

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA REMOCIÓN QUÍMICA DEL DAÑO A LA  
FORMACIÓN CAUSADO POR DEPOSITOS DE SULFATO DE BARIO

DEYVID CASTRO SERNA

WESHLEY GUERRERO BARBOSA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA

2016

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA REMOCIÓN QUÍMICA DEL DAÑO A LA  
FORMACIÓN CAUSADO POR DEPOSITOS DE SULFATO DE BARIO

DEYVID CASTRO SERNA

WESHLEY GUERRERO BARBOSA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de  
INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director

Luis Felipe Carrillo Moreno

MSc. En Ingeniería de Petróleos

Codirectores

Jenny Liset Rodríguez Ardila

MSc. En Química

Raúl Andrés Martínez López

Ingeniero de petróleo

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA

2016

## **AGRADECIMIENTOS**

Queremos expresar nuestros más sinceros agradecimientos a todas las personas que hicieron parte de la realización de este proyecto, en especial:

- MSc. Luis Felipe Carrillo Moreno, director del proyecto, por su guía, exigencia y respaldo.
- Ingeniero Raúl Martínez López, por su completa disposición, colaboración, exigencia y su amistad.
- MsC Jenny Liset Rodríguez Ardila por cada una de las asesorías brindadas.
- A todo el personal de trabajo en el laboratorio de análisis petrofísicos y daño a la formación.
- A la Universidad Industrial de Santander, sede principal y sede Barranca por la formación profesional.

## DEDICATORIA

*A Dios por ser siempre ese sentimiento de alegría, tranquilidad y serenidad en cada momento de esta etapa de vida que esta próxima a culminar, gracias padre celestial por hacerme digno de tan valioso esfuerzo.*

*A mis padres, Luz Celeste Serna y David Castro Torres, no hay un día en el que no le agradezca a Dios el haberme colocado entre ustedes, la fortuna más grande es tenerlos conmigo y el tesoro más valioso son todos y cada uno de los valores que me inculcaron.*

*A mi hermano Johan Sebastián, que de la mano de Dios algún día te veré triunfar.*

*A mi hermosa Shislen, quien me brindó su amor, su cariño, su estímulo y su apoyo constante. Su afecto, comprensión y paciente espera durante estos años para que pudiera terminar el grado son evidencia de su gran amor. ¡Gracias mi amor!*

*A mi tío Alexander Castro Torres, por ser ese modelo a seguir el cual me brindó todo su apoyo en los momentos más críticos de mi vida y fue quien con su generosidad me brindó la oportunidad de salir adelante. ¡Gracias!*

*A mi tíos Ana Stella Mendoza, Uriel Castro Torres y Blanca Smirth, por ser esas personas que siempre tuvieron un sabio consejo para brindarme, es de mi agrado escucharlos siempre.*

*A mis amigos los Company Sebastián, Sergio, Alejandro, Reinaldo y Yorman, por ser ese apoyo mutuo en nuestra formación profesional y por los buenos momentos vividos. Se les quiere mis hermanos.*

*A mi compañero Wesley, por ser esa mano derecha en la culminación de nuestro proyecto, por esos momentos de gran esfuerzo y tesón en momentos de declive y cansancio.*

*A todos aquellos que participaron directa o indirectamente en la elaboración de esta tesis.  
¡Gracias a ustedes!*

**Deyvid Castro**

## DEDICATORIA

*A Dios por ser mi fortaleza.*

*A mis padres Félix Camilo y Yasmin por su amor y total confianza.*

*A mis hermanos Xiomara, Daniela y Camilo, por ser esa motivación siempre.*

*A mis abuelos, Daniel y Carmen por confiar en mí y a todos mis familiares que hicieron parte de este proyecto de vida.*

*A mis amigos, Daniel, Cadena, Juancho, Delfin, Hernán, Fabio, Eli, Chucho y a todos mis compañeros de la universidad de quienes aprendí mucho y se pasó bueno.*

*A mi compañero de proyecto Deyvid, por su amistad y colaboración.*

*Weshley Guerrero*

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	17
1. GENERALIDADES DE DAÑO A LA FORMACIÓN.....	19
1.1 GENERALIDADES DE LA PRECIPITACIÓN DE ESCAMAS INORGÁNICAS	22
1.1.1 Supersaturación .....	23
1.1.2 Nucleación .....	24
1.1.3 Crecimiento del cristal .....	24
1.1.4 Aglomeración .....	24
1.2 TIPOS DE ESCAMAS INORGÁNICAS .....	25
1.2.1 Sulfato de Bario ( $BaSO_4$ ) .....	26
1.3.1 Mezclas de aguas incompatibles .....	28
1.3.2 Auto-sedimentación.....	28
1.4 FACTORES QUE CONTROLAN LA PRECIPITACION DE ESCAMAS DESULFATO DE BARIO. ....	29
1.4.2 La sobresaturación.....	29
1.4.3 Temperatura.....	30
1.4.4 Presión.....	30
1.4.5 Efecto de la fuerza iónica y pH.....	30
1.5 ANÁLISIS FISICOQUÍMICO DEL AGUA DE FORMACIÓN .....	30
1.5.1 Composición del agua de formación .....	31
1.5.2 Predicción de la formación de escamas .....	31
1.6 ESTIMULACIÓN DE POZOS .....	32
1.6.1 Acidificación matricial .....	32
1.6.2 Ácidos orgánicos.....	32
1.6.3 Ácidos orgánicos quelantes para la disolución de escama sulfato de bario ( $BaSO_4$ ).....	33
1.6.4 Química de quelación.....	34
1.7 ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO DISÓDICO DIHIDRATADO.....	36
( $Na_2H_2EDTA$ ) .....	36
1.7.1 Química de disolución de la escama barita con $Na_2H_2EDTA$ .....	37
1.8 ÁCIDO DIETILENTRIAMINOPENTAACÉTICO (DTPA).....	38
1.8.1 Química de disolución de la escama barita con DTPA.....	39

1.9 PARAMETROS QUE AFENTAN LA CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO ( $\text{BaSO}_4$ ).....	40
1.9.1 Tipos de agentes quelantes.....	40
1.9.2 Efecto de la temperatura.....	40
1.9.3 Efecto del pH.....	41
1.9.4 Efecto de la concentración.....	42
1.9.5 Efecto de la presión.....	43
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	43
2.1 SELECCIÓN DE LA MUESTRA BARITA ( $\text{BaSO}_4$ ).....	44
2.1.1 Preparación del mineral barita ( $\text{BaSO}_4$ ).....	44
2.2 PREPARACIÓN DEL TRATAMIENTO QUÍMICO.....	44
2.2.1 Preparación del ácido etilendiaminotetraacético disódico dihidratado ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ).....	45
2.2.2 Preparación del ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).....	45
2.2.3 Preparación del ácido BARIEX-H.....	45
2.3 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	46
2.3.1 Procedimiento para evaluar el efecto del perfil de temperatura.....	47
2.3.2 Procedimiento para evaluar el efecto del perfil de concentraciones.....	47
2.4 INTERACCIÓN MINERAL- FLUIDO.....	47
2.4.1 Procedimiento de disolución estática.....	48
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	49
3.1 CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO EN FUNCIÓN DEL EDTA.....	49
3.2 CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO EN FUNCIÓN DEL DTPA.....	52
3.3 CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO EN FUNCIÓN DEL BARIEX-H.....	54
3.4 FACTORES QUE INFLUENCIAN PARA QUE UN AGENTE QUELANTE SEA MÁS EFICIENTE QUE OTRO.....	56
4. DESARROLLO DE LAS CORRELACIONES QUE PERMITAN EVALUAR EL PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO CON LOS TRATAMIENTOS QUÍMICOS.....	58
4.1 CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO CON EL TRATAMIENTO QUÍMICO $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ .....	58
4.1.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	58

4.2 CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO CON EL TRATAMIENTO QUÍMICO DTPA.....	60
4.2.1 Análisis estadístico.....	61
4.3 CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO CON EL TRATAMIENTO QUÍMICO BARIEX-H. ....	63
4.3.1 Análisis estadístico.....	63
4.4 VALIDACIÓN DE LAS CORRELACIONES .....	65
5.CONCLUSIONES .....	67
6.RECOMENDACIONES .....	68
BIBLIOGRAFÍA.....	69
ANEXOS .....	72

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Valores de daño a la formación. ....	21
Tabla 2 Tipos de escamas inorgánicas.....	26
Tabla 3. Concentración y pH de los productos químicos. ....	45
Tabla 4. Número de pruebas suministradas por el simulador Statgraphics. ....	46
Tabla 5. Matriz experimental suministrada por el simulador Statgraphics. ....	47
Tabla 6. Datos de los porcentajes de disolución de las pruebas a los parámetros de concentración y temperatura.....	58
Tabla 7. Tabla Anova.....	60
Tabla 8. Datos de los porcentajes de disolución de las pruebas a los parámetros de concentración y temperatura.....	61
Tabla 9. Tabla Anova.....	62
Tabla 10. Datos de los porcentajes de disolución de las pruebas a los parámetros de concentración y temperatura.....	63
Tabla 11. Tabla Anova.....	64
Tabla 12. Datos para las validaciones de correlaciones .....	65
Tabla 13. Porcentaje de disolución experimentalmente y por correlación. ....	66

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comportamiento de la presión en la zona dañada.....	20
Figura 2. Escamas restringiendo el flujo en la formación.....	23
Figura 3. Factores necesarios para la depositación de escamas. ....	25
Figura 4 .Cristales de barita. Formas: pinacoide y prismas rómbicos .....	27
Figura 5. Quelación de los iones metálicos depende del pH. ....	36
Figura 6. Estructura de la molécula EDTA. ....	37
Figura 7. Estructura de la molécula DTPA. ....	38
Figura 8. Estructura de la molécula DTPA desprotonada. ....	39
Figura 9. Efecto de la temperatura en la disolución de sulfato de bario.....	41
Figura 10. Efecto del pH en la disolución del sulfato de bario.....	42
Figura 11. Muestra de sulfato de bario ( $BaSO_4$ ). ....	44
Figura 12. Efecto de la concentración y temperatura de $Na_2H_2EDTA$ . ....	50
Figura 13. Resultados de remoción con $Na_2H_2EDTA$ , 24 hr. ....	51
Figura 14. Efecto de la concentración y temperatura de DTPA. ....	52
Figura 15. Resultados de remoción con DTPA, tiempo 24 hr. ....	53
Figura 16. Efecto de la concentración y temperatura de BARIEX-H.....	54
Figura 17. Resultados de remoción con BARIEX-H, 24 hr.....	55
Figura 18. Mejores tratamientos químicos $Na_2H_2EDTA$ , DTPA y BARIEX-H. ....	56
Figura 19. Selección del mejor fluido $Na_2H_2EDTA$ , DTPA y BARIEX-H, 24 hr. ....	57
Figura 20. Diagrama de Pareto.....	59
Figura 21. Diagrama de Pareto.....	61
Figura 22 Diagrama de Pareto.....	64

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Pruebas preliminares en el Rocking y pruebas Botellas para evaluar el efecto de la presión.....	72
Anexo B. Hoja de seguridad de los tratamientos químicos. ....	73
Anexo C. Tablas y graficas de resultados para EDTA a T=200°F .....	74
Anexo D. Tablas y graficas de resultados para DTPA a T=200°F .....	76
Anexo E. Tablas y graficas de resultados para BARIEX-H a T=200°F .....	78
Anexo F. Tablas y graficas de resultados para EDTA a T=150°F .....	80
Anexo G. Tablas y graficas de resultados para DTPA a T=150°F .....	82
Anexo H. Tablas y graficas de resultados para BARIEX-H a T=150°F .....	84
Anexo I. Tablas y graficas de resultados para EDTA a T=100°F .....	86
Anexo J. Tablas y graficas de resultados para DTPA a T=100°F .....	88
Anexo K. Tablas y graficas de resultados para BARIEX-H a T=100°F .....	90

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA REMOCIÓN QUÍMICA DEL DAÑO A LA FORMACIÓN CAUSADO POR DEPOSITOS DE SULTADO DE BARIO.

**AUTORES:** DEYVID CASTRO SERNA

WESHLEY GUERRERO BARBOSA

**PALABRAS CLAVES:** Sulfato de Bario ( $\text{BaSO}_4$ ), Capacidad de disolución de agentes quelantes, Remoción química.

Las escamas de sulfato de bario son unas de las incrustaciones más complejas de manejar que se presentan en los campos petroleros, estas suelen presentarse en las perforaciones de pozos, equipos de levantamiento de superficie y en líneas de producción, creando una disminución en la tasa de producción dando como resultado perdidas millonarias en la industria de los hidrocarburos.

Por esta razón, el propósito final de este proyecto investigativo es poder evaluar experimentalmente la remoción química del daño a la formación por depósitos de Sulfato de Bario, utilizando productos químicos tales como  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , DTPA, BARIEX-H<sup>1</sup> a diferentes parámetros de concentración, temperatura y tiempos de remojo. Para el alcance de este propósito se requiere conocer las propiedades a las cuales el sulfato de bario se solubiliza, además preparar los tratamientos químicos y realización de pruebas preliminares que conduzcan a una metodología efectiva. Estas se realizaron en los laboratorios de daño a la formación y análisis petrofísicos ubicados en el Parque Tecnológico Guatiguará. Con los resultados de las pruebas obtenidas se elaborará un libro donde se contenga la información detallada del proceso y de los resultados de las pruebas de disolución para la remoción exitosa de la escama de sulfato de bario, así como el análisis de los resultados obtenidos y recomendaciones propias para el procedimiento.

---

<sup>1</sup> Putnis, Andrew. JUNTA, Jodi. Dissolution of barite by a chelating ligand: An atomic force microscopy study. Elsevier Science Ltd. [online] 1995. Vol. 59, N° 22. [Recuperado: 06 Marzo 2016] Disponible en : Elsevier Science, vía Universidad Industrial de Santander: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001670379500324X>

## ABSTRACT

**TITLE:** EXPERIMENTAL EVALUATION OF DAMAGE FORMATION CHEMICAL REMOVAL BY BARIUM SULFATE DEPOSITS.

**AUTHORS:** DEYVID CASTRO SERNA

WESHLEY GUERRERO BARBOSA

**KEYWORDS:** Barium Sulfate ( $\text{BaSO}_4$ ), Capacity of Dissolution of Chelating Agents, chemical removal.

Barium sulfate scales are one the most complex inlaid handle presented in the oilfields, these usually occur in well drilling, lifting equipment surface and production lines, creating a decrease in the production rate, resulting in losses of millions of dollars in oil industry.

For this reason, it is developed this research project in which experimentally evaluation of damage formation chemical removal cause by Barium Sulfate deposits, used chemicals such as  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , DTPA, BARIEX-H<sup>1</sup> to different parameters of concentration, temperature and soaking times. For the scope of this aim it is necessary to know the properties to which the Barium Sulfate is solubilized also preparing chemical treatments and conducting preliminary tests leading to an effective methodology.

These were carried out in the laboratories of Formation Damage and Petrophysical Analysis of Guatiguará located in the Technology Park. The results were analyzed and a correlation was developed for each chemical treatment, which allows to predict the dissolution behavior of the Barium Sulphate scale.

## INTRODUCCIÓN

Las escamas son una depositación secundaria de compuestos químicos inorgánicos principalmente, causado por presencia de flujo de fluidos en un sistema<sup>2</sup>. Antes que un pozo sea perforado y completado los fluidos en la formación están en equilibrio con sus alrededores, cuando el pozo es perforado o implementa un método de inyección de agua, el equilibrio termodinámico y químico es perturbado y los sólidos comienzan a precipitarse<sup>3</sup>. Una escama de interés para la producción de petróleo y el gas es la de sulfato de bario ( $BaSO_4$ ), estas pueden presentarse en equipos de levantamiento artificial, líneas de producción y en la cara de la formación del pozo con lo cual la porosidad y la permeabilidad de la formación se ven reducidas, provocando una disminución en la rentabilidad de un proyecto petrolífero y acarreando costos a la industria de miles de millones de dólares por estimulación de pozos. Actualmente, un cinco por ciento (5%) de la producción de los campos petrolíferos del grupo empresarial Ecopetrol S.A está comprometida por depósitos de sulfato de bario. Por tal motivo, se desarrolla una metodología experimental a nivel de laboratorio para remover esta químicamente, para el alcance de este objetivo el presente trabaja se en divide tres (3) capítulos.

