine”**, Tesis; Barragán Ernesto, Tapia Daniel; capítulo 1 y 2, pág. 25-77; Guayaquil, Ecuador, 2008.
- 2.- **“Manual de Fluidos”**, BAROID, Capítulo. 3. Fluidos de Terminación. Houston, USA, Abril 1999.
- 3.- **“Geoquímica e Isotopía de aguas de formación (salmueras petroleras) de campos mesozoicos de la cuenca del sureste de México: Implicación en su origen, evolución e interacción agua/roca en yacimientos petroleros”**. Tesis; Méndez Ortiz Blanca Adriana, capítulo 1 y 2, UNAM, México, 2007.
- 4.- **“Valor del agua de formación”**, Abdou Medhat, Carnegie Andrew, Mc Carthy Kevin, Mathews George, O’Keefe, Wei Wei; Oilfield Review, Vol. 23. Schlumberger, Primavera 2011.
- 5.- **“Compatibilidades e Interacciones”**, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids; Compatibilidad con el yacimiento y sus fluidos, Marzo 2012.
- 6.- **“Diseño de la perforación, Tomo VIII”**; Un siglo de la perforación en México, PEMEX, PEP, UPMP.
- 7.- **“Pruebas virtuales; La clave de un proceso de estimulación”**, Ali Syed, Houston Texas; Frenier W. Wayne, Lecerf Bruno, Sugar Land, Texas; Vikane Olav, Stavanger, Noruega; Oilfield Review, Verano 2004.
- 8.- **“Propiedades Físicas y Químicas”**, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Abril 2011.
- 9.- **“Fluidos de Control, Tomo III”**, Capítulo IX, pág. 30; Un siglo de la perforación en México; PEMEX, PEP, UPMP.
- 10.- **“Constraints on the Hydrothermal Reactivity of Organic Acids anions; Formic Acid and Formate”**, McCollom, T.M. y Seawald, J. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67, No. 19, pp. 3625-3644, 2003.

11.- “Procedimientos de campo y aplicaciones de formiatos”, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Octubre 2008.

12.- “Salmueras de formiato de alto desempeño para perforación y terminación”, Downs John, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Invierno 2007.

13.- “Salmueras de Formiato; Compatibilidad con los metales”, Howard Siv, Milliams Derek, Dean Frank, Cabot Specialty Fluids, Diciembre 2006.

Capítulo 6.- Conclusiones.

1.- Las “salmueras libres de sólidos” son los fluidos ideales para la terminación de pozos, ya que protegen la formación productora y proveen un amplio intervalo de densidades para controlar las presiones de la formación sin usar materiales dañinos como la barita.

2.- Para seleccionar un fluido de terminación de pozos en aguas profundas se debe tomar en cuenta los siguientes factores:

- Densidad y viscosidad del fluido.
- Temperatura del fondo marino, temperatura del pozo y temperatura de cristalización.
- Compatibilidad del fluido de terminación: con la formación y con los fluidos presentes en esta, con los fluidos empacadores, con los fluidos de control, con los materiales de pérdida de circulación y con inhibidores de corrosión y, además, compatibilidad con elastómeros.
- Corrosión que pueda ocasionar el fluido y control del pH.
- Formación e inhibición de hidratos.
- Costo.

3.- La densidad de una salmuera disminuye cuando la temperatura aumenta, la adición de una disolución de salmuera saturada o cercana a la saturación es la opción más segura para incrementar o mantener la densidad de una salmuera. La temperatura también afecta la estabilidad de varios aditivos, así como la velocidad de corrosión.

4.- Para salmueras de un solo componente, la temperatura verdadera de cristalización (TCT) depende de la densidad del fluido y no se puede cambiar; con mezclas de salmueras o salmueras mixtas, la TCT para cualquier densidad se puede ajustar mediante la variación de las cantidades relativas de cada sal. Varias mezclas de sal pueden formularse para una densidad en particular, cada una teniendo una temperatura de cristalización diferente. En general, las salmueras de temperatura de cristalización más baja serán más costosas.

5.- Para operaciones en aguas profundas la dependencia de la temperatura de cristalización con la presión (PCT) de una salmuera, es el parámetro definitivo debido a las temperaturas frías y altas presiones en el fondo del mar. La aplicación de presión de 10, 000 psia a salmueras divalentes (Cloruro de Calcio, Bromuro de Calcio y Bromuro de Zinc) eleva su temperatura de cristalización de -12.22 a -6.66 °C (10 a 20 °F). Salmueras monovalentes tienen menos dependencia de la presión, generalmente solo variaciones entre -17.22 a -15°C (1 a 5 °F).

6.- Cuando se utilicen fluidos de terminación de base acuosa es indispensable asegurar las propiedades adecuadas de inhibición de hidratos. Las salmueras de Cloruro de Calcio, Bromuro de Calcio y Bromuro de Zinc se utilizan desde hace muchos años como fluidos de

terminación con grandes resultados en la inhibición de hidratos. Debido a su muy baja actividad de agua, las salmueras de formiato concentradas son tan buenas inhibidoras de hidratos como las salmueras divalentes de haluros.

7.- Si un fluido de terminación se contamina con hierro, este debe ser removido agregando peróxido de hidrógeno, floculando el fluido y filtrándolo después. Para salmueras de baja densidad, tales como KCl, NaCl, o CaCl_2 , que se encuentren contaminadas con hierro, se debe aumentar el pH con sosa cáustica o cal y separar el hierro precipitado mediante la filtración de la salmuera.

8.- En el momento del diseño de un fluido de terminación, se deben tener elementos preventivos de hinchamiento y disgregación de arcillas, así como químicos estabilizadores de la mojabilidad del yacimiento. Además, productos químicos orientados a frenar la formación de emulsiones agua-petróleo o petróleo-agua y en el control del incremento de la saturación de agua en el yacimiento.

9.- El pH es uno de los factores más importantes de corrosión en fluidos de terminación. Las salmueras que contienen cloruro, tienden a ser más corrosivas en comparación con las salmueras que contienen bromuros. Sin embargo, las salmueras de Bromuro de Cinc (ZnBr_2) muestran los valores más bajos de pH debido a la hidrólisis de esta sal y son las más corrosivas. La tasa de corrosión de las salmueras de alta densidad se disminuye agregando aditivos como: inhibidores de corrosión y secuestrantes de oxígeno.

10.- Las salmueras de calcio no deben tratarse con secuestrantes de oxígeno que contengan sulfuros porque estos propician incrustaciones de calcio que causan diversos problemas.

11.- A las salmueras de Bromuro de Calcio y Bromuro de Cinc, no se les debe agregar tampones de carbonato y bicarbonato porque el carbonato del metal correspondiente (CaCO_3 , ZnCO_3) se precipita en la solución dando como resultado la formación de sólidos en el fluido de terminación. A diferencia de estas salmueras, las salmueras de formiato son totalmente compatibles con un tampón de carbonatos y bicarbonatos. Estos tampones se diseñan para resistir cambios en el pH del fluido y pueden hacer frente a grandes afluencias de gas ácido.

12.- Las salmueras de formiato son de gran ventaja en comparación con las salmueras de haluros, porque tienen propiedades biocidas cuando se utilizan en aplicaciones de terminación de pozos, son fácilmente biodegradables cuando se diluyen a concentraciones bajas y pueden descargarse en forma segura al ambiente. Además, los formiatos son sustancias “no tóxicas” o “prácticamente no tóxicas”, a diferencia del Bromuro de zinc, el cual está catalogado como sustancia “altamente tóxica”.

13.- Las Salmueras de Calcio y de Cinc son extremadamente higroscópicas, es decir absorberá la humedad de todas las fuentes posibles. Estas salmueras deshidratarán la piel y pueden causar quemaduras graves si no se administra ningún tratamiento.

14- El grado de descomposición térmica de los formiatos expuestos a condiciones de fondo de pozo dependerá de la temperatura, la presión, el pH, la presencia de superficies catalizadoras y la composición de la salmuera. La forma en que las reacciones se desatan y finalmente se detienen, depende de sí el catalizador se contamina con el paso del tiempo y del tiempo que tardan las reacciones en llegar al equilibrio. Solo en raras ocasiones, y bajo las condiciones más extremas, se pueden detectar cambios perceptibles en salmueras de formiato con tampón luego del uso en campo.