En el primer capítulo se incluyen las generalidades del daño a la formación, donde se explican los factores fisicoquímicos y otros que causan el daño a la formación. También contiene las generalidades de la precipitación de escamas inorgánicas,

---

<sup>2</sup> VETTER, O. J. Oilfield scale – Can We Handle It?. *Journal of Petroleum Engineers*. [online] 1976 Diciembre. Vol. 28, N° 12. SPE-5879- PA. [Recuperado: 3 Abril 2016] Disponible en : OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/journal-paper/SPE-5879-PA?id=journal-paper%2FSPE-5879-PA>

<sup>3</sup> FRENIER, Wayne. W. Novel Scale Removers Are Developed for Dissolving Alkaline Earth Deposits. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 13-16. [online] 2001 February. SPE-65027-MS. [Recuperado: 5 Marzo 2016] Disponible en: OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-65027-S?id=conference-paper%2FSPE-65027-MS>

donde se detalla el fenómeno de la formación de incrustaciones. Además, se estudia todo lo referente al sulfato de bario, sus mecanismos para la depositación, los factores que controlan la precipitación y se estudia la tendencia del agua de formación que posiblemente causa la precipitación de la escama sulfato de bario. Luego, se considera la estimulación de pozos que logra la eliminación de las incrustaciones de sulfato de bario por medio de ácidos orgánicos quelantes, tales como el  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , DTPA y BARIEX-H; a cada uno de estos tratamientos químicos se les investigan sus propiedades físicas y químicas para comprender como realizan el proceso de disolución y por ultimo analizan cada uno de los parámetros que afectan la capacidad disolución del sulfato de bario.

En cuanto al capítulo dos, se establece una metodología experimental que consiste en la selección de la muestra donde se indica su origen y su preparación para realización de las pruebas. Igualmente, se elaboran cada tratamiento químico a las condiciones requeridas. Además, se proporciona un diseño experimental por el simulador Statgraphics, factorial multinivel de  $3^2$  donde los parámetros elegidos son la concentración y temperatura en función de los tiempos de remojo y la variable de respuesta es la capacidad de disolución, donde se generan nueve pruebas para cada tratamiento químico y finalmente se procede a la realización las pruebas por medio de la interacción mineral –fluido.

Por otro lado, en el capítulo tres al realizar las pruebas, se analizan cada uno de los resultados obtenidos por medio de gráficas y tablas para establecer el comportamiento de disolución del sulfato de bario a cada concentración y temperatura evaluadas en función de los tiempos de remojo. Finalmente, se elabora un libro que contenga la metodología experimental para remover la escama de sulfato de bario en campos petrolíferos.

## 1. GENERALIDADES DE DAÑO A LA FORMACIÓN

El daño a la formación es una terminología genérica que se refiere a la alteración de la permeabilidad de las formaciones de petróleo por varios procesos adversos<sup>4</sup>. Daño de la formación es un problema operativo y económico indeseable que puede ocurrir durante las diversas fases de la recuperación de petróleo y gas desde los depósitos del subsuelo, incluyendo la producción, perforación, la fracturación hidráulica, y las operaciones de workover. Evaluar, controlar y remediar el daño a la formación son algunas de las cuestiones más importantes que deben resolverse para la explotación eficiente de los yacimientos de hidrocarburos.

El daño de la formación es causada por factores fisicoquímicos, químicos, biológicos, hidrodinámicos y las interacciones térmicas de la formación porosa, el tipo y morfología de los minerales presentes y la composición de los fluidos<sup>5</sup>. Indicadores de daño de formación incluyen el deterioro de la permeabilidad, daño skin y la disminución del desempeño del pozo.

Las partículas minerales se disuelven y forman iones en el agua que reaccionan para formar un precipitado, el daño es observado por una caída de presión (Figura 1) en la vida productiva del pozo, como sigue descrita por la ecuación de flujo radial en estado estable:

$$\Delta P_{skin} = 141.2 \frac{qB\mu}{kh} * S \quad \text{( Ecuación 1)}$$

---

<sup>4</sup> CIVAN, F. Reservoir Formation Damage. Segunda Edición. [online] Houston, TX: Gulf Publishing Company, 2007. [citado; 9 Enero 2016]. Disponible en internet: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780750677387>

<sup>5</sup> AHMED Tarek, and MCKINNE Paul D. Advanced Reservoir Engineering. Elsevier Science. [online] Amsterdam, 1996. [citado; 12 Enero 2016]. Disponible en internet: <https://www.elsevier.com/books/advanced-reservoir-engineering/ahmed-phd-pe/978-0-7506-7733-2>

Donde el daño  $S$ , está en términos de las propiedades de la zona de permeabilidad alterada, siendo:

$q$  = Tasa de producción  $\left(\frac{STB}{d}\right)$

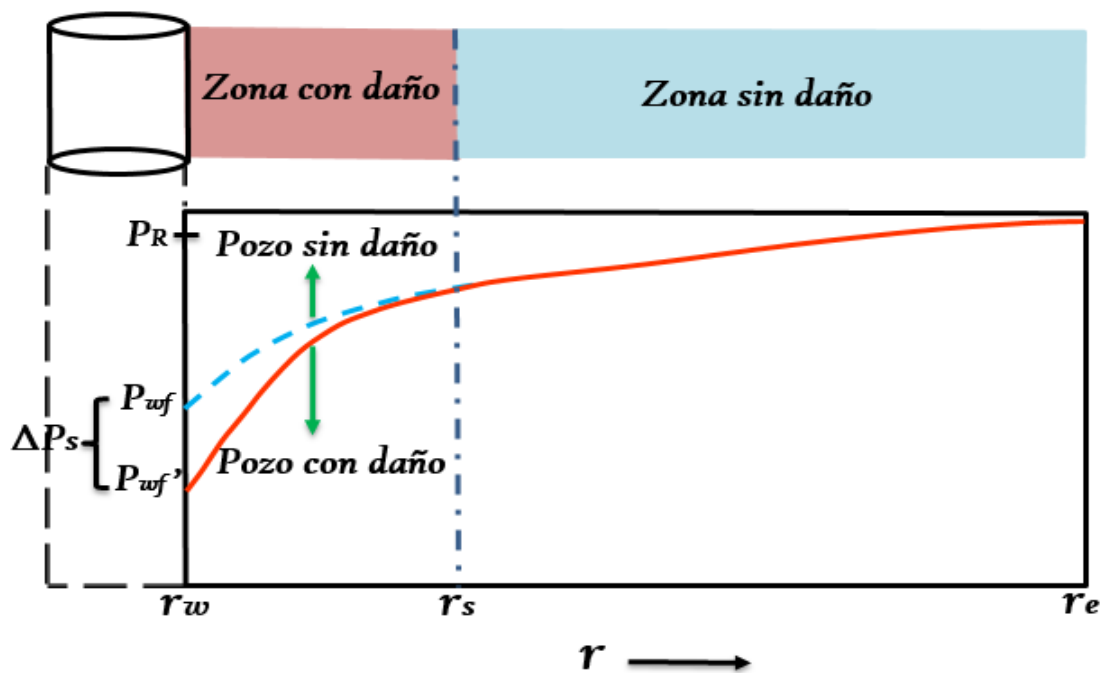
$k$  = Permeabilidad ( $mD$ )

$\mu$  = Viscosidad ( $cP$ )

$B$  = Factor Volumétrico de formación  $\left(\frac{RB}{STB}\right)$

$h$  = Espesor ( $ft$ )

**Figura 1.** Comportamiento de la presión en la zona dañada.



**Fuente:** Modificado de GOLAN M., "Well Performance", Prentice Hall, EnglewoodCliffs, Segunda Edición. 1991. Pagina 127.

El factor Skin es un parámetro que nos indica la severidad del daño que presenta la formación, con base en esto se tienen varios valores posibles de daño a la formación y condiciones del pozo (Tabla 1).

**Tabla 1** Valores de daño a la formación.

VALORES DE S	CONDICIONES DEL POZO
> 10	Altamente dañado
0 < S < 10	Dañado
0	Sin daño
-3 < S < -1	Acidificado
-4 < S < -2	Fracturado
< -5	Fractura masiva

**Fuente:** Curso Depósitos Orgánicos Prevención y control M.sc. Luis Felipe Carrillo M.

Este puede tener diversos valores, que pueden llegar a ser muy grandes<sup>6</sup>, y se determina mediante ensayos para cada pozo y puede ser calculado por la siguiente ecuación:

$$S = \left( \frac{k}{k_{skin}} - 1 \right) \ln \left( \frac{r_{skin}}{r_w} \right) \quad \text{( Ecuación 2)}$$

La ecuación 2 ayuda a comprender mejor el significado físico del factor skin. Sólo hay tres resultados posibles en la evaluación del factor skin “S”:

- **S>0: Pozo dañado;** existen restricciones adicionales del flujo hacia el pozo.
- **S=0: Pozo sin daño;** no existen restricciones de flujo hacia el pozo.
- **S<0: Pozo estimulado;** el pozo estará produciendo más de lo esperado debido a que se le ha realizado una estimulación.

Los eventos que causan daño, pueden clasificarse en cuatro grupos de acuerdo al efecto que producen:

---

<sup>6</sup> LEE, J., ROLLINS, J. y SPIVEY, J. Pressure Transient Testing. Segunda Edición, Society on Petroleum Engineers Inc. Richardson, Texas. 2003.

- **Daño a la permeabilidad absoluta:** En este tipo de daño, las partículas ocupan parcial o totalmente el espacio poroso de la formación, ya sea por: presencia de finos y arcillas de la propia formación, sólidos de los fluidos de perforación o de completamiento e incrustaciones de depósitos orgánicos (asfáltenos, parafinas).
- **Cambios en la permeabilidad relativa:** generada por cambios en la mojabilidad al aceite en una formación mojada por agua, cambios en la saturación de fluidos y/o por tratamientos previos.
- **Alteración de la viscosidad:** el aumento de la viscosidad, dificulta el transporte de fluidos. Obedece a la formación de emulsiones y/o adición de polímeros.
- **Depósitos complejos de inorgánicos:** presencia de incrustaciones como las de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), entre otras.

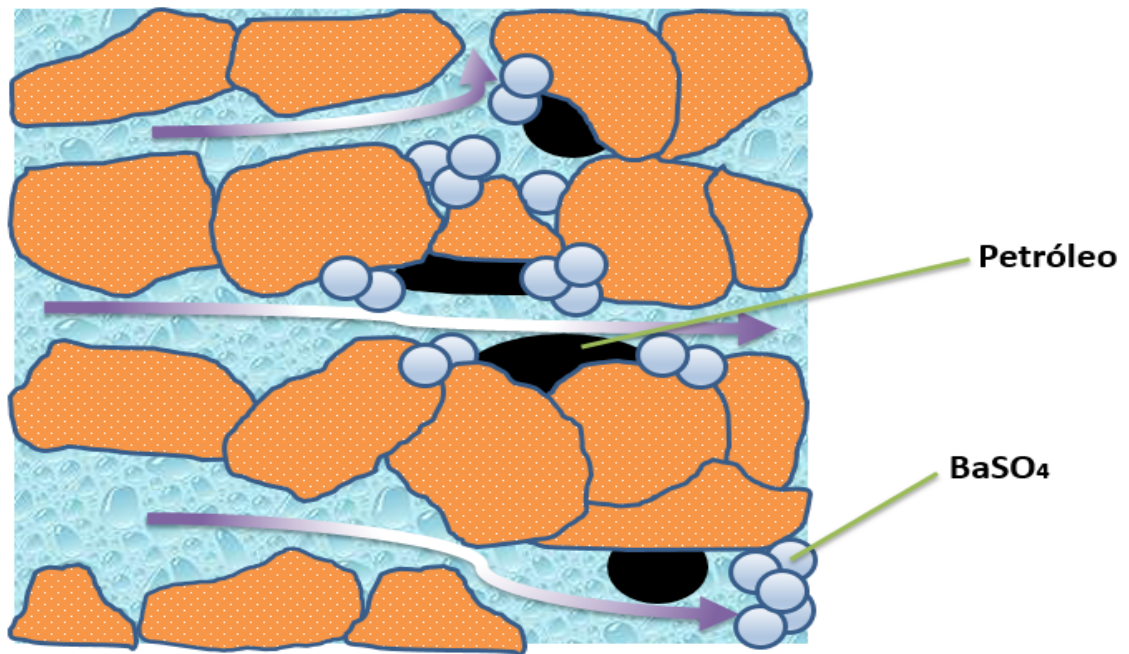
## 1.1 GENERALIDADES DE LA PRECIPITACIÓN DE ESCAMAS INORGÁNICAS

El fenómeno de la formación de incrustaciones ha sido experimentado por generaciones cada vez que se ha utilizado agua. Se formó en los acueductos romanos, canales, y también se encuentra en la actualidad en las más modernas operaciones de producción de petróleo. Las escamas más comunes que se encuentran en esta industria son el carbonato de calcio, sulfato de calcio, bario y estroncio.

Los depósitos orgánicos e inorgánicos se pueden producir en diferentes partes del sistema de petróleo, incluyendo el yacimiento, perforaciones de pozos, equipo de levantamiento artificial, y líneas de producción. Las escamas son depósitos inorgánicos que se forman cuando la saturación del agua producida se ve afectada por cambios en las condiciones de temperatura y presión, creando una reducción significativa en las tasas de producción de petróleo o incluso taponamiento de todo el sistema de producción.

En la Figura 2 se esquematiza la restricción por acumulación de cristales a nivel de poros en la matriz. Estos se ubican alrededor de los granos en los espacios porosos, reduciendo el área de transporte de fluidos y haciendo tortuoso su camino hasta superficie. En las tuberías forman una capa espesa sobre las paredes, que disminuye el diámetro de la misma, impidiendo el paso del caudal.

**Figura 2.** Escamas restringiendo el flujo en la formación.



Fuente: Modificado de CRABTREE Mike. "Fighting Scale", Oilfield Review Autumn, 1999

Generalmente para que un compuesto sufra un proceso de cristalización es necesaria la intervención de los siguientes factores:

### 1.1.1 Supersaturación

Es la causa principal de la formación de incrustaciones y se produce cuando una solución contiene materiales disueltos que están en concentraciones más altas que

su concentración de equilibrio<sup>7</sup>. Las soluciones pueden ser sobresaturadas por cambios en las condiciones, tales como temperatura, presión y pH.

### **1.1.2 Nucleación**

Es la formación inicial de un precipitado y es comúnmente causada por la presencia de un material cristalino exterior de los sitios, por ejemplo paredes de las tuberías, recipientes, soldaduras o formación de roca de fondo de pozo. La creación de núcleos (partículas finas sobre la cual puede llevarse a cabo la formación espontánea) a base de iones de precipitado, es un proceso que demanda energía ya que crea una estructura ordenada. A razón de este requerimiento de energía es imprescindible que las soluciones estén sobresaturadas, o que mantengan concentraciones superiores a las que pronostica el equilibrio del precipitado.

### **1.1.3 Crecimiento del cristal**

Los cristales se forman por los depósitos de los iones constituyentes del precipitado sobre los núcleos. Ocurren adsorciones de iones en la superficie del cristal debido a diversos procesos de deshidratación y difusión. El crecimiento de los núcleos se forma dando partículas mayores y se realiza principalmente por difusión de la sustancia hacia la superficie, seguida de su depositación. Los iones empiezan a posicionarse adquiriendo una estructura específica.