15- En comparación con las salmueras, los formiatos tienen un alto costo, sin embargo; el reciclaje de volúmenes de formiato, el poco impacto ambiental, la estabilidad que genera el fluido en los polímeros, la poca cantidad de agua libre y modelos de negociación como la renta del fluido aminoran este costo, con un consecuente ahorro en las operaciones de terminación de pozos.

16.- Se deben llevar a cabo pruebas de retorno de permeabilidad bajo condiciones de yacimiento, para obtener una imagen realista de la compatibilidad de las salmueras de formiato con fluidos de formación en condiciones HPHT. Se requiere mejorar el software utilizado para predecir los problemas de precipitación y de incrustaciones en fluidos de terminación.

17.- Por último, está documentado que la productividad de los pozos aumenta cuando la perforación y terminación son hechas usando salmueras de formiato. Las salmueras de formiato son altamente compatibles con los fluidos del yacimiento y entregan máxima protección a la formación.

Anexo

Procedimiento para la determinación de la Temperatura Verdadera de Cristalización (TCT) en las salmueras de formiato

Antes de que la medición de la TCT pueda comenzar, determinar una TCT aproximada para la muestra facilita la medición. Conociendo el tipo y la densidad de la salmuera, se puede predecir la TCT con un grado de precisión bastante alto. CSF utiliza un baño de enfriamiento Grant GR-150 controlado mediante el software Labwise™. Adjunto al baño se encuentra un recipiente para muestras, refrigerado por líquido con un agitador. La salmuera de ensayo se agrega directamente al recipiente.

Debe cumplirse el siguiente procedimiento para medir la TCT de la fase estable:

- i. Programar el controlador de temperatura del Labwise™ para ajustar la primera temperatura objetivo a aproximadamente a 8 °C/14 °F por debajo de la TCT aproximada.
- ii. Cuando la temperatura de la muestra se encuentre en un valor de alrededor de 1 °C/2 °F por debajo de la TCT aproximada, agregar un cristal de siembra. En cuanto los cristales aparezcan por primera vez, tome nota de la temperatura (FCTA = Primer Cristal en Aparecer).

En este punto, se debe reducir la velocidad de agitación y la temperatura debería aumentar de 1 a 3 °C/2 a 4 °F antes de caer nuevamente. La temperatura máxima obtenida en esta etapa es la primera estimación de la TCT.

- iii. Una vez que la temperatura comience a disminuir, ajustar el baño de refrigeración a 2 °C/4 °F por encima de la primera estimación de la TCT y apagar el sistema de enfriamiento. Observar la muestra respecto del Último Cristal en Disolverse (LCTD) y tomar nota de la temperatura. Si la muestra se ha vuelto completamente sólida, se debe aumentar la temperatura lentamente en pequeños incrementos hasta que la muestra se encuentre totalmente libre de cristales.
- iv. Una vez que la muestra se encuentre totalmente libre de cristales, repita este ciclo de enfriamiento y calentamiento dos o tres veces.
- v. Durante el proceso de medición, la velocidad de agitación debe mantenerse en un valor alto, pero se debe reducir para observar la presencia de signos de FCTA y LCTD.
- vi. La TCT puede calcularse como el promedio de la repetición de las mediciones detalladas anteriormente. La ocurrencia de discrepancias de alrededor de 1 °C/2 °F

entre los resultados son normales. Sin embargo, si un resultado es significativamente menor, debe descartarse.

Para medir la TCT de la fase metaestable en una salmuera de formiato de potasio o una mezcla de formiatos de potasio, debe utilizarse el mismo método, con las siguientes excepciones:

- Debe utilizarse un cristal metaestable de la propia salmuera para la siembra.
- Durante los pasos de los ciclos de temperaturas, los cristales pueden comenzar a convertirse en cristales de fase estable en cualquier momento. Esto se encuentra representado por un aumento repentino de la TCT de un ciclo a otro. La TCT se estabilizará nuevamente en el valor de la TCT de la fase estable. La TCT correcta de la fase metaestable se calcula como un promedio de las TCT medidas antes del aumento repentino.

La posibilidad de que la salmuera se convierta a la fase estable durante el ciclo de temperaturas depende de la cantidad de calor aplicada en cada ciclo de temperatura y del tipo de salmuera y su concentración. La energía de activación necesaria para transformar los cristales hacia la fase estable depende de la concentración de la salmuera (para salmueras de sales simples) y de la composición de la salmuera (para mezclas de sales).

Pruebas de laboratorio a salmueras de formiato para medir su estabilidad térmica.

En relación con la descomposición de los formiatos con respecto a la estabilidad térmica, se concluye que los resultados obtenidos en autoclaves de laboratorio no reproducen las condiciones reales de un pozo de HPHT, ni tampoco reproducen los cambios de composición relativamente pequeños que se ven en los fluidos de formiato recuperados de pozos de HPHT. A continuación las pruebas que se realizan en laboratorio:

Prueba Estándar.

Durante los últimos años, se han realizado diversos experimentos en laboratorios de yacimientos para intentar establecer el techo de funcionamiento de las salmueras de formiato. Estos experimentos generalmente se han realizado en autoclaves de Hastelloy con un casquete de gas (generalmente N_2 o CO_2) a presiones relativamente bajas. Con frecuencia, las pruebas de descomposición se combinan con pruebas de corrosión, lo cual significa que la autoclave generalmente está cargada con grandes cantidades de material catalítico, como acero inoxidable martensítico, doble y austenítico. El centro de investigaciones Hydro Corporate Research Centre, mediante un estudio, demostró que todos

estos materiales podrían ser catalizadores para la descomposición del formiato, a menos que su efecto se amortiguarse por alguna película que bloquee los sitios catalíticos.

A partir de estas evaluaciones estándar, se han determinado índices iniciales de descomposición muy altos para las salmueras de formiato. Uno de los motivos para esos altos índices de descomposición, como lo mencionamos, es la presencia de cantidades irrealmente altas de material catalítico, incluyendo la pared de Hastelloy de la autoclave. El otro problema que presentan estas evaluaciones es la presencia de un gran casquete de gas encima del fluido. Este casquete de gas no solo impide que se establezca el equilibrio al impedir que los productos de la reacción escapen a la fase gaseosa, sino que además, el gas altera la cinética de las reacciones de descomposición, pues algunas reacciones se dan preferentemente en la fase gaseosa.

Sin embargo a pesar de las situaciones desfavorables que se dan en el laboratorio, todas las pruebas demuestran que las reacciones de descomposición finalmente se detienen (es decir, la presión del espacio de cabeza deja de elevarse) antes de que se haya consumido más del 30% del formiato (generalmente dentro de los 30 a 60 días).

Una explicación de la razón por la cual las reacciones de descomposición tienden a detenerse luego de un período de tiempo relativamente breve podría ser que se establece un equilibrio. Hydro Corporate Research Centre confirmó esta teoría con una prueba de laboratorio. Esta prueba se llevó a cabo con un casquete de gas hidrógeno a alta presión para simular una situación en la cual el equilibrio se hubiera producido en la fase líquida. Si bien el casquete de gas nunca existiría en el fondo del pozo, este experimento proporcionó una presión parcial real del hidrógeno en la salmuera de formiato donde las reacciones de descomposición habrían alcanzado el equilibrio. Los experimentos se efectuaron con salmueras de formiato con tampón con un alto nivel de pH y con salmueras de formiato con tampón en las cuales el tampón se había agotado con CO₂. En ambos casos, la elevada presión parcial del hidrógeno en el reactor incrementó significativamente el umbral de temperatura al cual se iniciaba la descomposición de la salmuera de formiato. En comparación, experimentos similares con un casquete de gas nitrógeno a presión idéntica dieron como resultado una descomposición significativa del formiato.

Prueba Especializada.

Cabot Specialty Fluids busco realizar una prueba con un entorno de evaluación más realista, es decir, un entorno de evaluación donde no hubiera gases en el espacio de cabeza que interfirieran con la cinética de las reacciones de equilibrio. Actualmente, tales pruebas las efectúa Jeff Seewald en el Instituto Oceanográfico Woods Hole, USA. En este laboratorio, el fluido se deposita en una celda de prueba de oro, inmersa en una autoclave de alta presión y alta temperatura, llena con agua.

Estas pruebas se realizaron con y sin material catalítico añadido a la celda de prueba. El programa de prueba se diseñó para identificar dónde se establecería el equilibrio de descomposición del formiato a dos temperaturas distintas: 220°C (428°F) y 270°C (518°F). Debido al bajo índice de reacción a la temperatura más baja, se añadió una superficie catalítica a la celda de prueba. La presencia de ese material solo afecta los índices de las reacciones, no modifica el equilibrio final. En consecuencia, estas pruebas proporcionan un escenario real del equilibrio que se establece en un fluido de formiato luego de exposición prolongada a temperaturas y presiones reales de un pozo, sin importar la presencia de material catalítico.

Se sabe que el equilibrio formiato / bicarbonato depende de la temperatura. A temperaturas más elevadas se forman más bicarbonato e hidrógeno, mientras que a temperaturas más bajas el equilibrio se inclina hacia una mayor concentración de formiato. De igual forma, se sabe que el equilibrio entre gases solubilizados depende de la solubilidad del gas y, por lo tanto, de la presión. A medida que la solubilidad del gas hidrógeno aumenta con la presión, aparece más hidrógeno en la solución para desplazar el equilibrio formiato / bicarbonato hacia una concentración mayor de formiato a presión más elevada.

En Woods Hole, se obtuvieron equilibrios a dos presiones más bien moderadas: 34 MPa (5,000 psi) y 41 MPa (6,000 psi). A la salmuera de formiato bajo prueba se le colocó un tampón de carbonato y bicarbonato al nivel que recomienda Cabot Specialty Fluids para fluidos utilizados en la construcción de pozos de HPHT (6 ppb de carbonato de potasio y 4 ppb de bicarbonato de potasio). Los resultados demostraron que aún bajo condiciones extremas (temperatura muy alta combinada con presión moderada), solo una cantidad relativamente pequeña de formiato se transforma en bicarbonato. En condiciones con temperaturas más bajas o presiones más altas, se presenta más formiato en condición de equilibrio y, por lo tanto, se forma menos bicarbonato y menos hidrógeno.

Estas pruebas preliminares han demostrado la importancia de poner a prueba las salmueras de formiato en condiciones reales. Aún bajo la temperatura extrema de 270°C (518°F) y bajo una presión moderada de 34 MPa (5,000 psi), las reacciones de descomposición del formiato se detienen luego de que una cantidad de formiato moderada se convierte en bicarbonato e hidrógeno.

En un entorno estándar de prueba de laboratorio, la presencia del espacio de cabeza hubiera evitado que el hidrógeno (que se forma a partir de la descomposición inicial) cumpliera su importante función en el equilibrio, y la descomposición del formiato hubiera continuado sin restricciones.

Por otra parte, no se formaron precipitados sólidos de descomposición a partir de la salmuera de formiato, ni siquiera luego de enfriarse.

Las pruebas de Woods Hole también han contribuido para comprender mejor cómo formular sistemas estables de salmueras de formiato para utilizar en condiciones de temperatura extremas.

Medición del pH en las salmueras de haluros y formiatos.

El pH es una medida de la actividad del ión de hidrógeno (H^+) en una solución. Los coeficientes de actividad del ión de hidrógeno no se pueden medir experimentalmente. En soluciones diluidas, la actividad del H^+ no es muy diferente de la concentración real del H^+ y, por lo tanto, el pH puede medirse con mucha precisión. Sin embargo, en soluciones más concentradas, donde la actividad del H^+ se desvía significativamente de la concentración real de H^+ , no puede determinarse el verdadero pH.

Las salmueras de formiato de alta densidad son algunas de las soluciones acuosas más concentradas que existen y la actividad del H^+ varía significativamente con respecto a la concentración de H^+ en estas salmueras. Por lo tanto, cualquier intento de medir el pH en estas salmueras dará como resultado un valor engañoso.

Aunque el pH no puede medirse con precisión en las salmueras de alta densidad en los yacimientos, sigue siendo importante para los usuarios saber algo acerca de la acidez de estos fluidos. Se ha descubierto que, para las salmueras de haluros, la medición directa del pH en la salmuera pura y usando solamente los resultados en un sentido relativo, es el mejor método. El uso principal de las lecturas de pH en las salmueras de formiato es obtener conocimiento acerca del estado del tampón.

Para salmueras de formiato con tampón se recomienda diluir el fluido con alrededor de nueve partes (vol/vol) de agua desionizada, con la finalidad de obtener la medición de pH más significativa para la determinación de la condición del tampón. Si la lectura de pH se utiliza para calcular la concentración del tampón, es importante que se utilice un medidor de pH confiable y calibrado.

Por tanto, una salmuera de formiato o fluido con tampón debe ser diluido con alrededor de nueve partes (vol/vol) de agua desionizada antes de la medición del pH. El pH de la salmuera diluida se mide con más facilidad con medidor de pH de vaso con electrodo. Se puede utilizar papel de medición de pH pero en general da una lectura de pH menos precisa.

Las razones para esta recomendación se dan a continuación. Los beneficios de la medición del pH en salmueras de formiato después de la dilución son:

- 1. Consistencia:** El pH medido de una solución debe ser independiente del método de medición.

Para dos métodos diferentes de medición del pH (es decir, electrodos de vidrio y papeles de pH), ambos arrojan resultados similares en salmueras de formiato diluidas con tampón, aunque difieren en hasta 3 unidades de pH en salmueras de formiato

concentradas con tampón. Esto significa que al menos uno de los métodos arroja lecturas de pH erróneas en salmueras de formiato concentradas con tampón. En salmueras de formiato concentradas sin tampón, la diferencia entre los dos métodos no es tan significativa.

- 2. Robustez:** Cuando se mide el pH directamente en la salmuera pura, la concentración de formiato de la salmuera tiene un efecto grande sobre el pH aparente. Por lo tanto, cuando se usa dicho método en el campo, uno podría no tener ninguna idea de lo que significa este valor de pH si no conoce la concentración de la salmuera. Cuando se usa el método de dilución, la variable se elimina y el valor medido del pH se convierte en un indicador directo de la condición del tampón.
- 3. Precisión del análisis de los componentes del tampón:** Los métodos tradicionales para la medición de concentraciones de carbonatos y bicarbonatos en salmueras de formiatos son complicados o requieren de equipamiento especial. CSF ha desarrollado un nuevo método analítico que requiere solamente que los usuarios hagan dos simples mediciones: pH y determinación del punto final de la fenolftaleína. Este método, sin embargo, sólo trabaja si se utiliza el método de la dilución.

Es importante tener presente que la dilución de la salmuera con nueve partes de agua NO proporciona una medición verdadera del pH porque todavía no da una verdadera medida de la actividad del ión de hidrógeno en la salmuera original. Sin embargo, proporciona una medida consistente que es independiente del método de medición, dice algo acerca de la composición del tampón en el fluido, es independiente del tipo de salmuera de formiato y de su concentración y es lo suficientemente robusta para que los ingenieros de fluidos la utilicen en el campo.

Como anteriormente se mencionó, cuando se usa el método de la dilución, las mediciones de pH pueden hacerse en salmueras de formiato tanto mediante electrodos de pH (mediciones potenciométricas) como mediante el uso del papel de pH, aunque el método de electrodos de pH es más preciso. Debido a la diferencia significativa entre el pH medido en salmueras de formiato puras y en salmueras de formiato diluidas, es importante anotar siempre si las mediciones se hicieron en salmuera pura o diluida.

Si la medición del pH se hace en salmuera pura, es claro que uno tendría que informar también el método de medición (papel de pH o electrodo de vidrio), así como el tipo y la concentración de la salmuera, de lo contrario, el valor de pH medido no significa nada.

Procedimientos para medir el pH.