### **1.1.4 Aglomeración**

Los cristales se agrupan cuando están en contacto estable por medio electrostático o interacciones Van der Waals<sup>8</sup>. El sólido inicial formado por precipitación puede no

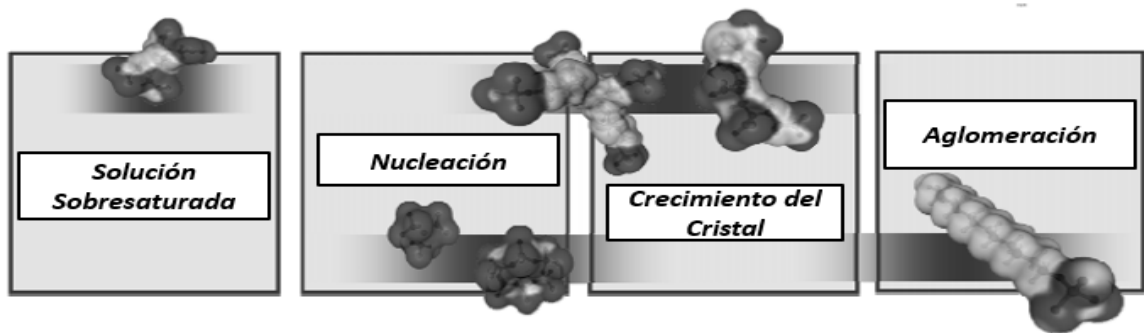
---

<sup>7</sup> Clemmit, A.F., Ballance, D.C., and Hunton, A.G. The Dissolution of Scales in Oilfield Systems. [online] 1985 september. Paper SPE 14010 [Recuperado: 3 Abril 2016] Disponible en : OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-14010-MS>.

<sup>8</sup> Fuerzas de Van der Waals: son fuerzas débiles de atracción existentes entre las moléculas. Existen fuerzas de dispersión que son las más débiles y ocurre entre moléculas no polares y otro tipo son atracciones dipolo-dipolo que ocurre entre los polos opuestos de moléculas polares.

ser el más estable para las condiciones de reacción. Si este es el caso, entonces a lo largo de un periodo la estructura cristalina del precipitado puede cambiar a la de la fase estable. Este cambio puede estar acompañado por precipitación adicional y en consecuencia, por una reducción en la concentración de la solución porque la fase más estable casi siempre tiene una solubilidad inferior a la de la fase inicialmente formada. El tamaño del cristal aumenta en el precipitado debido a que la solución todavía está sobresaturada con respecto a ellas, y de esta manera se da la maduración. Figura3.

**Figura 3.** Factores necesarios para la depositación de escamas.



**Fuente:** Modificado. GLOEDE Matthias, "A New Theoretical Approach to the Calcium Carbonate Crystallization Process out Aquatic Solution and the Effect of Impurities on it. NACE International. 2007.

## 1.2 TIPOS DE ESCAMAS INORGÁNICAS

Existen múltiples tipos de escamas inorgánicas presentes en las formaciones productoras, las cuales presentan a su vez diferentes variables que inducen su precipitación, en la Tabla 2 son mostrados los tipos de escamas juntos con los factores más importantes a la hora de su precipitación.

**Tabla 2** Tipos de escamas inorgánicas.

Nombre químico	Formula	Mineral
<b>Depósitos solubles en agua</b>		
Cloruro de Sodio	NaCl	Halita
<b>Depósitos solubles en ácido</b>		
Carbonato de calcio	CaCO <sub>3</sub>	Calcita
Carbonato de hierro	FeCO <sub>3</sub>	Siderita
Sulfuro de hierro	FeS	Trolita
Óxido de hierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
Óxido de hierro	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita
Hidróxido de magnesio	Mg(OH) <sub>2</sub>	Brucita
<b>Depósitos insolubles en ácido</b>		
Sulfato de calcio	CaSO <sub>4</sub>	Anhidrita
Sulfato de calcio hidratado	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Yeso
Sulfato de bario	BaSO <sub>4</sub>	Barita
Sulfato de estroncio	SrSO <sub>4</sub>	Celestita
Sulfato de bario-estroncio	BaSr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-

Fuente: M.Sc. Luis Felipe Carrillo M. Material curso daño a la formación. 2013

### 1.2.1 Sulfato de Bario (BaSO<sub>4</sub>)<sup>9</sup>

Los sulfatos son subdivididos en anhidros, hidratados y los que contienen halógenos. En los sulfatos anhidros se encuentran:

- Barita, BaSO<sub>4</sub>
- Celestina, SrSO<sub>4</sub>
- Anglesita, PbSO<sub>4</sub>
- Anhidrita, CaSO<sub>4</sub>

#### **Barita, BaSO<sub>4</sub>**

La escama de sulfato es la más difícil de remover por su extremadamente baja solubilidad (2,3 mg/ L a 25°C) en agua.

<sup>9</sup> NESSE, William. D. Introduction to Optical Mineralogy. Third edition. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2004.705p.

### ▪ Composición y su estructura

La estructura de barita consiste de tetraedros de  $\text{SO}_4^{2-}$  que son depositados a través de cationes de  $\text{Ba}^{2+}$ , formando el sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), con frecuencia es asociado con fluorita, calcita, siderita, dolomita, cuarzo y celestina.

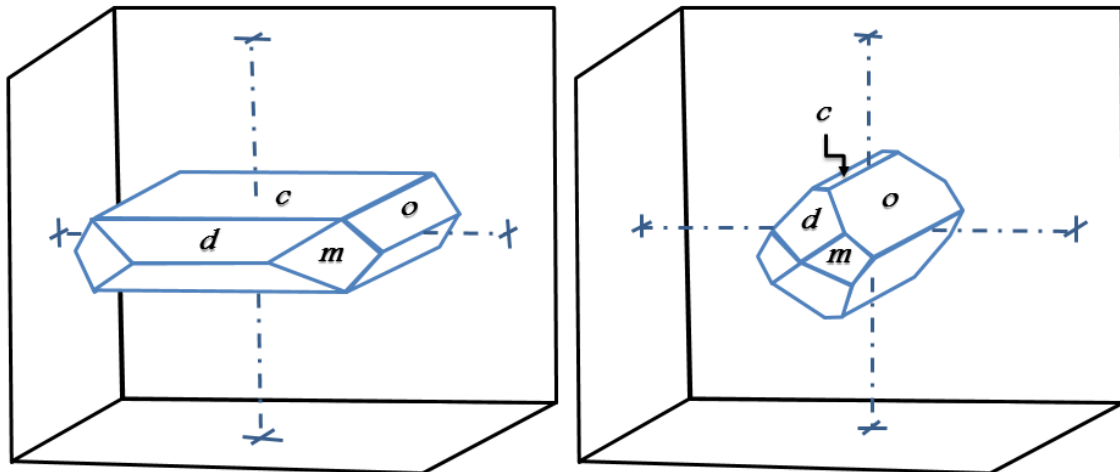
### ▪ Propiedades físicas

El mineral ( $\text{BaSO}_4$ ) puede poseer varios colores como los son: blanco, amarillo, marón, gris o verdoso, estas tonalidades van a depender del grado de impurezas y de otra clase de incrustaciones presentes el mineral.

### ▪ Forma cristalina

Los cristales son típicamente tabulares, prismáticos y elongados, su forma dependerá de la zona donde se dé la formación, como por ejemplo las tuberías donde adquieren una forma tubular. Figura4.

**Figura 4** .Cristales de barita. Formas: pinacoide y prismas rómbicos



**Fuente:** WILLIAM D. Introduction to Optical Mineralogy. Third edition, W. H. Freeman and Company; p. 427.

## ▪ Existencia

La barita es comúnmente encontrada como mineral en depósitos de sulfuros hidrotermal y también es encontrado en vetas, masas aisladas de forma irregular en caliza, dolomita, shale u otras rocas sedimentarias.

### 1.3 MECANISMOS PARA LA DEPOSITACIÓN DE LAS ESCAMAS

Se describen los mecanismos causales de la aparición de incrustaciones de sulfato de bario que ocurre normalmente en la producción de hidrocarburos<sup>10</sup>.

#### 1.3.1 Mezclas de aguas incompatibles

La formación de la escama de  $BaSO_4$  es el resultado de la mezcla de dos aguas o más aguas incompatibles. La mezcla de aguas incompatibles dentro de una formación es casi inexistente, y la mezcla de aguas incompatibles nativas de diferentes formaciones dentro del mismo pozo o campo es extremadamente rara. Sin embargo, aguas incompatibles de diferentes fuentes son mezclados por el personal en el campo. El agua de mar rica en iones  $SO_4^{-2}$  es usada frecuentemente durante workover o por inyección en formaciones que contienen una cantidad apreciable de iones  $Ba^{2+}$ , particularmente en locaciones costa afuera.

#### 1.3.2 Auto-sedimentación

El fluido de un yacimiento experimenta disminución de temperatura y presión durante la producción, modificando la composición del fluido de modo que se supere el límite de solubilidad de un mineral, causando su precipitación en forma de  $BaSO_4$ .

---

<sup>10</sup> CRABTREE, Mike.; et al. La lucha contra las incrustaciones-Remoción y prevención. Oilfield Review, [online] 1999. [Recuperado: 5 enero 2016]. Disponible en Internet: [https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/spanish99/aut99/p30\\_49.pdf](https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish99/aut99/p30_49.pdf)

## **1.4 FACTORES QUE CONTROLAN LA PRECIPITACION DE ESCAMAS DESULFATO DE BARIO.**

La limitación de cantidad de soluto que se puede disolver en un disolvente bajo un conjunto dado de condiciones físicas se define como la solubilidad. El cambio en las condiciones físicas resulta en la precipitación y aumento de la concentración de los resultados de soluto en la precipitación<sup>11</sup>. El proceso de disolución y precipitación se producen simultáneamente y una solución existe en equilibrio dinámico. La precipitación del Bario (Ba) que podrían resultar en la ampliación de la escama se da sobre todo si:

- a.** Las condiciones físicas o composición de los cambios de agua dando lugar a disminución de la solubilidad.
- b.** La presencia de iones que pueden formar los compuestos de solubilidad limitada.

Una solución cuya concentración es mayor que una solución saturada se considera como sobresaturada y su estabilidad dependen de las condiciones físicas. La sobresaturación, la temperatura, la presión, la fuerza iónica y el pH son los factores que afectan la precipitación de la escama, su depositación y el pH (Merdhah 2007) se explican brevemente a continuación.

### **1.4.2 La sobresaturación**

Es uno de los factores más importantes detrás de la precipitación mineral. El índice de escama se define como el grado de sobresaturación y se basa en la solubilidad de los sulfato de bario, la sobresaturación de ellos se puede predecir para cualquier sistema dado de agua.

---

<sup>11</sup> Cenk, T.; et al. Stochastic Analysis of Inorganic Scale Buildup in Seawater Injection of Waterflooding Operations. Journal of Petroleum Engineers. [online] 2016 February. SPE-178965-MS. [Recuperado: 3 Abril 2016] Disponible en : OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-178965-MS?id=conference-paper%2FSPE-178965-MS>

### **1.4.3 Temperatura**

La solubilidad del BaSO<sub>4</sub> incrementa a una máxima relación temperatura-solubilidad, a temperaturas más altas y baja concentración de NaCl. La solubilidad del BaSO<sub>4</sub> se duplica cuando la temperatura oscila entre 25 y 100°C, pero disminuye en la misma proporción cuando la temperatura se acerca a los 200°C<sup>3</sup>

### **1.4.4 Presión**

Con el aumento en la presión el sulfato de calcio, bario y estroncio se vuelve más soluble, la ampliación podría ocurrir alrededor del pozo donde la presión es relativamente baja.

### **1.4.5 Efecto de la fuerza iónica y pH**

La presencia y concentración de otros iones en solución impactan fuertemente la solubilidad del precipitado. Se ha observado que con una fuerza iónica de NaCl la solubilidad de BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub> y CaSO<sub>4</sub> aumenta y CaSO<sub>4</sub> es relativamente más soluble, en comparación con los sulfatos de Sr y Ba.

## **1.5 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DEL AGUA DE FORMACIÓN**

La perturbación del equilibrio del agua de formación posiblemente causa la precipitación de escamas inorgánicas, especialmente en reacción con sulfatos introducidos dentro la formación a través de la invasión de fluidos de perforación o inyección de agua de mar<sup>12</sup>. Por tal motivo es importante el análisis del agua para predecir la tendencia incrustante del agua de formación, para así evitar precipitaciones de escamas inorgánicas.

---

<sup>12</sup> ABDON, Medhat,; et al. Finding Value in Formation Water: OilField Review,[online] 2011. [Recuperado: 6 Agosto 2016] Disponible en internet: [https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/spanish99/aut99/p30\\_49.pdf](https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish99/aut99/p30_49.pdf)

### 1.5.1 Composición del agua de formación

El agua que permanece atrapada en poros como los sedimentos compactados y unidos se llama agua connata; el agua en el yacimiento con en el tiempo es penetrada por una broca es llamada agua de formación.

El agua intersticial es una salmuera altamente salina, estas contienen componentes iónicos, incluyendo cationes tales como sodio [Na<sup>+</sup>], magnesio [Mg<sup>2+</sup>], calcio [Ca<sup>2+</sup>], potasio [K<sup>+</sup>], manganeso [Mn<sup>2+</sup>], estroncio [Sr<sup>2+</sup>], bario [Ba<sup>2+</sup>] y hierro [Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>]; aniones tales como cloruro [Cl<sup>-</sup>], sulfato [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], bicarbonato [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>], carbonato [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], hidróxido [OH<sup>-</sup>], borato [BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>], bromo [Br<sup>-</sup>] y fosfato [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] y ácidos no volátiles débiles. Al perturbar el equilibrio del agua de formación, algunos minerales reaccionan, por ejemplo el mineral barita [BaSO<sub>4</sub>] tiene alta resistencia a la disolución y permanece como grano en la matriz. Si el agua está saturada con iones de la roca, minerales pueden precipitar y formar nuevos granos. Factores que perturban el equilibrio del agua de formación son pH, concentración de iones, cambios en la temperatura, presión, el influjo de agua de otras fuentes, tales como agua meteórica, acuíferos, inyección de agua, son causas que las propiedades del agua cambien<sup>6</sup>

### 1.5.2 Predicción de la formación de escamas

El manejo efectivo de escamas es importante sobre la viabilidad de la producción, especialmente en los campos marginales. Por esta razón es importante predecir la formación de las incrustaciones, para esto se han desarrollado métodos tales como<sup>13</sup>:

- Índice de saturación de Langelier
- Método de Stiff y Davis

---

<sup>13</sup> MARTINEZ, Raúl. ACHURY, Diana. Modelamiento de la depositación de escamas de carbonato de calcio en el wellbore. Trabajo de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad Físico Química. 2013. 80 p.

- Método de Oddo Tomson

## 1.6 ESTIMULACIÓN DE POZOS

El objetivo fundamental de los tratamientos de estimulación que utilizan ácidos es mejorar la rentabilidad de los pozos de petróleo y gas mediante la mejora de su productividad, esto se puede lograr mediante la eliminación de las incrustaciones, generando una disminución del factor skin (S).

Las técnicas de estimulación utilizan ácidos que puede ser divididas en<sup>8</sup>:

- Ácidos de lavados
- Acidificación matricial
- Tratamientos de fractura

### 1.6.1 Acidificación matricial

Es un proceso de remoción del daño donde el ácido es inyectado dentro de la estructura de la matriz de la roca de formación a una presión inferior a la presión de fractura. El propósito principal es eliminar el daño alrededor del pozo y restaurar la permeabilidad natural<sup>14</sup>. Esta estimulación puede ser aplicada a escamas de sulfato de bario (BaSO<sub>4</sub>) utilizando ácidos orgánicos quelantes, por otra parte no se utilizan ácidos inorgánicos, ya que este no es soluble en estos tipos de ácidos.