➤ pH: Método del papel

Sirve para determinar el pH de un fluido de perforación base agua o un fluido de terminación/reparación.

Procedimiento

Primero, asegurarse de que el rango del papel pH abarque el pH previsto de la muestra. Enseguida:

1. Recoger una muestra de fluido.
2. Tomar del dispensador una tira de 1 pulgada de papel indicador.
3. Poner el papel indicador sobre la superficie de la muestra de fluido.
4. Dejar que la tira de papel absorba el fluido de la muestra hasta que el papel cambie de color. El tiempo que tarda el papel para absorber el fluido variará entre unos pocos segundos y unos pocos minutos.
5. Hacer coincidir el color del papel con la carta de colores sobre un costado de la caja dispensadora.
6. Leer y registrar el valor pH.

Nota: Si la cantidad de Cl^- en el fluido que se analiza es mayor de 10,000 mg/L, usar el método de la tira para determinar el pH.

➤ pH: Método de la tira

Determina el pH de un fluido de perforación base agua o de un fluido de terminación/reparación.

Primero, asegurarse de que la escala de la tira de pH abarque el pH previsto de la muestra.

Procedimiento:

1. Recoger filtrado de una muestra de fluido usando el método de filtrado API.
2. Sumergir el extremo de una tira pH en el filtrado durante 5 segundos.
3. Sacar del filtrado la tira pH y esperar 10 segundos. No se debe tocar la parte húmeda de la tira.
4. Comparar el cambio de color de la tira con la tabla de colores en la caja de tiras pH.
5. Leer y registrar el valor pH.

➤ pH: Método del potenciómetro o electrodo de vidrio.

Determina el pH de un fluido de perforación base agua o fluido de terminación/reparación.

Se necesita un medidor de pH con electrodo, un termómetro, soluciones amortiguadoras de pH (pH 7 y pH10) y agua destilada.

Procedimiento

1. Recoger una muestra de fluido.
 2. Dejar que la muestra de fluido y las soluciones amortiguadoras alcancen la temperatura ambiente.
 3. Sumergir un termómetro limpio en la solución amortiguadora pH 7, y medir la temperatura.
 4. Ajustar el control de temperatura del medidor de pH a la temperatura de la solución amortiguadora.
 5. Limpiar la punta de prueba con agua destilada y secarla con un paño suave que no tenga pelusa.
 6. Sumergir la punta de prueba en la solución amortiguadora pH 7.
 7. Dejar que la lectura se estabilice.
 8. Fijar el medidor de pH para que marque 7.00 usando la perilla standardize
 9. Enjuagar con agua destilada y secar la punta de prueba.
 10. Repetir los Pasos 6 y 7 sustituyendo la solución amortiguadora pH 7 por solución amortiguadora pH 10.
 11. Ajustar a 10.00 la lectura del medidor usando la perilla de ajuste slope.
 12. Controlar el medidor con la solución amortiguadora pH 7.
 13. Enjuagar la punta de prueba con agua destilada y secarla.
 14. Controlar nuevamente la calibración mediante repetición de los Pasos 6 al 10.
- Nota:** Si no se puede calibrar el medidor, reemplazar los electrodos y empezar de nuevo el procedimiento usando soluciones amortiguadoras frescas.
15. Enjuagar con agua destilada y secar la punta de prueba.
 16. Sumergir la punta de prueba en la muestra que se va a probar, y revolver.
 17. Parar de revolver (después de 10-20 segundos) y esperar a que la lectura se estabilice.
 18. Registrar el pH con una aproximación de 0.1 de la unidad.

Contenido de carbonatos y bicarbonatos disueltos (tampón de pH).

Para filtrados de lodos estándar con base de agua, la norma API RP 13B-1 recomienda que los contenidos de carbonatos y bicarbonatos se midan por titulaciones de pH. La alcalinidad en forma de contenido de carbonatos, bicarbonatos, e hidróxidos se determina por la titulación combinada con fenolftaleína con un punto final de pH = 8.2, y una titulación con anaranjado de metilo con un punto final de pH = 3.1.

En salmueras de formiatos, la determinación del punto final de la titulación con anaranjado de metilo es complicada por el equilibrio del formiato con el ácido fórmico presente, a un pH = 3.75, por tanto el método estándar de ensayo API de alcalinidad no es adecuado para la

determinación de las concentraciones de carbonatos y bicarbonatos en los fluidos con formiatos.

Los ensayos de laboratorio han demostrado que el pH de las salmueras de formiato con tampón depende de la proporción entre carbonatos y bicarbonatos. Se ha notado la siguiente relación, R, entre la relación molar del carbonato y el bicarbonato y el pH de la solución líquida con salmuera:

$$R = [\text{CO}_3^{2-}] (\text{mol/l}) / [\text{HCO}_3^-] (\text{mol/l}) = A * \exp (B * \text{pH}) \dots\dots\dots \text{Ec. 1}$$

Donde:

$$A = 3.894 * 10^{-10}$$

$$B = 2.193$$

$[\text{CO}_3^{2-}]$ y $[\text{HCO}_3^-]$ = son las concentraciones molares de carbonato y bicarbonato.

Esta relación que se muestra en la figura 1, es válida para el pH medido con un electrodo de vidrio en salmuera con formiatos, diluida con nueve partes de agua desionizada.

Esta ecuación se puede usar para determinar la relación molar de los componentes del tampón, carbonatos y bicarbonatos. Esto significa que las concentraciones de carbonatos y bicarbonatos pueden determinarse con sólo medir el pH y realizando la titulación con fenolftaleína estándar para determinar la concentración de carbonatos. El método es el siguiente:

1. Prepare una muestra de 5 ml de fluido de salmuera y 45 ml de agua desionizada.
2. Mida el pH de la muestra utilizando un electrodo de vidrio calibrado.
3. Realice una titulación a un valor de pH = 8.2 con 0.02 N; HCl o H₂SO₄ y registre la alcalinidad de fenolftaleína **pf** y el volumen, **V (ml)**, titulante requerido por cada ml de muestra de fluido (salmuera):

$$\text{Pf} = V(\text{ml})/5 \dots\dots\dots \text{Ec. 2}$$

Existen cuatro alternativas, según el pH:

1. Si pH > 11.1

$$[\text{CO}_3^{2-}](\text{mol/l}) + \text{OH}^-(\text{mol/l}) = 0.02 \times \text{Pf} \dots\dots\dots \text{Ec. 3}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0 \dots\dots\dots \text{Ec. 4}$$

Suponiendo que no se haya añadido una gran cantidad de $[\text{OH}^-]$ a este líquido, puede suponerse que la mayor parte de esta alcalinidad es debida al carbonato.

2. Si pH = 11.1

$$[\text{OH}^-] = 0 \text{Ec. 5}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] \text{ (mol/l)} = 0.02 \times \text{Pf} \text{Ec. 6}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0 \text{Ec.7}$$

3. Si $9.0 < \text{pH} < 11.1$

$$[\text{OH}^-] = 0 \text{Ec. 8}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] \text{ (mol/l)} = 0.02 \times \text{Pf} \text{Ec. 9}$$

De la relación de pH entre el carbonato y el bicarbonato de la ecuación 1 y de la figura 1, se determina la relación molar de carbonatos y bicarbonatos, R. Calcule la concentración de bicarbonato de la siguiente manera:

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ (mol/l)} = [\text{CO}_3^{2-}] \text{ (mol/l)} / \text{R} \text{Ec. 10}$$

4. Si $\text{pH} \leq 9.0$

$$[\text{OH}^-] = 0 \text{Ec. 11}$$

$[\text{CO}_3^{2-}]$: insignificante

$[\text{HCO}_3^-]$: difícil de determinar

Se debe aumentar el pH a un valor por encima de 9.0 con OH^- antes de que se pueda determinar el nivel de bicarbonato.

Cuando el método se utiliza en el laboratorio en lugar del campo, debe aplicarse un estándar de titulación más preciso, en lugar de un indicador de fenolftaleína. La ecuación 1 puede

utilizarse para calcular la concentración de bicarbonatos directamente en una hoja de cálculo, en lugar de determinar R a partir de la figura 1.

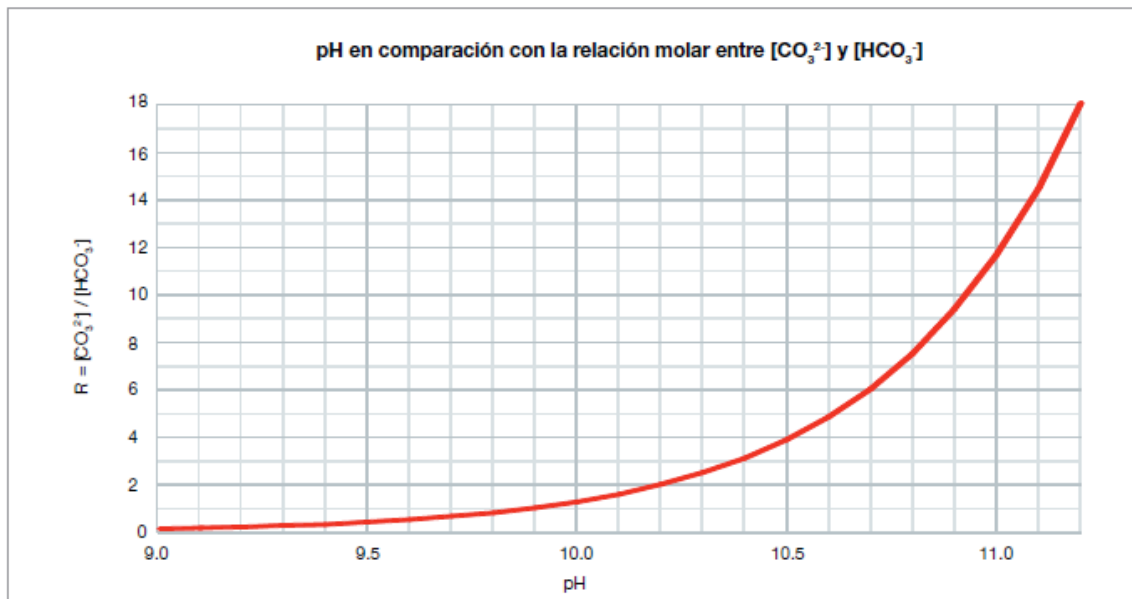


Fig. 1.- Relación entre el valor de pH y la relación molar entre carbonatos y bicarbonatos en salmueras con formiatos y tampón.

Medición de la Densidad.

La densidad de los fluidos con formiatos puede medirse con un hidrómetro y/o un densímetro digital.

El equipo que se utiliza es: un desaireador (opcional), un cilindro de gas y un hidrómetro.

Procedimiento

1. Recoger una muestra del fluido
2. Para desairear la muestra de fluido: Dejar reposar la muestra de 3 a 5 minutos mientras se dan golpecitos suaves al cilindro ó alternativamente usar el desairador, de la siguiente manera:
 - a. Colocar la muestra de fluido en el desaireador.
 - b. Asegurar la tapa del recipiente.
 - c. Agitar la muestra mientras se acciona la bomba de vacío.
 - d. Continuar hasta que la bomba de vacío accionada a mano ya no se pueda bombear.
 - e. Tirar de la válvula de descarga.
 - f. Abrir el recipiente.
3. Corregir el dato del fluido a 70°F (21°C) o a la temperatura de referencia deseada.

Nota: Si fuera necesario, enfriar la muestra en el refrigerador o empacarla con hielo.

4. Llenar el cilindro de vidrio con la muestra del fluido hasta 1 ó 2 pulgadas del borde, echando la muestra despacio por un costado del cilindro.

5. Revisar el hidrómetro para verificar que esté limpio y seco.

6. Colocar el hidrómetro cuidadosamente dentro del cilindro y dejarlo que vaya suavemente al apropiado nivel de medición.

Meter el hidrómetro demasiado rápido puede hacer mojar el hidrómetro por encima del correcto nivel de medición y causar lecturas falsas.

7. Hacer girar el hidrómetro y registrar la lectura a la cual el hidrómetro flota.

Nota: Leer la escala del hidrómetro en la parte inferior del menisco del fluido del cilindro. Debido a que las paredes del cilindro de vidrio están mojadas con agua, la parte superior del fluido tendrá una superficie curva (menisco). La lectura correcta del hidrómetro será la que esté alineada con el borde inferior del menisco, visto desde el costado del cilindro.

8. Multiplicar la lectura del hidrómetro (peso específico) por 8.345 para convertirlo a densidad, lb/gal (peso espec. × 8.345 =lb/gal).

9. Convertir la densidad de la muestra a la densidad de referencia estándar de la industria a 70°F (21°C). Ecuación 12.

$$D_c = D_m (1 + V_e [T_m - 70]) \dots\dots\dots Ec. 12$$

Donde:

- D_c = Densidad corregida a 70°F (21°C)
- D_m = Densidad a la temperatura en lb/gal
- T_m = Temperatura de la muestra analizada, °F
- V_e = Factores de expansión del volumen.

Factores de expansión de volumen (V _e)		
V _e	Densidad, lb/gal (sg)	Salmuera
0.000349	9.0(1.08)	NaCl
0.000406	9.5(1.14)	NaCl
0.000280	12.0(1.44)	NaBr
0.000333	9.0(1.08)	CaCl ₂
0.00030	9.5(1.14)	CaCl ₂
0.000289	10.0(1.20)	CaCl ₂
0.000260	10.5(1.26)	CaCl ₂
0.000240	11.0(1.32)	CaCl ₂
0.000239	11.5(1.38)	CaCl ₂

Tabla 1.- Factores V_e. Usar esta tabla para determinar los factores V_e.

Factores de expansión de volumen (V_e)		
V_e	Densidad, lb/gal (sg)	Salmuera
0.000271	12.0(1.44)	CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000264	12.5(1.50)	CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000257	13.0(1.56)	CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000254	13.5(1.62)	CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000253	14.0(1.68)	CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000250	14.5(1.74)	CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000250	15.0(1.80)	CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000250	15.5(1.86)	ZnBr ₂ /CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000251	16.0(1.92)	ZnBr ₂ /CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000252	16.5(1.98)	ZnBr ₂ /CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000254	17.0(2.04)	ZnBr ₂ /CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000259	17.5(2.10)	ZnBr ₂ /CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000264	18.0(2.16)	ZnBr ₂ /CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000271	18.5(2.22)	ZnBr ₂ /CaBr ₂ /CaCl ₂
0.000278	19.0(2.28)	ZnBr ₂ /CaBr ₂ /CaCl ₂

Tabla 2.- Factores V_e . Usar esta tabla para determinar los factores V_e .

Claridad de la salmuera

El objetivo de esta prueba es estimar el contenido en sólidos de un fluido de terminación/reparación mediante la medición de la turbidez de la salmuera.

La medición del contenido en sólidos en el sitio requiere una curva de calibración específica del instrumento, la cual se genera en el laboratorio usando sólidos del pozo y salmuera de terminación. Se debe contactar al laboratorio para obtener una curva de calibración específica del lugar. Además de la curva de calibración, debemos utilizar el siguiente equipo:

- Cilindro graduado de 100-mL
- 6 a 8 botellas de muestra de 500-mL
- 6 a 8 botellas de muestra de 100-mL
- Turbidímetro
- Tamiz malla 200

Nota: Debemos usar el mismo turbidímetro que se usó para generar la curva de calibración, calibrando el turbidímetro de acuerdo a las normas del fabricante.

Procedimiento

1. Recoger una muestra de fluido de 100-mL de cada sitio de interés.
2. Si hay presentes sólidos grandes, dejar la muestra en reposo hasta que los sólidos floten o se asienten (de 3 a 5 minutos). Separar luego los sólidos en la forma siguiente:
 - a. Sólidos que flotan: Recoger con cuchara los sólidos de la parte superior del líquido.
 - b. Sólidos asentados: Echar el líquido claro en una botella de muestra, cuidando que no pasen los sólidos asentados.
3. Verter la muestra a través de un tamiz malla 200 en un cilindro graduado de 100-mL.
4. Medir la turbidez de la muestra y registrar las unidades de turbidez nefelométrica (UTN)
5. Usar la curva de calibración para comparar las UTN con los mg/L para estimar el contenido en sólidos.