### 1.6.2 Ácidos orgánicos

Estos ácidos han sido usados en la estimulación de pozos por su baja corrosividad y baja reacción con la roca. Sin embargo ellos tienen las siguientes limitaciones: (1) no pueden ser usadas altas concentraciones del ácido, esto es por el límite de

---

<sup>14</sup> MILLIGAN, Mike. Well Stimulation Using Acids. Journal of Canadian Petroleum Technology. [ONLINE] 1994 Enero. Vol. 33, N° 01. PETSOC-94-01-01. [Recuperado: 6 Abril 2016] Disponible en : OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/journal-paper/PETSOC-94-01-01?id=journal-paper%2FPETSOC-94-01-01>

solubilidad de sus sales de calcio. Por otra parte el ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido Dietilentriaminopentaacético (DTPA) son particularmente usados a concentraciones menores a 0,5 M, (2) ácidos orgánicos tiene baja constante de disociación. Ellos normalmente no reaccionan con su total capacidad ácida porque liberan el CO<sub>2</sub> de la disolución del carbonato, (3) el grado de generación del ión hidrogeno decrece con un incremento en la temperatura (4) y los costos de los ácidos orgánicos es significativamente más alto comparado con la disolución de otras escamas inorgánicas<sup>15</sup>.

### **1.6.3 Ácidos orgánicos quelantes para la disolución de escama sulfato de bario (BaSO<sub>4</sub>).**

Una estrategia para resolver los problemas de escamas de barita son los agentes complejantes se aplican para disolver precipitados de barita<sup>1</sup>. Son sustancia cuya principal característica es que adicionalmente de cumplir la función de ácido (disolución) para retomar o mejorar la producción que se pierde mediante el daño a la formación por escamas inorgánicas, posee una segunda función como agente quelante (secuestre de iones ), estos forman complejos fuertes con los iones metálicos en solución y se sabe que favorecen la disolución de los compuestos inorgánicos por unión con iones metálicos sobre la superficie del cristal y debilitamiento de los enlaces catión-anión en la estructura del mineral barita, adicionalmente son virtualmente no dissociables. Aunque estos tienen la desventaja de que son necesarias grandes cantidades de quelantes por cada catión disuelto, una molécula de quelato es consumida<sup>10</sup> . Estas son sales de EDTA como por ejemplo Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA, y sales de DTPA.

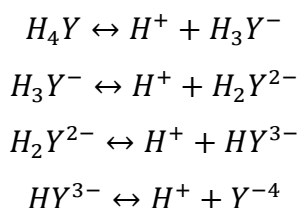
---

<sup>15</sup> Chang, F.F., Nasr, H.A. Matrix Acidizing of Carbonate Reservoirs Using Organic Acids and Mixture of HCl and Organic Acids. SPE-116601-MS [online] 2008. [Recuperado: 06 Marzo 2016] Disponible en: OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-116601-MS?id=conference-paper%2FSPE-116601-MS>

#### 1.6.4 Química de quelación<sup>16</sup>

En solución acuosa un ión metálico ( $M^{++}$ ) tiene un número específico de sitios de coordinación a través de los cuales puede entrar en las reacciones químicas. Los agentes quelantes ( $Y^{-4}$ ) tienen suficientes sitios de enlaces con el correcto espaciamiento para ocupar todos los sitios de coordinación metal-ion. El resultado del componente metal/quelato tiene una razón estequiométrica de un átomo metal a una molécula de agente quelante.

En el componente metal/quelato, el enlace entre el ion metal y el agente quelante reduce la reactividad del ion metal hacia otras especies. La tendencia iones de  $Ba^{2+}$  de reaccionar con los iones de  $SO_4^{2-}$  con la finalidad de formar escamas de sulfato de bario ( $BaSO_4$ ), puede ser reducido por la quelación del ión metálico con un componente orgánico apropiado. Poli-aminoácidos carboxílicos son agentes quelantes con fuerte afinidad de unión con el  $Ba^{2+}$ , estos poli-funcionales ácidos débiles se someten a la pérdida progresiva de protones para llegar su estado completamente ionizado:



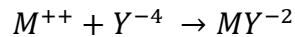
Esta desprotonización progresiva para alcanzar su máxima ionización se obtiene a pH altos. Si en la solución estos tiene un pH ácido no quelaran los iones  $Ba^{2+}$ , esto es porque el agente complejante tal como EDTA y DTPA tienen mayor afinidad por los iones  $H^+$  en solución que por los iones metálicos alcalinotérreos ( $Ba^{2+}$ ). Pero en

---

<sup>16</sup> Shaughnessy, C.M. EDTA Removes Formation Damage at Prudhoe Bay. Journal of Petroleum Technology. [online] 1995 Octubre. Vol. 35, N° 10. [Recuperado: 10 Marzo 2016] Disponible en: <https://www.onepetro.org/download/journal-paper/SPE-11188-PA?id=journal-paper%2FSPE-11188-PA>

condiciones alcalinas entre pH 11-12, el quelante está totalmente desprotonado y por lo tanto desarrollaría mayor afinidad por los iones metálicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ). Es por esto totalmente claro que el pH tiene un rol en determinar la eficiencia de la tasa de disolución y sobre todo en rendimiento del disolvente<sup>17</sup>.

Para que se de la quelación se debe favorecer el siguiente equilibrio.



Y cuya constante de formación (Kf o Keff) está dada por:

$$K_{eff} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{++}][Y^{-4}]} \quad \text{( Ecuación 3)}$$

Donde  $[MY^{2-}]$  es la concentración del metal quelado,  $M^{++}$  la concentración del metal no quelado,  $[Y^{-4}]$  la concentración total de agente quelante libre, independientemente de su estado de ionización.

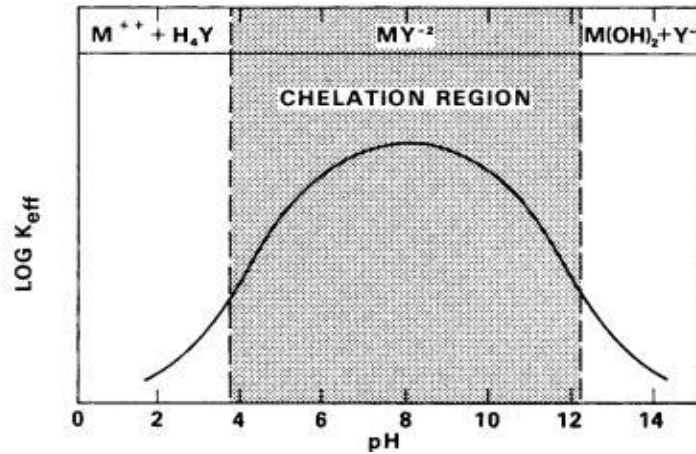
Para el DTPA a pH alto (pH=12), la molécula se encuentra totalmente desprotonizada y al formarse el complejo Ba:DTPA<sup>-3</sup> tiene una constante de estabilidad  $K_{eff} = -8,8$  mientras que a pH bajos (pH=7) el DTPA se encuentra parcialmente desprotonizado formando un complejo Ba:DTPA<sup>-</sup> con  $K_{eff} = -3,5$  (Perrín, 1979).

El valor de  $K_{eff}$  indica la afinidad entre el metal y el agente quelante y es proporcional a la relación del ion metal quelado y no quelado. Existe una gran dependencia entre el agente quelante y el pH. El agente quelante existe en forma acida a pH bajos y no enlaza efectivamente con los iones metálicos. Por encima de los rangos medios de pH este se ioniza completamente y se alcanza un valor máximo para  $K_{eff}$ . El esquema de la Figura 5 muestra la dependencia típica de la constante de formación respecto al pH.

---

<sup>17</sup> Myles Martin, JORDAN. OLADEJI , Emmanuel. New Insights on the Impact of Surface Area to Fluid Volume as it Relates to Sulphate Dissolver Performance. SPE International Conference on Oilfield Scale. [online] 2012. SPE-153098-MS . [Recuperado: Agosto 2016] Disponible en: OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-153098-MS?id=conference-paper%2FSPE-153098-MS>

**Figura 5.** Quelación de los iones metálicos depende del pH.



Fuente: SHAUGHNESSY, C.M. EDTA Remove Formation Damage at Pruedhoe Bay

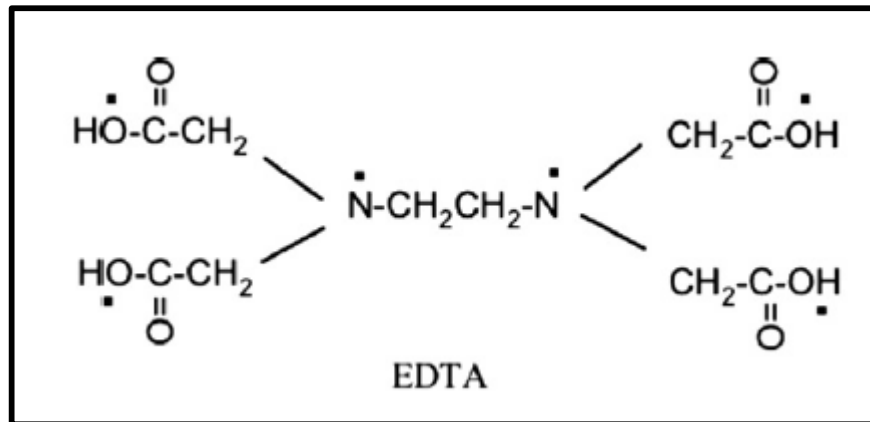
### 1.7 ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO DISÓDICO DIHIDRATADO (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA)<sup>17</sup>

Un tratamiento de eliminación de escama con ácido etilendiaminotetraacético Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (EDTA) ha sido desarrollado con la finalidad de disolver eficazmente la escama y quelar los iones metálicos disueltos.

Estas moléculas de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA son ácidos poliaminocarboxílicos, constituidos por cuatro grupo carboxilo (-COOH) y dos grupo amino (-NH<sub>2</sub>), Figura 6. Adicionalmente es un agente quelante hexadentado, bien conocido con seis (6) sitios de metal de complejos activos sobre cada molécula y entonces puede proporcionar hasta seis enlaces de coordinación en torno a un ión de metal libre, cuatro enlaces por los grupos carboxilos y dos enlaces debido a cada átomo de nitrógeno que puede donar sus pares de electrones solitarios del átomo. Con el aumento del pH Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA llega a ser progresivamente desprotonado y las especies iónicas activas en solución llegan a ser cargadas negativamente. Para un rango de pH de 4 a 5, la especie predominante es H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup>, un pH de 7 a 10 la especie predominante es HEDTA<sup>3-</sup> y un pH de 11 a 12, las especies predominantes

es EDTA<sup>4-</sup>. El propósito de utilizar agentes quelantes tales como EDTA con barita, es convertir el sulfato de bario insoluble e inhibir su reactividad del ión bario. Figura 6.

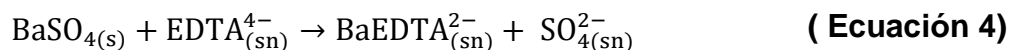
**Figura 6.** Estructura de la molécula EDTA.



**Fuente:** The mechanism and kinetics of DTPA

### 1.7.1 Química de disolución de la escama barita con Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA

Incrustaciones de sulfato de bario se disuelve por el ácido orgánico débil para producir bario disuelto, Ba<sup>2+</sup>, y el ión sulfato, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. El comportamiento de quelación de EDTA requiere una molécula completamente ionizada EDTA (EDTA<sup>4-</sup>) para quelar cada ion bario disuelto. Dado que el objetivo final del tratamiento de la remoción de la escama es lograr tanto en la disolución y la quelación, la reacción química deseada se observa en la ecuaciones 4.

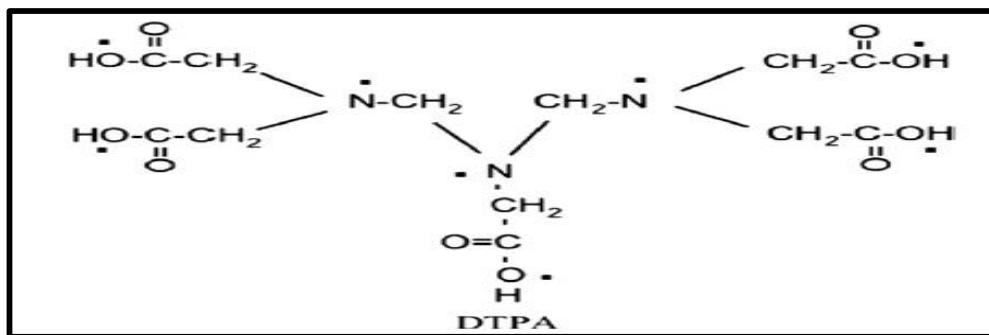


## 1.8 ÁCIDO DIETILENTRIAMINOPENTAACÉTICO (DTPA)

Estas moléculas de DTPA son típicamente ácidos poliaminocarboxílicos. Se cree que es el disolvente más eficaz de escamas en la industria del petróleo desde los primeros estudios de Morris y Paul<sup>18</sup> y Putnis<sup>19</sup>. La estructura del DTPA está conformada por cinco (5) grupos carboxilos y tres (3) grupos aminos, Figura 7.

Es un agente quelante octadentado bien conocido con ocho (8) sitios de metal de complejos activos sobre cada molécula y entonces puede proporcionar hasta ocho veces enlaces de coordinación en torno a un ion de metal libre. Con el aumento de pH y con un aumento de temperatura (22-80°C), DTPA llega a ser progresivamente desprotonado y las especies iónicas activas en solución llegan a ser cargadas negativamente. A pH 7 las especies iónicas en solución DTPA es prácticamente 100%  $H_2DTPA^{3-}$ , mientras que al pH 12 el DTPA en solución existe como el ion penta-negativo  $DTPA^{5-}$  (Figura 8).<sup>20</sup>

**Figura 7.** Estructura de la molécula DTPA.

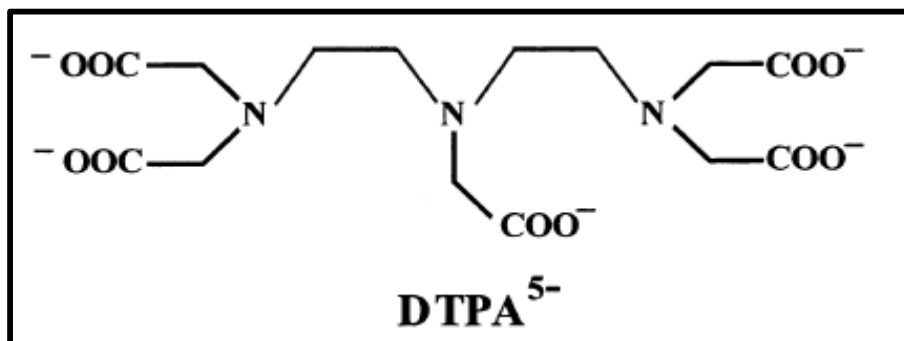


<sup>18</sup> R.L. Morris, J.M. Paul. Sulfate scale dissolution. [online] 1990. [Recuperado: junio 2016] Disponible en internet: <https://www.google.com/patents/WO1990011972A1?cl=en>

<sup>19</sup> PUTNIS, Andrew. PUTNIS, J.M. and PAUL, J.M. The Efficiency of a DTPA-Based Solvent in the Dissolution of Barium Sulfate Scale Deposits. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. [online] 1995. [Recuperado: Abril 2016] Disponible en : OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-29094-MS?id=conference-paper%2FSPE-29094-MS>

<sup>20</sup>PUTNIS, Christine V.; KOWACZ, Magdalena and PUTNIS, Andrew. The mechanism and kinetics of DTPA-promoted dissolution of barite. [online] 2008. [Recuperado: 20 Marzo 2016] Disponible en: Elsevier Science, vía Universidad Industrial de Santander

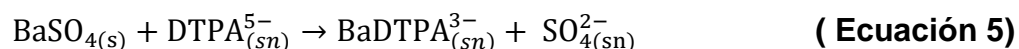
**Figura 8.** Estructura de la molécula DTPA desprotonada.



**Fuente:** Dissolution of the barite surface by the chelating agent DTPA

### 1.8.1 Química de disolución de la escama barita con DTPA

Incrustaciones de sulfato de bario se disuelve con DTPA, que brinda una mayor estabilidad al ión metálico bario que el  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  debido a sus ocho enlaces de coordinación con este ión; produciendo ión bario disuelto,  $\text{Ba}^{2+}$ , y el ión sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ . El comportamiento de quelación de DTPA requiere una molécula completamente ionizada DTPA ( $\text{DTPA}^{5-}$ ) para quelar cada ion bario disuelto. Dado que el objetivo final del tratamiento de la remoción de la escama es lograr tanto la disolución y la quelación, la reacción química deseada se muestra en la ecuaciones 5.



Se utilizan agentes sinérgicos (catalizadores) con el DTPA, ya que este le proporciona una mayor velocidad de disolución a tiempos cortos. Los catalizadores más utilizados son Oxalato de Sodio, Tiosulfato, Nitritotriacetato y aniones de ácidos monocarboxílicos. La concentración de los agentes sinérgicos son aproximadamente en un rango de 0,1 hasta 1,0 M, preferiblemente a concentraciones iguales del DTPA.

## **1.9 PARAMETROS QUE AFECTAN LA CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO ( $\text{BaSO}_4$ ).**

Existen diferentes parámetros que deben conocerse para la remoción de la escama de sulfato de bario, ya que al omitir algunos de estos llevara al fracaso del tratamiento químico.

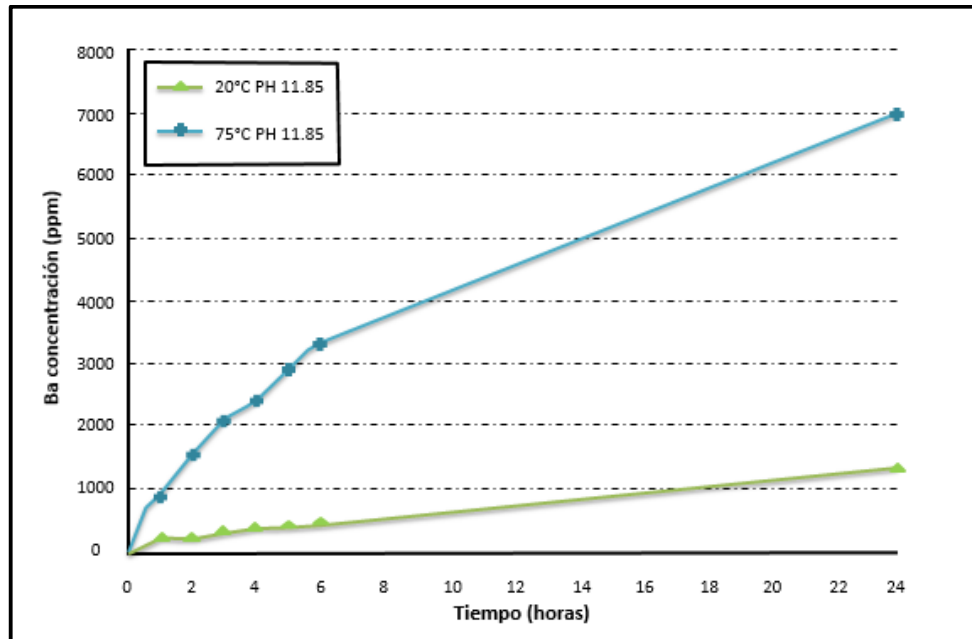
### **1.9.1 Tipos de agentes quelantes.**

El  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  comparado con el DTPA, tiene menor capacidad de disolución debido presenta una menor constante de estabilidad del quelato comparada con la del DTPA debido al menor enlaces de coordinación con el ion bario. Por otro lado, el BARIEX-H es una modificación del  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  presentado una mejor remoción que el DTPA, se desconoce la composición de este, debido a que es tratamiento químico perteneciente a la empresa Petrobraza.

### **1.9.2 Efecto de la temperatura.**

La temperatura es directamente proporcional a la capacidad de disolución de la escama de sulfato de bario. Como resultado, la temperatura a un campo de aplicación debe ser alta, posiblemente 60 a 100°C. Figura 9.

**Figura 9.** Efecto de la temperatura en la disolución de sulfato de bario.

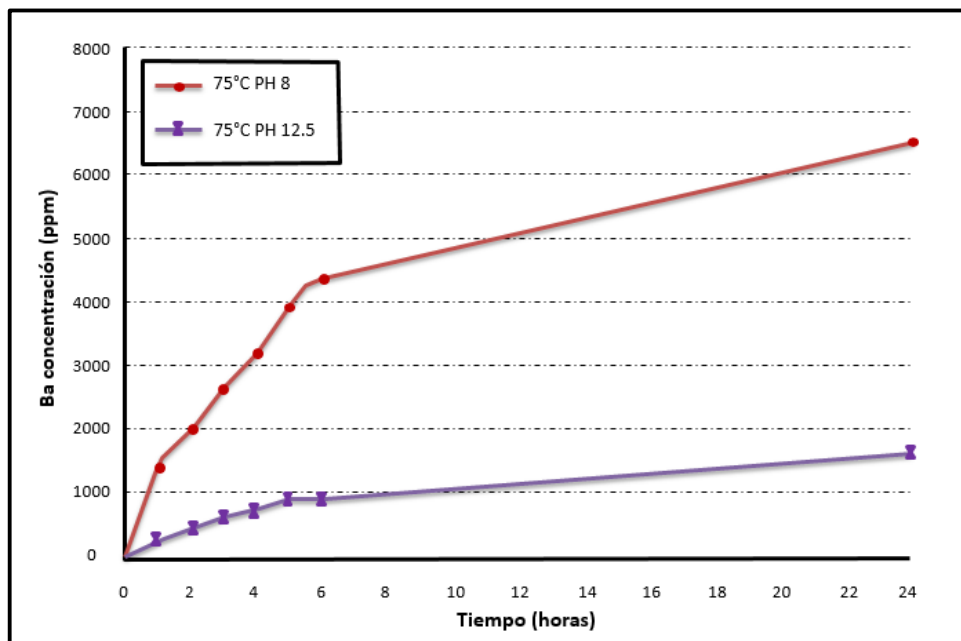


**Fuente:** Modificado de New Insights on the Impact of Surface Area to Fluid Volume as it Relates to Sulphate Dissolver Performance.

### 1.9.3 Efecto del pH.

Si el pH de la solución tiene valores más alto de 10 la capacidad de disolución aumenta con la temperatura. El incremento del pH solo no podría alcanzar una disolución significativa, por lo tanto un incremento de la temperatura y pH al mismo tiempo incrementa significativa la capacidad de disolución del  $\text{BaSO}_4$ <sup>17</sup>. Figura 10.

**Figura 10.** Efecto del pH en la disolución del sulfato de bario.



**Fuente:** Modificado de *New Insights on the Impact of Surface Area to Fluid Volume as it Relates to Sulphate Dissolver Performance*.

Esto es porque los agentes complejante a bajo pH, tales como  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , DTPA y BARIEX-H tienen mayor afinidad por los iones  $\text{H}^+$  en solución que por los iones de metales de tierra alcalina ( $\text{Ba}^{2+}$ ). Pero en condiciones alcalinas entre pH 11-12, los agentes quelantes están totalmente desprotonados y por lo tanto desarrollaría mayor afinidad por los iones metales ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ). Por consiguiente, es totalmente claro que el pH tiene un rol en determinar la eficiencia de la disolución y sobre todo en rendimiento del disolvente.

#### 1.9.4 Efecto de la concentración

La concentración de los agentes quelantes es inversamente proporcional a la capacidad de disolución. Como resultado de esto se deben manejar bajas concentraciones de los tratamientos químicos al aplicarse a campos.

### **1.9.5 Efecto de la presión**

Para evaluar el efecto de la presión se realizaron dos pruebas preliminares, utilizando el agente quelante DTPA a pH 10,95 y 0,5M a una presión de 1500 PSI y temperatura de 65,55 °C con tiempo de remojo 7 horas y otra a las mismas condiciones del DTPA anterior a presión atmosférica e iguáleles temperatura y tiempos de remojo. Los resultados obtenidos por adsorción atómica muestran que la disolución en botella es mejor.

Para revalidar los resultados se realiza las dos mismas pruebas a las mismas condiciones del tratamiento químico, temperatura de 93,33 °C y presión de 1500 PSI con tiempos de remojo de 24 horas, la otra prueba manejó la misma temperatura, a la presión atmosférica e igual tiempo de remojo. La expectativa de que los resultados hubiesen sido semejantes no se mantuvo, por consiguiente la disolución fue mayor a la presión de 1500 PSI.

## **2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

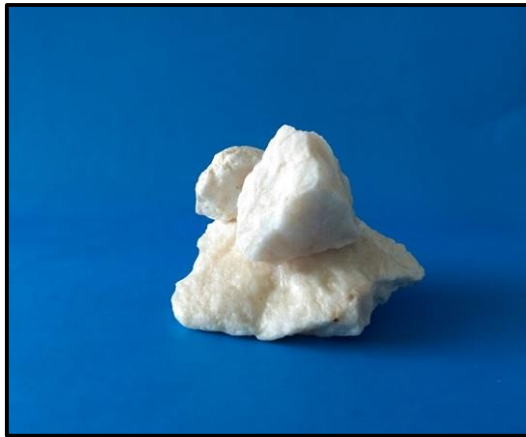
El tratamiento químico para disolución de barita está basado en la dosificación de productos químicos con el mineral. Para poder llevar a cabo la implementación de esta metodología experimental fue necesario tener en cuenta los siguientes aspectos:

- a) Seleccionar el mejor tipo de productos químicos de acuerdo al objetivo del tratamiento.
- b) Definir la concentración o dosificación a la cual el control será más efectivo.
- c) Realizar pruebas en laboratorio y analizar los resultados obtenidos.

## 2.1 SELECCIÓN DE LA MUESTRA BARITA ( $\text{BaSO}_4$ ).

Los cristales de barita natural fueron obtenidos de la mina en Charta, Santander. (70%  $\text{BaSO}_4$ ), veinticinco por ciento amorfo (25% amorfo) y cinco por ciento otros (5 % otros).Figura 11.

**Figura 11.** Muestra de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ).



### 2.1.1 Preparación del mineral barita ( $\text{BaSO}_4$ ).

La limpieza de la barita se realizó con un cepillo de acero y agua, se remueve el sucio de la roca y partículas adheridas a esta. Adicionalmente, se disgrega la barita por medio de un mortero, también se filtra por un tamiz de un mesh 35 (300  $\mu\text{m}$ ). Seguidamente se realiza el cuarteo de la barita disgregada, se toma una muestra representativa para determinar sus faces cristalinas por medio la técnica difracción de rayos-X, la composición de la muestra fue setenta por ciento de sulfato de bario (70 %  $\text{BaSO}_4$ ).

## 2.2 PREPARACIÓN DEL TRATAMIENTO QUÍMICO.

Al  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , BARIEX-H y DTPA ALTO pH, se les determino la concentración por medio de la titulación de EDTA inversa, se utiliza el mismo procedimiento para los

tres tratamientos químicos ya que presentan los mismos grupos funcionales y el pH se mide con el peachimetro electrónico (WTM 3210) .Ver Tabla 3.

**Tabla 3.** Concentración y pH de los productos químicos.

Productos – recibidos	Nombre del producto	Concentración	pH	Empresa
ácido etilendiaminotetraacético disódico dihidratado	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	2 M	4,5	Petroraza
BARIEX-H	BARIEX-H	1,5 M	7,5	Petroraza
ácido dietilentriamino - pentaacético	DTPA ALTO pH	1 M	10,95	Petroraza
Hidróxido de potasio	KOH	15 M	16	Avántika

### 2.2.1 Preparación del ácido etilendiaminotetraacético disódico dihidratado (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA)

Debido a que el producto químico suministrado por la empresa Petrobraza trae unas concentraciones y pH definidos, (Tabla 3). Se decide preparar diluciones de un litro (1 L) de solución con agua destilada, para obtener las concentraciones deseadas de 0.5 M, 0.3M y 0.1M, de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA y a pH altos (11-12) mediante la adición de una solución de KOH 15 molar.

### 2.2.2 Preparación del ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).

Al producto químico DTPA suministrados por la empresa Petrobraza, se le realiza el mismo procedimiento anterior para preparar diluciones de un litro (1L) con concentraciones de DTPA de 0.5 M, 0.3M y 0.1M y alto pH (11-12).

### 2.2.3 Preparación del ácido BARIEX-H.

Al producto químico BARIEX-H suministrado por la empresa Petrobraza, se le realiza el mismo procedimiento anterior para preparar diluciones de un litro (1L) con concentraciones de DTPA de 0.5 M, 0.3M y 0.1M y alto pH (11-12).

### 2.3 DISEÑO EXPERIMENTAL.

Se determinaron que la concentración del químico a aplicar, la temperatura, alto pH y el tiempo de remojo del mismo, como los factores que influyen sobre la capacidad de disolución.

Para realizar una adecuada aplicación del tratamiento, se diseñó un experimento de superficie de respuesta  $3^2$ , esto es, dos factores elegidos los cuales son la concentración y la temperatura, y tres niveles por cada factor, donde la variable de respuesta es la capacidad de disolución. Los valores de estos factores son escogidos por revisión bibliográfica. Este diseño experimental se realizó en el simulador Statgraphics, suministrando un número total de nueve pruebas (9 pruebas) y una matriz tres por tres (3X3) para el  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , DTPA y el BARIEX-H. Tabla4-5.

**Tabla 4.** Número de pruebas suministradas por *el* simulador Statgraphics.

N° respuestas	T[°F]	M[moles/L]
1	100	0,1
2	150	0,1
3	200	0,1
4	100	0,3
5	150	0,3
6	200	0,3
7	100	0,5
8	150	0,5
9	200	0,5

**Tabla 5.** Matriz experimental suministrada por el simulador Statgraphics.

Matriz experimental		Concentraciones [ moles/L ]		
T [ °F]		Bajo	Media	Alta
Bajo	100	0,1	0,3	0,5
Media	150	0,1	0,3	0,5
Alta	200	0,1	0,3	0,5

### 2.3.1 Procedimiento para evaluar el efecto del perfil de temperatura.

El perfil de temperatura será evaluado realizando pruebas de disolución, la idea principal de realizar este tipo de prueba, es evaluar como variaba la disolución de la barita con sus respectivos disolventes a diferentes temperaturas y en un lapso de tiempo.

### 2.3.2 Procedimiento para evaluar el efecto del perfil de concentraciones.

De la misma manera, el perfil de concentraciones será evaluado de acuerdo con disolución de la barita por medio de la variación de las concentraciones en agentes quelantes durante un lapso de tiempo determinado.

## 2.4 INTERACCIÓN MINERAL- FLUIDO.

En los tratamientos químicos con Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA, DTPA y BARIEX-H a alto pH en campos que presentan problemas con escamas de sulfato de bario, hay un periodo

de remojo asociado con la limpieza del pozo, este tiempo puede ser de 24 horas <sup>21</sup> antes de restablecer la tasa de aceite. Por lo que se procede a observar la disolución de la barita a cuatro tiempos diferentes de remojo (2, 6, 10, 24 hr) para concentraciones de 0.1M, 0.3M, 0.5M y temperaturas de 100,150 y 200°F (para cada tratamiento) con la finalidad de poder estudiar el comportamiento de disolución a diferentes perfiles de concentración y temperatura. El objetivo principal de esta investigación experimental es elegir los mejores parámetros de temperatura, concentración y tiempos de remojo con los cuales los tratamientos químicos serán aplicados a un campo.