Dureza total ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$).

En un fluido con formiatos que contiene un tampón de pH con carbonatos o bicarbonatos, no es necesario comprobar los niveles de calcio o magnesio, ya que estos iones no pueden estar presentes en cantidades significativas, debido a que se precipitan con los carbonatos presentes en el tampón. Si la dureza total se mide en un fluido con formiatos sin tampón o en un fluido con formiatos donde el tampón se consume por completo, entonces no se puede usar directamente el método estándar de la norma API debido a que el agente oxidante, hipoclorito, oxida rápidamente los formiatos. Si este ensayo es necesario, se debe modificar el método de la norma API de manera de omitir este paso. Cabot Specialty Fluids recomienda el siguiente método modificado para determinar la dureza en salmueras con formiatos:

1. Añada 1 ml de salmuera con formiatos o filtrados a un matraz aforado de 100 ml.
2. Llene el matraz aforado hasta la línea de 50 ml con agua desionizada y agítelo.
3. Añada unos 2 ml de solución de tampón (67.5 g de cloruro de amonio y 570 ml de hidróxido de amonio diluido con 1,000 ml de agua destilada) y agite para mezclar la solución.
4. Añada suficiente indicador de dureza, por ejemplo Calmagita o equivalente (2 a 6 gotas) y mezcle. Se producirá un color rojo vino si hay calcio y/o magnesio presentes.
5. Titule con EDTA 0.01 M, registrando el volumen de EDTA necesario para cambiar de rojo a azul.

- La concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} puede calcularse de la siguiente manera, ecuación 13:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}} \text{ (mol/l)} = V_{\text{EDTA}} \text{ (ml)}/100 \text{Ec. 13}$$

- El peso equivalente de calcio que corresponde a la "dureza total debida al calcio" es, ecuación 14:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} \text{ (mg/L)} = 400 \times V_{\text{EDTA}} \text{ (mL)} \text{Ec. 14}$$

Donde:

V_{EDTA} = volumen de EDTA 0.01M (ml)

Contenido en hierro.

Para determinar el contenido aproximado de hierro (Fe^{+2}) en salmueras de terminación, se utiliza el siguiente equipo, y se sigue el procedimiento descrito posteriormente:

Equipo:

- Pipeta volumétrica de 1-ml
- Frasco volumétrico de 25-ml
- Solución ácido nítrico 1N
- Solución ácido clorhídrico 1N
- Tira de EM Quant
- Acido ascórbico

Procedimiento

1. Poner 1 ml de salmuera en un frasco de 25 ml usando una pipeta de 1 mL.
2. Agregar en el frasco 1 ml de ácido nítrico 1N o ácido clorhídrico 1N.
3. Agregar en el frasco 10 a 19 ml de agua desionizada.
4. Tapar el frasco y agitar.
5. Agregar en el frasco 2 cucharadas (cucharas soperas) rasas de ácido ascórbico.
6. Tapar el frasco y agitar.
7. Llenar el frasco con agua desionizada hasta la línea marcada.
8. Tapar el frasco y agitar.
9. Esperar 5 minutos a que el contaminante de hierro se convierta de estado férrico (Fe^{+3}) a ferroso (Fe^{+2}).
10. Meter durante 1 segundo la tira EM Quant en la preparación de salmuera.
11. Retirar la tira y dejar que el color de la banda indicadora se revele durante 15 a 60 segundos.

12. Comparar el color de la tira expuesta con la carta de colores del rótulo de tubo de la tira EM Quant; usar el número correspondiente con el color que coincide mejor con la tira revelada.
13. Calcular el contenido aproximado de hierro en la salmuera. Donde el contenido en hierro (ppm), será igual a el número en la carta de colores multiplicado por 25.

Glosario de términos.

Agente obturante: Material utilizado para tapar secciones con pérdidas de circulación.

Agua desionizada: Es aquella a la cual se le han quitado los cationes, como los de sodio, calcio, hierro, cobre y otros, y aniones como el carbonato, fluoruro, cloruro, etc. mediante un proceso de intercambio iónico. Esto significa que al agua se le han quitado todos los iones excepto el H^+ , o más rigurosamente H_3O^+ y el OH^- , pero puede contener pequeñas cantidades de impurezas no iónicas como compuestos orgánicos. El agua desionizada es bastante agresiva con los metales, incluso con el acero inoxidable, por lo tanto debe utilizarse plástico o vidrio para su almacenaje y manejo.

Analito. Es el componente (elemento, compuesto o ion) de interés analítico de una muestra. Son especies químicas cuya presencia o concentración se desea conocer. El analito es una especie química que puede ser identificado y cuantificado, es decir, determinar su cantidad y concentración en un proceso de medición química.

Anaranjado de metilo: Compuesto orgánico complejo, indicador del pH de una sustancia, la cual va cambiando de color, puede ir desde un rojo oscuro hasta un naranja claro o amarillo para indicar el pH de la sustancia probada.

Anhídridos: Son compuestos químicos orgánicos que tienen la fórmula general $(RCO)_2O$, y formalmente son el producto de deshidratación de dos moléculas de ácido carboxílico (o una si tiene lugar de forma intramolecular en un ácido dicarboxílico). Al reaccionar con agua (hidrólisis) vuelven a formar los ácidos carboxílicos de partida.

Anión: Es un ión con carga eléctrica negativa, es decir, que ha ganado electrones. En la electrólisis, migran hacia el ánodo ó electrodo positivo (+). En laboratorio es bastante más difícil analizar los aniones presentes que los cationes.

Ánodo: Es un electrodo positivo en el que se produce una reacción de oxidación, mediante la cual un material aumenta su estado de oxidación al perder electrones.

Antioxidante: Es una molécula capaz de retardar o prevenir la oxidación de otras moléculas.

Autoclaves de HPHT: Es un recipiente metálico de paredes gruesas con un cierre hermético que permite trabajar a alta presión para realizar una reacción industrial, una cocción o una esterilización con vapor de agua. Su construcción debe ser tal que resista la presión y temperatura desarrollada en su interior. La presión elevada permite que el agua alcance temperaturas superiores a su punto de ebullición.

Bromuros: son compuestos donde el bromo actúa con estado de oxidación -1. También son las sales del ácido bromhídrico (HBr). Pueden ser compuestos iónicos, como el bromuro de cesio (CsBr), o pueden ser covalentes, como el dibromuro de azufre (SBr₂).

Catálisis: Es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador y las que desactivan la catálisis son denominados venenos catalíticos. Un concepto importante es que el catalizador no se modifica durante la reacción química, lo que lo diferencia de un reactivo.

Catalizador de platino: El catalizador, es una sustancia que acelera o retarda la velocidad de una reacción y que no participa en ella. El platino en particular además de ser poco reactivo tiene un punto de fusión altísimo lo cual lo convierte en el catalizador ideal cuando se trata de reacciones a alta temperatura.

Catión: Es un ion (sea átomo o molécula) con carga eléctrica positiva, es decir, que ha perdido electrones. En la electrolisis estas sustancias migra hacia el cátodo ó electrodo negativo (-). Las sales típicamente están formadas por cationes y aniones (aunque el enlace nunca es puramente iónico, siempre hay una contribución covalente).

Cátodo: Es el electrodo negativo en el que se produce una reacción de reducción, mediante la cual un material reduce su estado de oxidación al aportarle electrones.

Celulosa polianiónica: Es un polímero fácilmente dispersable en agua y diseñado para controlar el filtrado y aumentar la viscosidad en los fluidos base agua.

Cloruros: Son compuestos que llevan un átomo de cloro en estado de oxidación formal -1. Por lo tanto corresponden al estado de oxidación más bajo de este elemento ya que tiene completado la capa de valencia con ocho electrones. Los océanos representan una fuente prácticamente inagotable de cloruro.