#### **2.4.1 Procedimiento de disolución estática.**

El procedimiento experimental de la disolución estática es de la siguiente manera:

1. Se pesan 1,6670 g, 5,0012 g y 8,3354 g de BaSO<sub>4</sub> para cada una de las concentraciones de 0.1 M, 0.3 M y 0.5 M del tratamiento químicos.
2. Se utilizan 50 ml de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA, DTPA y BARIEX-H a alto pH en un frasco de tapa azul de 100 ml.
3. El tratamiento químico y gramos de barita para cada concentración en cada prueba, se colocan a temperatura de prueba (100, 150 y 200 °F) durante una hora para alcanzar el equilibrio térmico.
4. Posteriormente, cada tratamiento químico se vierte al frasco tapa azul que contiene los gramos de barita correspondientes a cada concentración del tratamiento y se agita vigorosamente.
5. Se extraen muestras a los tiempos de remojo de 2, 6, 10, 24 horas.
6. Seguidamente se filtran, en cada uno de los filtros correspondientes a la temperatura, concentración y tiempo de remojo.
7. Se colocan a secar cada uno de las muestras contenidas en los filtros durante ocho horas (8 hr) a ochenta grados centígrados (80°C).

8. Después se llevan al desecador de humedad durante ocho horas (8 hr).
9. Finalmente se pesa el filtro con la barita y se determina la masa disuelta de la barita por el método gravimétrico.

### **3. ANÁLISIS Y RESULTADOS**

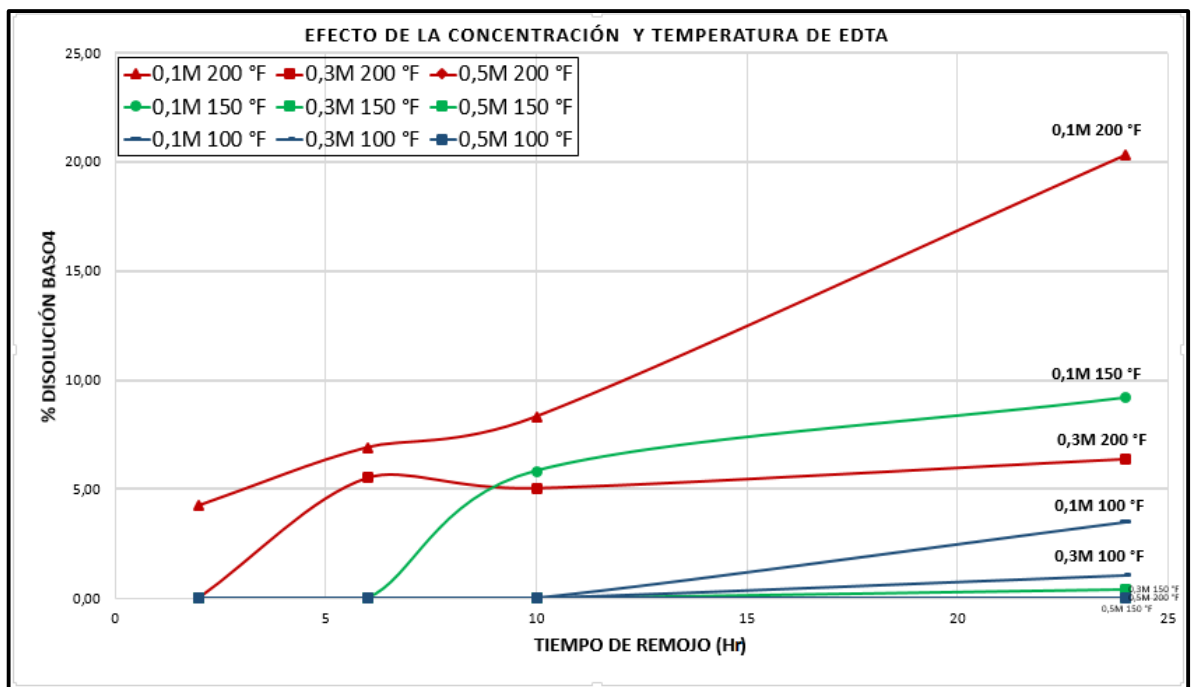
Para cada tratamiento químico a los diferentes parámetros de concentración y temperaturas, se escoge el fluido que presenta una mejor capacidad de disolución a las condiciones anteriormente mencionadas. Luego, cada uno de estos fluidos se compara entre sí, dando como resultado el mejor tratamiento químico que puede ser aplicado en un campo petrolífero; a continuación se puede desglosar el análisis de incidencia de parámetros anteriormente expuestos en la capacidad de disolución.

#### **3.1 CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO EN FUNCIÓN DEL EDTA.**

La Figura 12 muestra los resultados de estos experimentos de disolución con el disolvente  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  en términos del porcentaje de bario disuelto como una función del tiempo, a las diferentes temperaturas y concentraciones. Este diagrama muestra una serie de características que tienen consecuencias importantes para el mecanismo de disolución, en el rango de 150 a 200°F la velocidad de disolución es apreciable con concentraciones de 0,1M y 0,3M de disolvente. Contrario a las expectativas, la muestra más diluida tiene la velocidad de disolución más rápida, ya que forman un mayor número de complejos en la superficie del cristal que es la clave para la disolución. Como se observa en el rango de concentración de 0,5M a 0,1M de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , la velocidad de disolución es inversamente proporcional a la concentración de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ . En otras palabras, una solución 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  es más eficiente como disolvente que una solución 0,5 M. Este

resultado inesperado, posiblemente podría ser explicado por múltiples análisis, uno de ellos es que a una mayor concentración se presenta un menor acceso a la estructura cristalina del sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ). Por lo tanto, se puede pensar que se forma una coraza protectora complejante sobre la superficie de la barita que impide el acceso a dicha superficie o que al haber mayor cantidad de agentes quelantes en la solución estos ejercen dos tipos de fuerzas, una para retirar el ion bario de la barita y otra para repeler los otros agentes quelantes que compiten por atrapar los iones barios, entonces la fuerza de estos estaría dividida, concluyendo que no quela completamente el ion bario. Los resultados de esta investigación han sido también estudiados en otros trabajos como los de Putnis, Christine and et al<sup>19</sup>.

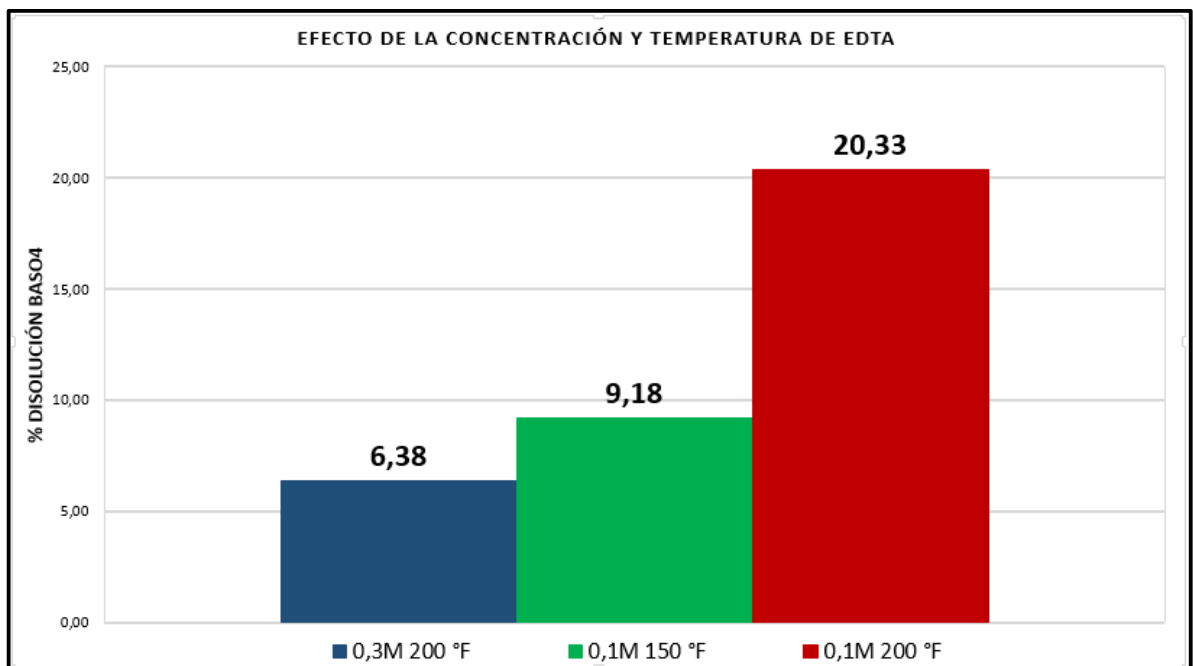
**Figura 12.** Efecto de la concentración y temperatura de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ .



De forma general podemos apreciar que los porcentajes de disolución llevados a cabo con concentraciones de 0,5 M y temperaturas de 100° F fueron obsoletas ya que estos resultados fueron cercanos a cero, se puede afirmar que son las dos condiciones menos favorables para la remoción de barita.

La Figura 13 representa las tres mejores curvas de remoción para el fluido  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  teniendo en cuenta las mejores combinaciones entre concentración y temperatura. Se puede observar que la eficiencia de la solución 0,1 M a 200 °F es dos veces mayor que la solución de 0,1 M a 150 °F y a su vez es tres veces mayor que la solución de 0,3M a 200° F. De acuerdo a lo anterior se aprecia que el cambio de temperatura de 150 a 200° F para 0,1 M es el causante de que la remoción se duplicara, siendo así la temperatura un parámetro importante para la aplicación de estas pruebas. Por otro lado, el cambio en la concentración de 0,3 a 0,1 M para 200 °F es la causa para triplicar tres veces la remoción, siendo la concentración un parámetro de gran importancia.

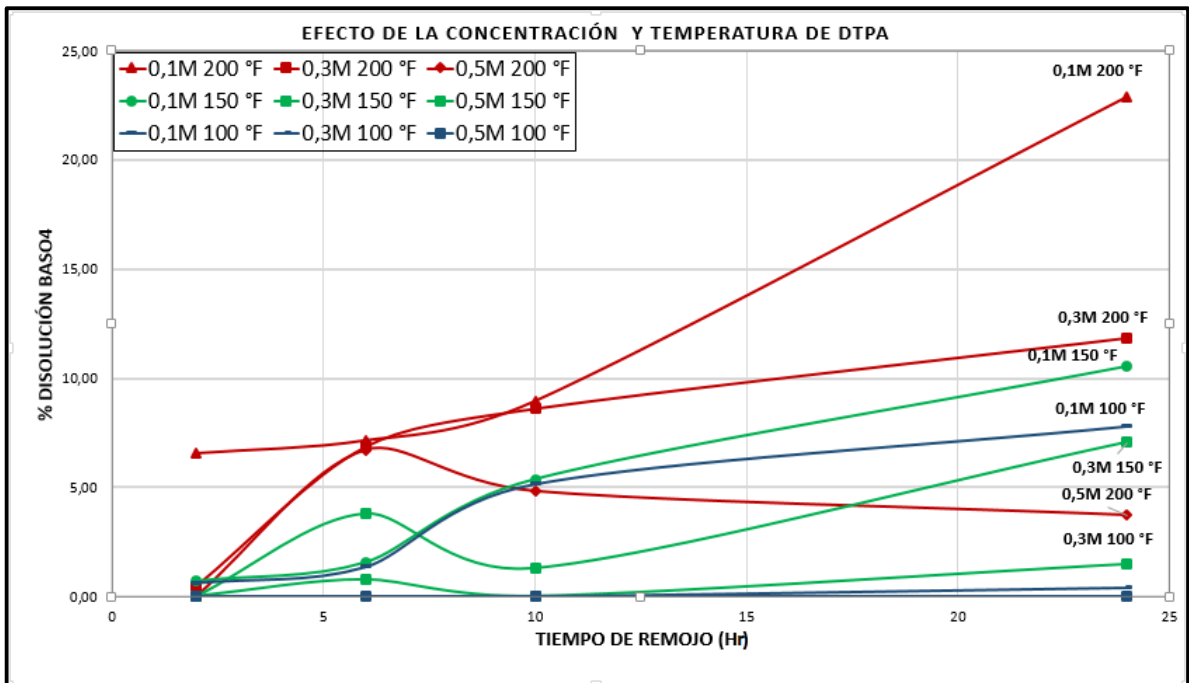
**Figura 13.** Resultados de remoción con  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , 24 hr.



### 3.2 CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO EN FUNCIÓN DEL DTPA.

La Figura 14 muestra los resultados de estos experimentos de disolución con el disolvente DTPA en términos de porcentaje de bario disuelto como una función del tiempo, a las diferentes temperaturas y concentraciones. Al igual que el fluido  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  este diagrama muestra una serie de características importantes para el mecanismo de disolución, en el rango de 150 a 200° F la velocidad de disolución es apreciable con concentraciones de 0,1 a 0,3M de disolvente, estos presentan porcentajes mayores al 10% en remoción. De la misma forma que en los resultados de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , se observa que la capacidad de disolución es inversamente proporcional a la concentración de DTPA. Como resultado una solución de 0,1M DTPA es más eficiente que una solución 0,5M. Este resultado es explicado por múltiples análisis, los cuales fueron mencionados anteriormente.

**Figura 14.** Efecto de la concentración y temperatura de DTPA.

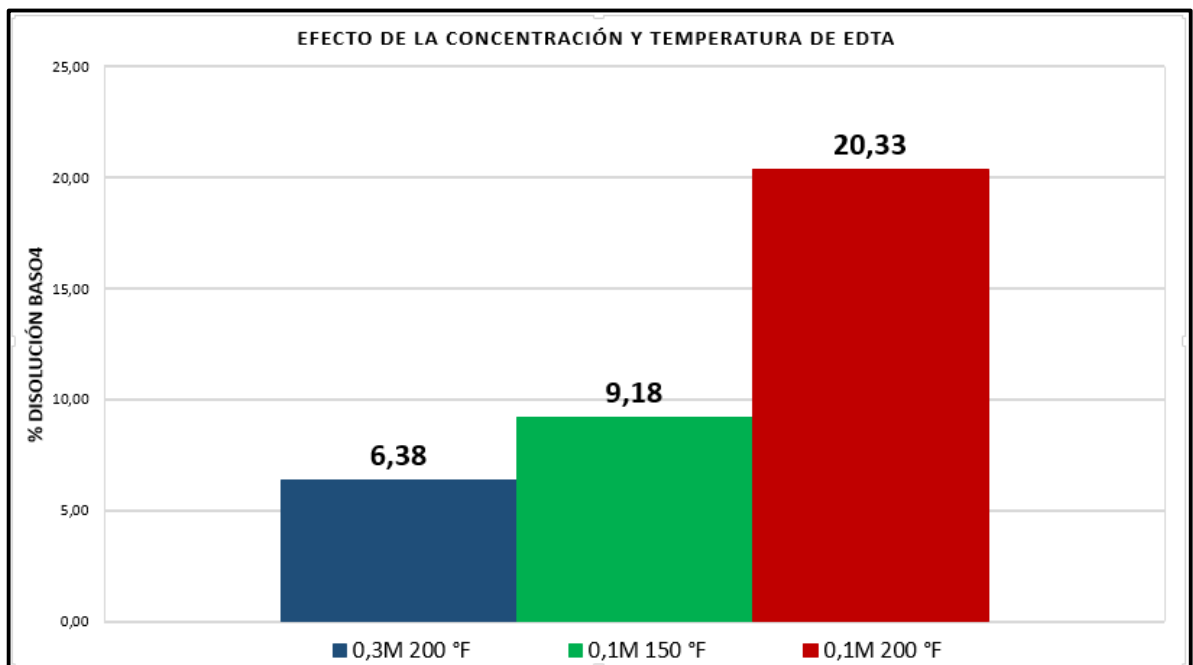


De forma general podemos apreciar que los porcentajes de disolución llevados a cabo con concentraciones de 0,5 M y temperaturas de 100° F son poco eficaces, ya que estos resultados no sobrepasaron el 5% de remoción, se puede afirmar que son las dos condiciones menos favorables para la remoción de barita.

La Figura 15 representa las tres mejores curvas de remoción para el fluido DTPA teniendo en cuenta las mejores combinaciones entre concentración y temperatura. Se puede observar que la eficiencia de la solución 0,1 M a 200° F es dos veces mayor que la solución de 0,3 M a 200° F y a su vez es un poco más de dos veces mayor que la solución de 0,1M a 150°F.