Cristal de semilla genérico: Es el que se requiere para iniciar ciertas cristalizaciones. Rompe el equilibrio que existía en la solución y permite iniciar el proceso de cristalización. Por lo general se trata de un cristal de la misma sustancia que está disuelta en la solución. En caso de que no sea de la misma sustancia, el cristal semilla quedará como impureza del nuevo cristal.

Cromatografía: Es un método físico de separación para la caracterización de mezclas complejas. Es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

Cromatos y Dicromatos: Los cromatos y los dicromatos son sales del ácido crómico y del ácido dicrómico, respectivamente. Los cromatos contienen el ion CrO_4^{2-} , que les da un fuerte color amarillo. Los dicromatos poseen el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, por lo que son de un color anaranjado intenso.

Descarboxilación: Es una reacción química en la cual un grupo carboxilo es eliminado de un compuesto en forma de dióxido de carbono (CO_2).

Dureza del agua: Es la concentración de compuestos minerales de cationes polivalentes (principalmente divalentes y específicamente los alcalinotérreos) que hay en una determinada cantidad de agua, en particular sales de magnesio y calcio, siendo éstas las causantes de la dureza del agua. El grado de dureza es directamente proporcional a la concentración de sales de esos metales alcalinotérreos.

Electrodo: Conductor eléctrico. Superficie donde ocurren reacciones de oxidación-reducción.

Electrólito: Es cualquier sustancia que contiene iones libres, los que se comportan como un medio conductor eléctrico. Debido a que generalmente consisten en iones en solución, los electrolitos también son conocidos como soluciones iónicas.

Electroscopia de absorción atómica (AA): Es un método instrumental de la “química analítica” que determina una gran variedad de elementos al estado fundamental como analitos y, la cantidad de analitos existentes en la muestra.

Fenolftaleína: Es un indicador de pH que en soluciones ácidas permanece incoloro, pero en presencia de bases toma un color rosado o violeta. Se obtiene por reacción del fenol (C_6H_5OH) y el anhídrido ftálico ($C_6H_4(CO)_2O$) en presencia de ácido sulfúrico.

Fluidos intersticiales: Es un fluido que se encuentra en un intersticio (espacio) ya sea este entre células o tejidos.

Halógenos : Son los elementos químicos que forman el grupo 17 (VII A, anteriormente) de la tabla periódica, estos son: flúor, cloro, bromo, yodo y astato.

Haluro: Es un compuesto binario en el cual una parte es un átomo halógeno y la otra es un elemento, catión o grupo funcional que es menos electronegativo que el halógeno. Según el átomo halógeno que forma el haluro éste puede ser un fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro, todos elementos del grupo VII en estado de oxidación -1.

Hidroxiethylcelulosa (HEC): Es un polímero de celulosa y etileno, que forma un gel viscoso soluble en agua y en etanol, utilizados para aumentar la viscosidad de un fluido en caso de necesitarse.

Hidrófilo: Es el comportamiento de toda molécula que tiene afinidad por el agua. En una disolución o coloide, las partículas hidrófilas tienden a acercarse y mantener contacto con el agua.

Hidrólisis: Reacción química entre una molécula de agua y otra molécula, en la cuál la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a formar parte de otra especie química.

Hidróxidos: Son un grupo de compuestos químicos formados por un metal y uno o varios aniones hidroxilos, en lugar de oxígeno como sucede con los óxidos. El hidróxido, combinación que deriva del agua por sustitución de uno de sus átomos de hidrógeno por un

metal, está presente en muchas bases. Ejemplos de hidróxidos son; el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ es el hidróxido de níquel (II) y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es el hidróxido de calcio.

Hidroxilos: Es un grupo funcional compuesto de un metal y del ion hidroxilo. En solución acuosa tiene carácter básico o alcalino, es decir, presentan pH superior a 7 en agua. Este grupo es el que le da sus propiedades características a los alcoholes.

Higroscópica: Es la capacidad de algunas sustancias de absorber o ceder humedad al medio ambiente. Algunos de los compuestos higroscópicos reaccionan químicamente con el agua como los hidruros o los metales alcalinos. Otros la atrapan como agua de hidratación en su estructura cristalina como es el caso del sulfato de sodio. El agua también puede adsorberse físicamente. En estos dos últimos casos, la retención es reversible y el agua puede ser desorbida.

Hipoclorito: Son sales derivadas del ácido hipocloroso, HClO . Algunos ejemplos frecuentes de hipocloritos son hipoclorito de sodio e hipoclorito de calcio. Debido a su baja estabilidad, los hipocloritos son agentes oxidantes muy fuertes. Reaccionan con muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. Las reacciones con compuestos orgánicos son muy exotérmicas y pueden causar combustiones, por lo que los hipocloritos deben ser manejados con precaución.

Inóculo: Suspensión de microorganismos que se transfieren a un ser vivo o a un medio de cultivo a través de la inoculación.

Ión: Es una subpartícula cargada eléctricamente constituida por un átomo o molécula que no es eléctricamente neutra. Conceptualmente esto se puede entender como que, a partir de un estado neutro de un átomo o partícula, se han ganado o perdido electrones; este fenómeno se conoce como ionización. Los iones cargados negativamente, producidos por la ganancia de electrones, se conocen como aniones y los cargados positivamente, consecuencia de una pérdida de electrones, se conocen como cationes.

Lixiviación: La lixiviación, o extracción sólido-líquido, es un proceso en el que un disolvente líquido se pone en contacto con un sólido pulverizado para que se produzca la disolución de uno de los componentes del sólido. Se trata de recuperar especies útiles desde una fase líquida, correspondiente a la sustancia o una sal de esta en solución acuosa. Los minerales que usualmente son lixiviados son aquellas menos oxidadas (óxidos, carbonatos, sulfatos, silicatos, etc.).

Metales alcalinos: Corresponden al Grupo 1 de la tabla periódica (anteriormente grupo I A). Estos metales son: Litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) y francio (Fr).

Constituyen el 4,8 por ciento de la corteza terrestre, incluyendo capa acuosa y atmósfera. El sodio y el potasio son los más abundantes; el resto es raro. También, al reaccionar con agua, estos metales forman hidróxidos, que son compuestos que antes se llamaban álcalis. Los

metales alcalinos son de baja densidad. Li, Na y K son menos densos que el agua. El Li es el más duro y a la vez el menos denso. El Cs es el más blando y el más denso.

Metales alcalinotérreos: Son un grupo de elementos que se encuentran situados en el grupo 2 de la tabla periódica y son los siguientes: berilio(Be), magnesio(Mg), calcio(Ca), estroncio(Sr), bario(Ba) y radio(Ra). Este último no siempre se considera, pues tiene un tiempo de vida media corta.

El nombre de alcalinotérreos proviene del nombre que recibían sus óxidos, tierras, que tienen propiedades básicas (alcalinas). A excepción del berilio, forman compuestos claramente iónicos. Son metales de baja densidad, coloreados y blandos. La solubilidad de sus compuestos es bastante menor que sus correspondientes alcalinos.

Picnómetro metálico: Es un frasco con un cierre sellado de vidrio que dispone de un tapón provisto de un finísimo capilar, de tal manera que puede obtenerse un volumen con gran precisión. Esto permite medir la densidad de un fluido, en referencia a la de un fluido de densidad conocida como el agua o el mercurio.

Presión osmótica: Puede definirse como la presión que se debe aplicar a una solución para detener el flujo neto de disolvente a través de una membrana semipermeable. La presión osmótica es una de las cuatro propiedades coligativas de las soluciones (dependen del número de partículas en disolución, sin importar su naturaleza).

Proceso diagenético: Es el proceso de formación de una roca sedimentaria compacta a partir de sedimentos sueltos que sufren un proceso de compactación y cementación. La diagénesis se produce en el interior de los primeros 5 ó 6 km de la corteza terrestre a temperaturas inferiores a 150-200° C. La diagénesis convierte así la arena en arenisca, a los lodos calcáreos en caliza, a las cenizas volcánicas en cinerita, etc. El principio u origen de las rocas sedimentarias es la diagénesis producto de presión y temperatura bajas.

Soluciones amortiguadoras ó tampones: Son aquellas soluciones cuya concentración de hidrogeniones varía muy poco al añadirles ácidos o bases fuertes. El objeto de su empleo, tanto en técnicas de laboratorio como en la finalidad funcional del plasma, es precisamente impedir o amortiguar las variaciones de pH, y por eso suele decirse que sirven para mantener constante el pH.

Soluto: Sustancia minoritaria en una disolución, se encuentra disuelta en un disolvente.

Sulfatos: Son las sales o los ésteres del ácido sulfúrico. Contienen como unidad común un átomo de azufre por cuatro átomos de oxígeno. Las sales de sulfato contienen el anión SO_4^{2-} .

Sulfuros: Se dan de la combinación del azufre (número de oxidación -2) con un elemento químico o con un radical. Pertenece, también a la categoría de los ácidos por lo que, en disolución acuosa, se le denomina ácido sulfhídrico. En la naturaleza, se forma en las zonas

pantanosas y en el tratamiento de lodos de aguas residuales mediante transformaciones anaeróbicas del azufre contenido en las proteínas o bien por reducción bacteriana de sulfatos.

Titulación de pH: Es un método para determinar la cantidad de una sustancia presente en solución. La titulación es un proceso en el cual la solución estándar se combina con una solución de concentración desconocida para determinar dicha concentración, la curva de titulación es la gráfica que indica como el pH de la solución cambia durante el transcurso de la misma.

Bibliografía.

“Análisis de un Fluido de Terminación para determinar si previene el daño a la formación en los campos Fanny y Dorine”, Tesis; Barragán Ernesto, Tapia Daniel; capítulo 1 y 2, pág. 25-77; Guayaquil, Ecuador, 2008.

“Compatibilidades e Interacciones”, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids; Compatibilidad con el yacimiento y sus fluidos, Marzo 2012.

“Completación y reacondicionamiento de pozos”, González Glenys, Perozo Américo, Ríos Eduardo; Instituto de Desarrollo Profesional y Técnico, CIED, capítulo II, Venezuela, 1997.

“Constraints on the Hydrothermal Reactivity of Organic Acids anions; Formic Acid and Formate”, McCollom, T.M. y Seawald, J. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 19, pp. 3625-3644, 2003.

“Diseño de la perforación, Tomo VIII”; Un siglo de la perforación en México, PEMEX, PEP, UPMP.

“Enfoque sistemático para la selección de fluidos de terminación para pozos submarinos en aguas profundas”; Stephen J. Jeu, *Thunderbyrd Energy Consulting*; Darrell Foreman, *Halliburton/Baroid Completion Fluids*; Bill Fisher, *Mariner Energy, Inc.* American Association of Drilling Engineers, AADE-02-DFWM-HO-02; Abril 2002, Houston Texas.

“Evaluación de Aditivos Preventores de Emulsión en Fluidos de Terminación del Occidente de Venezuela”, Castillo Enrique, Fornasier Frank, Marín Ricardo, Ospino César, Halliburton Energy Services; Reinaldo Soto, PDVSA, Revista SEFLUCEMPO, 2004.

“Evaluación del Daño a las Formaciones de Interés”, Toro Flor, Ventrisca María Luisa, PDVSA INTEVEP; Guzmán José, Montes Zambrano Darío, MI- SWACO. Mayo, 2008.

“Experiencias de la aplicación de los fluidos Drill-in con sales de formiato en pozos profundos de alta temperatura en el campo Santa rosa, Venezuela”; Katuska Aguilar, José Gregorio Tovar, Juan Pablo Luzardo, Luis Flores; PDVSA, Revista SEFLUCEMPO, 2004.

“Fluidos de Control para la Terminación de Pozos en Aguas Profundas”; Apuntes de clase de fluidos de control para aguas profundas, F.I.-UNAM-(2012), Dra. Martha Leticia Cecopieri Gómez.

“Fluidos de Control, Tomo III”, Capitulo IX, pág. 30; Un siglo de la perforación en México”, PEMEX, PEP, UPMP.

“Fluidos para terminación y rehabilitación de pozos”, Manejo de Salmueras de alta densidad, pág.126, Montes Zambrano Darío; MI SWACO, Verano 2007.

“Formiatos como fluidos de completación”; Leonardo Santodomingo, BAROID. Halliburton Energy Services, Revista SEFLUCEMPO, 2004.

“Geoquímica e Isotopía de aguas de formación (salmueras petroleras) de campos mesozoicos de la cuenca del sureste de México: Implicación en su origen, evolución e interacción agua/roca en yacimientos petroleros”. Tesis; Méndez Ortiz Blanca Adriana, capítulo 1 y 2, UNAM, México, 2007.

“Lavado de pozos”, Guía de Diseño de la Terminación 01, PEMEX, PEP, UPMP, Gerencia de Ingeniería.

“Los Fundamentos de la Mojabilidad”; Abdallah Wael, Edmonton, Canadá; Buckley Jill S., New México, E.U.A.; Carnegie Andrew, Kuala Lumpur, Malasia; Fordham Edmund, Cambridge, Inglaterra; Oilfield Review, 2007.

“Manual de estimulación matricial de pozos petroleros”; M.I. Islas Silva Carlos, Colegio de Ingenieros Petroleros de México, Marzo 1991.

“Manual de Fluidos”, BAROID, Capítulo. 3. Fluidos de Terminación; Houston, USA, Abril 1999.

“Manual teórico-práctico de ingeniería de completación y rehabilitación de pozos”, tesis; Simancas Segovia Frank José, Escuela de Petróleo de la U.C.V, Caracas, Venezuela 2005.

“Optimización de un fluido Drill In para perforar zonas hidrocarburíferas”; Tesis; Agila Soto Cynthia, Malavé Kléber, capítulo 1 y 4, pág. 3-97; Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador, 2008.

“Procedimientos de campo y aplicaciones de formiatos”, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Octubre 2008.

“Propiedades Físicas y Químicas”, Manual técnico de formiatos, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Abril 2011.

“Pruebas virtuales; La clave de un proceso de estimulación”, Ali Syed, Houston Texas; Frenier W. Wayne, Lecerf Bruno, Sugar Land, Texas; Vikane Olav, Stavanger, Noruega; Oilfield Review, Verano 2004.

“Química de los campos petroleros en condiciones extremas”, Chan Seng Keng, Choudhary Suresh, Samuel Mathew, Kuala Lumpur, Malasia; Delabroy Laurent, Mueller Fred, Texas, EUA; Flores Juan Carlos, Villahermosa, México; Fu Dan, Tyumen, Rusia; Madsen M. Siri, Stavanger, Noruega; Oilfield Review. Invierno 2006/2007.

“Salmueras de formiato de alto desempeño para perforación y terminación”, Downs John, Howard Siv; Cabot Speciality Fluids, Invierno 2007.

“Salmueras de Formiato; Compatibilidad con los metales”, Howard Siv, Milliams Derek, Dean Frank, Cabot Specialty Fluids, Diciembre 2006.

“Sistemas de fluidos óptimos para las operaciones de disparo”; Behrmann Larry, Texas, E.U.A.; Chang Frank, Dhahran, Arabia Saudita; Fayard Alfredo, Houston, Texas; Svanes Grete, Stavanger, Noruega; Oilfield Review, Verano de 2007.

“Terminación de pozos en Aguas Profundas”, tesis; Chávez Pérez José Luis, López Arrollo Juan Carlos, capítulo 1 y 4, págs. 3-69; UNAM, Enero 2010.

“Terminación y Mantenimiento de pozos: Tomo XI”, Capítulo VII y VIII, pág. 30; Un siglo de la perforación en México PEMEX, PEP, UPMP.

“Valor del agua de formación”, Abdou Medhat, Carnegie Andrew, Mc Carthy Kevin, Mathews George, O’Keefe, Wei Wei; Oilfield Review, Vol. 23. Schlumberger, Primavera 2011.

<http://es.scribd.com/doc/58516219/4/Danos-a-la-Formacion> consultada el 14 de Febrero de 2012.

<http://www.fte-energia.org/E104/07.html> consultada el 13 de Enero del 2013.