De acuerdo a lo anterior se puede apreciar que el cambio de concentración de 0,3M a 0,1M para 200° F es el causante de que la remoción se duplicara, siendo así la concentración un parámetro importante. Por otro lado, el cambio en la temperatura de 150 a 200 °F para 0,1M es la causa para que se duplicara la remoción de barita, siendo así también la temperatura un parámetro de gran importancia.

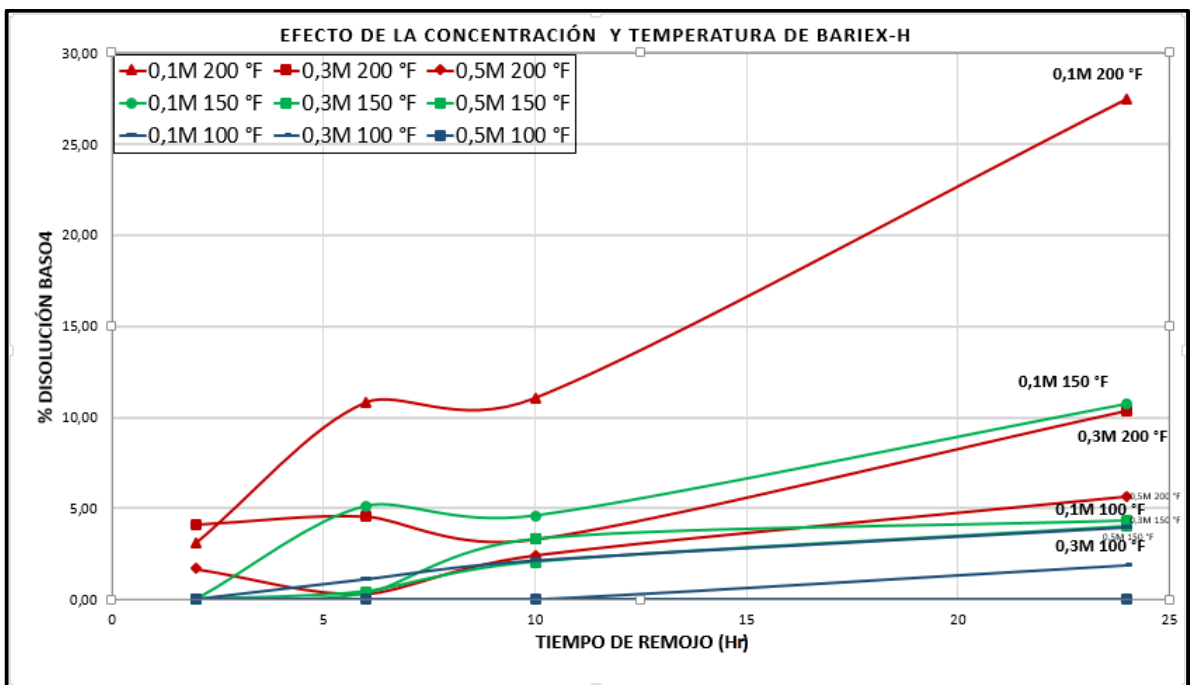
**Figura 15.** Resultados de remoción con DTPA, tiempo 24 hr.



### 3.3 CAPACIDAD DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO EN FUNCIÓN DEL BARIEX-H.

La Figura 16 muestra los resultados de estos experimentos de disolución con el disolvente BARIEX-H en términos de porcentaje de bario disuelto como una función del tiempo, a las diferentes temperaturas y concentraciones. Al igual que el fluido  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  y DPTA esta figura muestra una serie de características importantes para el mecanismo de disolución, en el rango de 150 a 200° F la velocidad de disolución es apreciable con concentraciones de 0,1 a 0,3M de disolvente, estos presentan porcentajes mayores al 10% en remoción. De la misma forma que en los resultados de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  y DTPA, se observa que la capacidad de disolución es inversamente proporcional a la concentración de BARIEX-H. Como resultado, una solución de 0,1M BARIEX-H es más eficiente que una solución 0,5M. Este resultado es explicado por múltiples análisis, los cuales fueron mencionados anteriormente  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  Y DTPA.

**Figura 16.** Efecto de la concentración y temperatura de BARIEX-H.

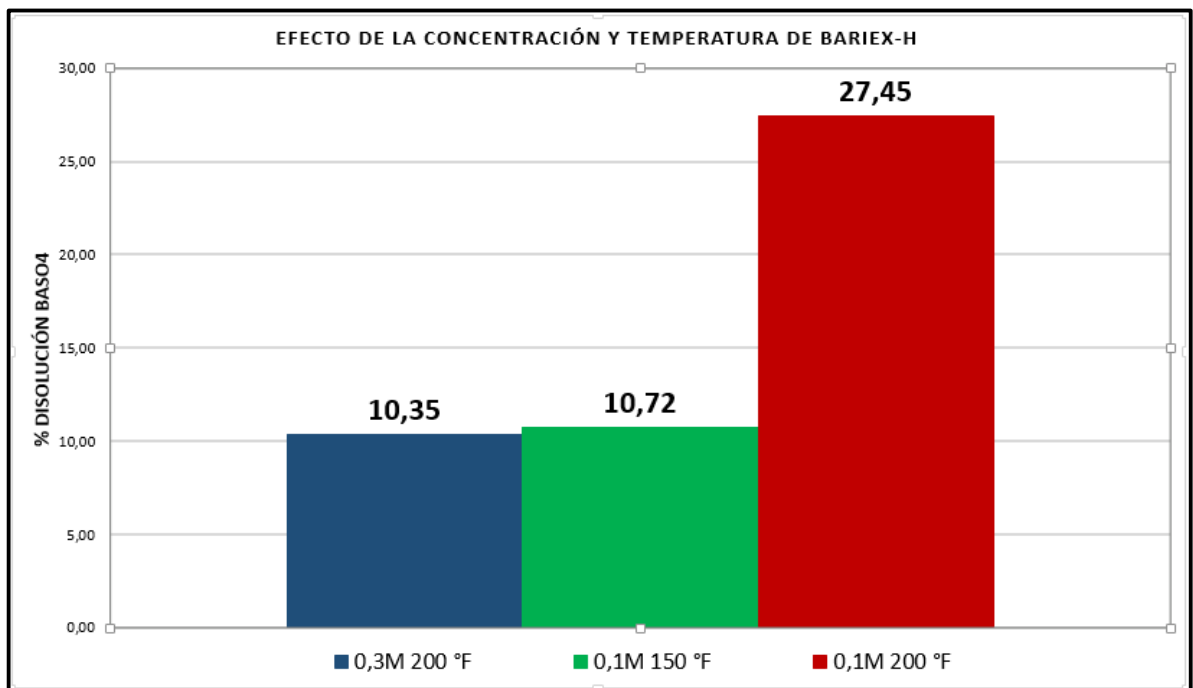


De forma general se aprecia que los porcentajes de disolución llevados a cabo con concentraciones de 0,5 M y temperaturas de 100° F son poco eficaces ya que estos resultados son cercanos al 5% de remoción, se puede afirmar que son las dos condiciones menos favorables para la remoción de barita.

La Figura 17 representa las tres mejores curvas de remoción para el fluido BARIEX-H teniendo en cuenta las mejores combinaciones entre concentración y temperatura. Se puede observar que la eficiencia de la solución 0,1 M a 200° F es casi tres veces mayor que la solución de 0,1 M a 150 °F y a su vez es un poco más de tres veces mayor que la solución de 0,3M a 200° F.

De acuerdo a lo anterior se puede apreciar que el cambio de temperatura de 150 F a 200 F para 0,1M es el causante de que la remoción casi se triplicara siendo así la temperatura un parámetro importante. Por otro lado, el cambio de la concentración de 0,3 a 0,1 M para 200 ° F es la causa para que se triplicara la remoción barita, siendo así también la concentración un parámetro de gran importancia.

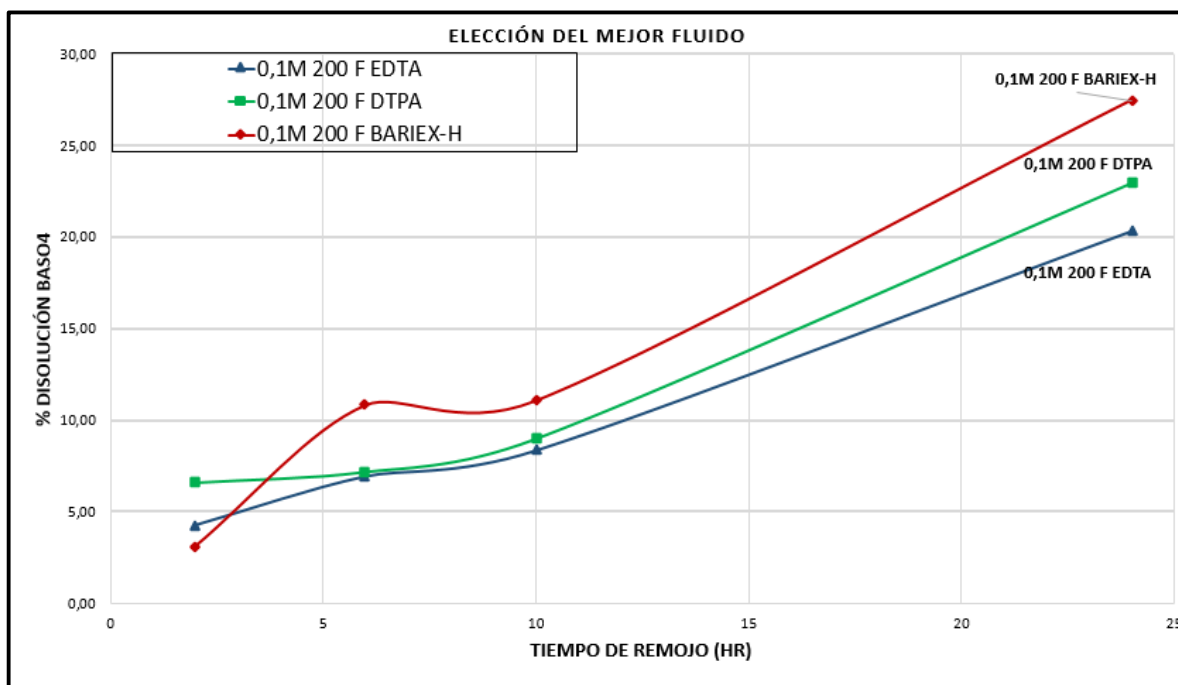
**Figura 17.** Resultados de remoción con BARIEX-H, 24 hr.



### 3.4 FACTORES QUE INFLUENCIAN PARA QUE UN AGENTE QUELANTE SEA MÁS EFICIENTE QUE OTRO

Es claro, que a menores concentraciones de los agentes quelantes hay una mayor remoción de barita por los resultados obtenidos de las pruebas anteriores. La Figura 18 representa un diagrama de porcentaje (%) Disolución  $\text{BaSO}_4$  vs Tiempo de remojo (hr), donde se pueden observar las mejores curvas de remoción para cada uno de los fluidos estudiados en la sección anterior.

**Figura 18.** Mejores tratamientos químicos  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , DTPA y BARIEX-H.



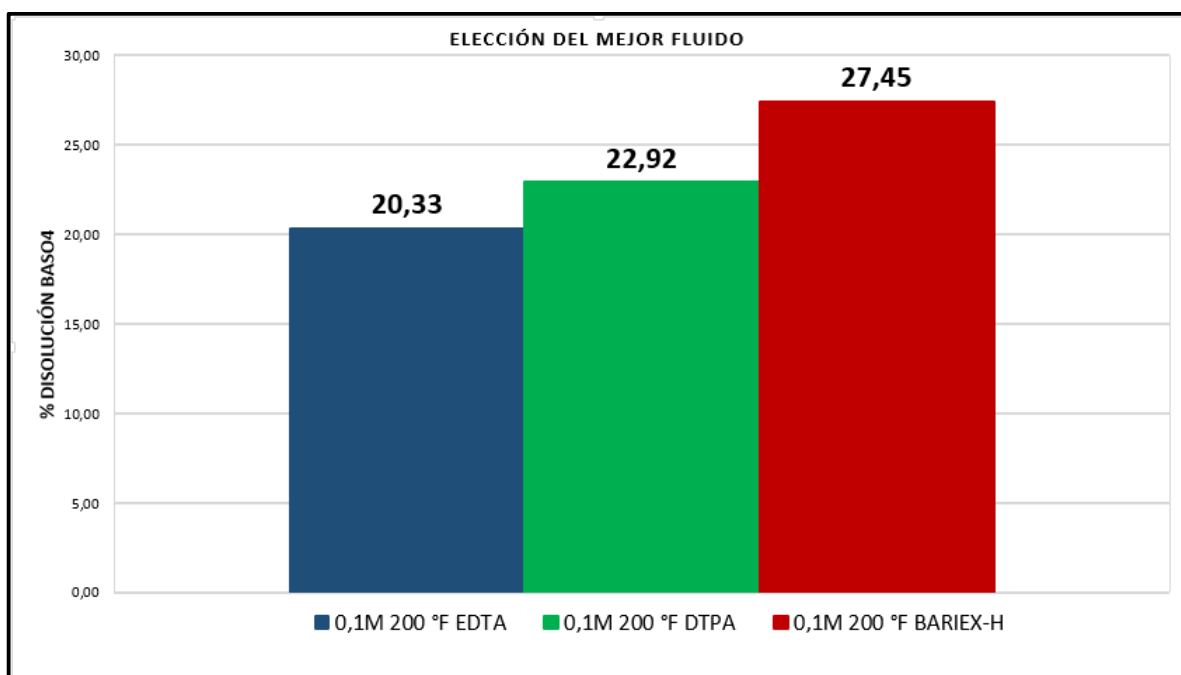
La estructura del DTPA permite observar que puede formar ocho enlaces de coordinación, tres de sus grupos funcionales amino y cinco de grupos funcionales carboxilos, brindándole su máxima constante de estabilidad al ion bario ( $\text{pK}_{a1}=8,8$ ). En comparación con el  $\text{NaH}_2\text{EDTA}$  que posiblemente forma seis enlaces de coordinación. El mayor número de enlaces del DTPA probablemente le permiten enlazar con más de un ión bario, como se observa en el trabajo realizado por

Andrew Putnis<sup>19</sup>, una sola molécula de DTPA puede enlazar simultáneamente dos iones de bario. Por esta razón es que el DTPA tiene un mayor porcentaje de disolución con respecto al NaH<sub>2</sub>EDTA.

Por otro lado, el solvente BARIEX-H presenta una mayor capacidad de disolución que el DTPA, esto podría ser debido a que este es una modificación del NaH<sub>2</sub>EDTA y tal vez adicionara un mayor número de grupos funcionales que le permiten darle una mayor estabilidad al ion bario y enlazar simultáneamente más de un ión bario o presenta una mayor concentración de agente sinergista (catalizador oxalato de sodio) que aumenta la velocidad de disolución del sulfato de bario.

De La Figura 19 se concluye que el BARIEX-H ha presentado el mayor porcentaje de remoción con un 27,45% siendo el fluido con las mejores propiedades para la disolución de la escama de sulfato de bario.

**Figura 19.** Selección del mejor fluido Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA, DTPA y BARIEX-H, 24 hr.



#### 4. DESARROLLO DE LAS CORRELACIONES QUE PERMITAN EVALUAR EL PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO CON LOS TRATAMIENTOS QUIMICOS

##### 4.1 CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO CON EL TRATAMIENTO QUÍMICO $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ .

Para su elaboración es importante suministrar al software STATGRAPHICS CENTURION XVI, los datos de porcentajes de disolución del  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  a cada una de las concentraciones (M) y temperaturas ( $^{\circ}\text{F}$ ) a los tiempos de remojo de veinticuatro horas (24 hr), los cuales se obtienen de las pruebas de laboratorio realizadas. Los datos se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Datos de los porcentajes de disolución de las pruebas a los parámetros de concentración y temperatura

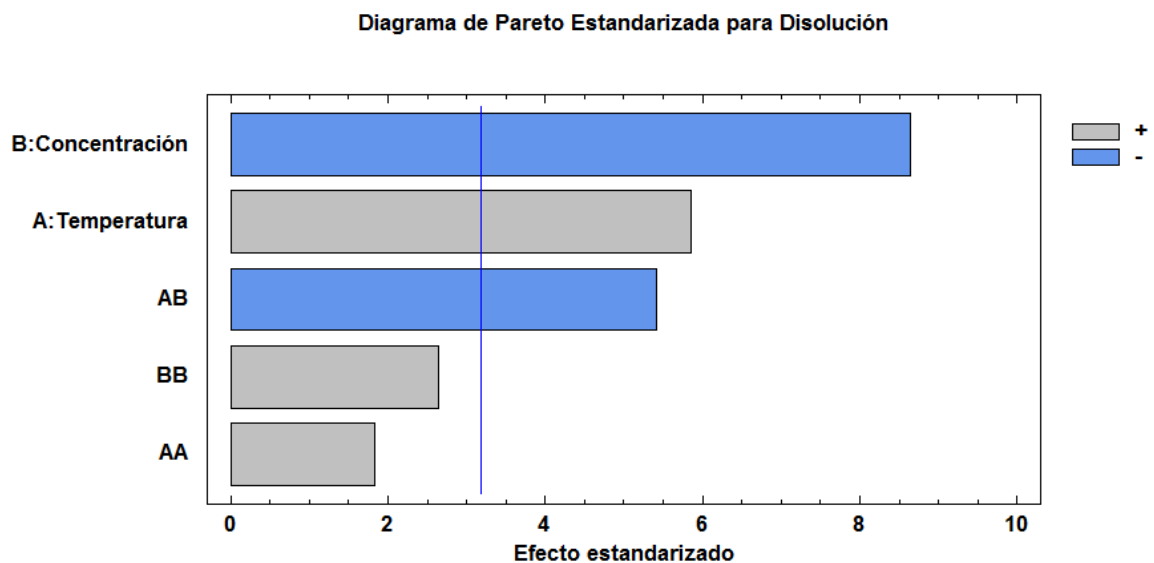
N° pruebas	T [ $^{\circ}\text{F}$ ]	M	% Disolución
1	100	0,1	3,46
2	150	0,1	9,18
3	200	0,1	20,33
4	100	0,3	1,02
5	150	0,3	0,41
6	200	0,3	6,38
7	100	0,5	0
8	150	0,5	0
9	200	0,5	0,04

##### 4.1.1 ANALISIS ESTADISTICO

Determina cuál de los dos factores (temperatura y concentración) influye más en el porcentaje de disolución del sulfato de bario. El diagrama de Pareto (Figura 20) se observa cómo influye la concentración, la temperatura y sus interacciones en el porcentaje de disolución. Al aumentar la concentración del  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  afecta

negativamente la disolución y el incremento de temperatura aumenta positivamente esta, siendo así la temperatura el factor más importante en la disolución del sulfato de bario. Adicionalmente, la interacción entre estos dos factores afecta negativamente la disolución. Las barras que están por encima de la línea vertical azul, indica cual es el parámetro estadísticamente es más significativo en pro o en contra de la disolución con un nivel de confianza del 95 %, por esta razón las interacciones entre los mismos parámetros anteriores a la línea, no influye significativamente en la disolución.

**Figura 20.** Diagrama de Pareto



Por otro lado, con la tabla Anova (Tabla 7) se observa el error total de tres grados de libertad (GL), hace referencia a los efectos que no se incluyeron en la correlación. Cada uno de los grados de libertad, indica el efecto de concentración, temperatura y las interacciones entre ellos, para un total de ocho grados de libertad en la correlación. También muestra los valores de  $-P$ , indica que un valor mayor a 0,05 la variable no tendrá influencia sobre la correlación, sin embargo se encuentran dos variables que sobrepasan este valor pero no se excluye, ya que al hacer un análisis de varianza, se determina un mayor error en la correlación por lo tanto se decide dejar

**Tabla 7.** Tabla Anova.

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>Valor-P</b>
A:Temperatura	1	0,01
B:Concentración	1	0,0033
AA	1	0,1653
AB	1	0,0124
BB	1	0,078
Error total	3	
Total corregido	8	

De esta forma se obtiene la correlación del Porcentaje de Disolución en el rango de concentración de 0,1 a 0,5 M y de 100 a 200 °F. El estadístico R-Cuadrado es de 98,0191%, indica que el modelo ajustado explica 98,0191% de la variabilidad en la disolución.

$$\% \text{ Disolución} = 4,02444 - 0,0405417 * T - 7,80417 * M + 0,000803333 * T^2 - 0,42075 * T * M + 72,4583 * M^2$$

Donde:

T: Temperatura [°F]

M: Concentración [M]

#### **4.2 CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO CON EL TRATAMIENTO QUÍMICO DTPA.**

Para su elaboración es importante suministrar los datos al software STATGRAPHICS CENTURION XVI, de la misma forma que el Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA a cada una de las concentraciones (M) y temperaturas (°F) a los tiempos de remojo de veinticuatro horas (24 hr), los cuales se obtienen de las pruebas de laboratorio realizadas. Los datos se muestran en la Tabla 8.

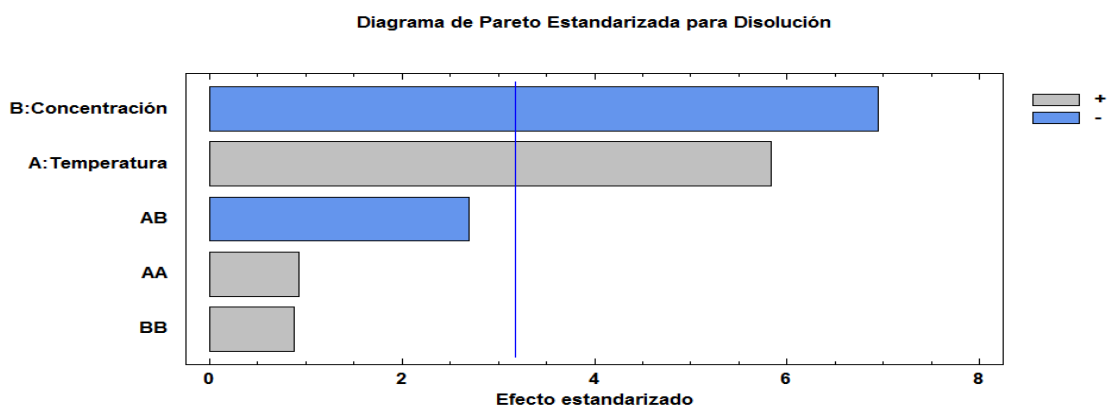
**Tabla 8.** Datos de los porcentajes de disolución de las pruebas a los parámetros de concentración y temperatura.

N° pruebas	T [°F]	M	% Disolución
1	100	0,1	7,79
1	150	0,1	10,56
1	200	0,1	22,92
1	100	0,3	0,4
1	150	0,3	7,08
1	200	0,3	11,85
1	100	0,5	0
1	150	0,5	1,51
1	200	0,5	3,73

#### 4.2.1 Análisis estadístico

Determina cuál de los dos factores (temperatura y concentración) influye más en el porcentaje de disolución del sulfato de bario. El diagrama de Pareto (Figura 21) se determina cómo influye la concentración, la temperatura y sus interacciones en el porcentaje de disolución. De igual manera que en el Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA, la temperatura es el factor que más influyen en disolución y las interacciones entre estos afectan negativamente. Además, los factores por encima de la línea vertical azul tienen igual significado anteriormente mencionado.

**Figura 21.** Diagrama de Pareto



Con la tabla Anova (Tabla 9) se hace el mismo análisis anteriormente del Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA, presentando de igual manera tres parámetros mayores a 0,05 que no influyen en la correlación pero se tienen en cuenta ya que al hacer un análisis de varianza el error en la correlación será mayor.

**Tabla 9.** Tabla Anova.

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>Valor-P</b>
A:Temperatura	1	0,01
B:Concentración	1	0,0061
AA	1	0,4195
AB	1	0,0744
BB	1	0,4468
Error total	3	
Total corregido	8	

De esta forma se obtiene la correlación del Porcentaje de Disolución en el rango de concentración de 0,1 a 0,5 M y de 100 a 200 °F. El estadístico R-Cuadrada es de 96,814%, indica que el modelo ajustado explica 96,814% de la variabilidad en la disolución.

$$\% \text{ Disolución} = 2,06736 + 0,0187333 * T - 6,9 * M + 0,000559333 * T^2 - 0,285 * T * M + 32,7083 * M^2$$

Donde:

T: Temperatura [°F]

M: Concentración [M]

### 4.3 CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN DEL SULFATO DE BARIO CON EL TRATAMIENTO QUÍMICO BARIEX-H.

Para su elaboración es importante suministrar los datos al software STATGRAPHICS CENTURION XVI, de la misma forma que el Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA y DTPA a cada una de las concentraciones (M) y temperaturas (°F) a los tiempos de remojo de veinticuatro horas (24 hr), los cuales se obtienen de las pruebas de laboratorio realizadas. Los datos se muestran en la Tabla 10.

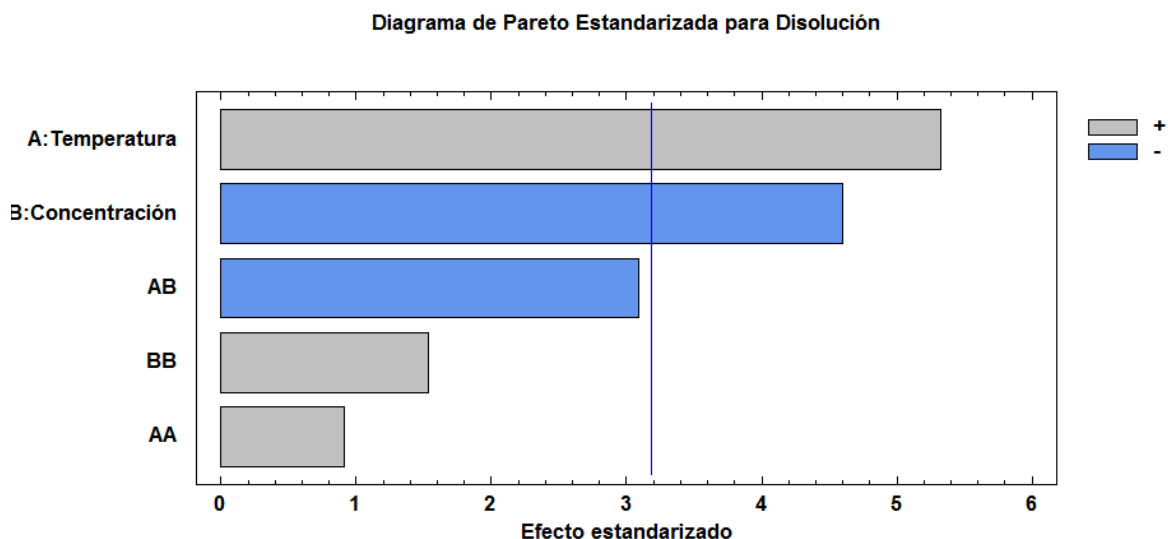
**Tabla 10.** Datos de los porcentajes de disolución de las pruebas a los parámetros de concentración y temperatura

N° pruebas	T [°F]	M	% Disolución
1	100	0,1	3,98
2	150	0,1	10,72
3	200	0,1	27,45
4	100	0,3	1,85
5	150	0,3	4,33
6	200	0,3	10,35
7	100	0,5	0
8	150	0,5	4
9	200	0,5	5,66

#### 4.3.1 Análisis estadístico

Determina cuál de los dos factores (temperatura y concentración) influye más en el porcentaje de disolución del sulfato de bario. El diagrama de Pareto (Figura 22) Se observa el mismo comportamiento del Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA y DTPA, indicando que el parámetro que más influye en la disolución es la temperatura.

**Figura 22** Diagrama de Pareto.



Con la tabla Anova (Tabla11) se hace el mismo análisis anteriormente del  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  y DTPA, presentando de igual manera tres parámetros mayores a 0,05 siendo el análisis igual.

**Tabla 11.** Tabla Anova.

Fuente	GL	Valor-P
A:Temperatura	1	0,0129
B:Concentración	1	0,0193
AA	1	0,4278
AB	1	0,0538
BB	1	0,2229
Error total	3	
Total corregido	8	

De esta forma se obtiene la correlación del Porcentaje de Disolución en el rango de concentración de 0,1 a 0,5 M y de 100 a 200 °F. El estadístico R-Cuadrada es de 95,4042 %, indica que el modelo ajustado explica 95,4042 % de la variabilidad en disolución.

$$\% \text{ Disolución} = -2,64583 + 0,0352083 * T - 7,1625 * M + 0,000746 * T^2 - 0,44525 * T * M + 78,125 * M^2$$

Donde:

T: Temperatura [°F]

M: Concentración [M]

#### 4.4 VALIDACIÓN DE LAS CORRELACIONES

Para la validación de la correlación se escoge el valor de 0,15M, temperatura 175°F y tiempos de remojo de 24 horas para cada tratamiento químico, ya que estos se encuentran en una región experimental donde los porcentajes de disolución son mejores. Tabla12.

**Tabla 12.** Datos para las validaciones de correlaciones

Tratamiento	[M]	T[°F]	t (hr)
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	0,15	175	24
DTPA			
BARIEX-H			

Después de determinar el porcentaje de disolución del Sulfato de Bario por el método gravimétrico para el procedimiento experimental y por la correlación para cada uno del tratamiento químico, Tabla 13.

**Tabla 13.** Porcentaje de disolución experimentalmente y por correlación.

Tratamiento	% Disolución		$\Delta$ % Dis
	experimental	Correlación	
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA	9,6	10,95	1,35
DTPA	14,2	14,69	0,49
BARIEX-H	9,96	15,36	5,4

Se determina que la correlaciones del Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA y DTPA se ajusta de la mejor forma al porcentaje de disolución experimentalmente. Aunque, el BARIEX-H no presenta el mismo comportamiento, con porcentajes de disolución menores que el Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA y DTPA. Esto posiblemente se debe a un error de procedimiento, ya que con un solo experimento no se debería afirmar que este tratamiento químico presenta una menor capacidad de disolución, debido que en los 108 experimentos realizados anterior mente para cada una de las concentraciones y temperaturas el BARIEX-H siempre presento el mayor porcentaje de disolución, pero este valor se encuentra en el intervalo de confianza del 95% lo cual indica que el valor experimental es un buen resultado.

## 5. CONCLUSIONES

- Contrario a las expectativas, se observa que la capacidad de disolución es inversamente proporcional a la concentración del tratamiento. Debido que al aumentar la concentración se forma una coraza protectora complejante sobre la superficie de la barita que impide el acceso a esta.
- Los tiempos de remojo en los campos donde se presenta escama de sulfato de bario, deben ser mayores a seis horas, debido a que después de dicho tiempo se presenta una disolución significativa de  $\text{BaSO}_4$ , exceptuando para las mejores condiciones de concentración y temperatura alcanza a tener un porcentaje de disolución más alta.
- Se tiene una correlación para evaluar la eficiencia de disolución del BARIEX-H, DTPA y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  de 100 a 200°F y de 0,1 a 0,5 M.
- La eficiencia de disolución no supera un treinta por ciento, lo cual confirma lo difícil de tratar la escama de Sulfato de Bario.

## 6. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas de disolución de sulfato de bario a concentraciones menores a 0,1M de los tratamientos químicos, con la finalidad de analizar cual concentración presenta un mayor porcentaje de disolución respecto a la de 0,1M.
- Reformular un nuevo tratamiento químico para la disolución de sulfato de bario, a alto pH y aumentar el número de grupos funcionales del agente quelante ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  y DTPA) para que haya un mayor número de iones bario quelados.
- Realizar pruebas de disolución de sulfato de bario a altas presiones (1500 PSI) para validar que no se presenta un aumento en la capacidad de disolución, confrontada a condiciones atmosféricas.

## BIBLIOGRAFÍA

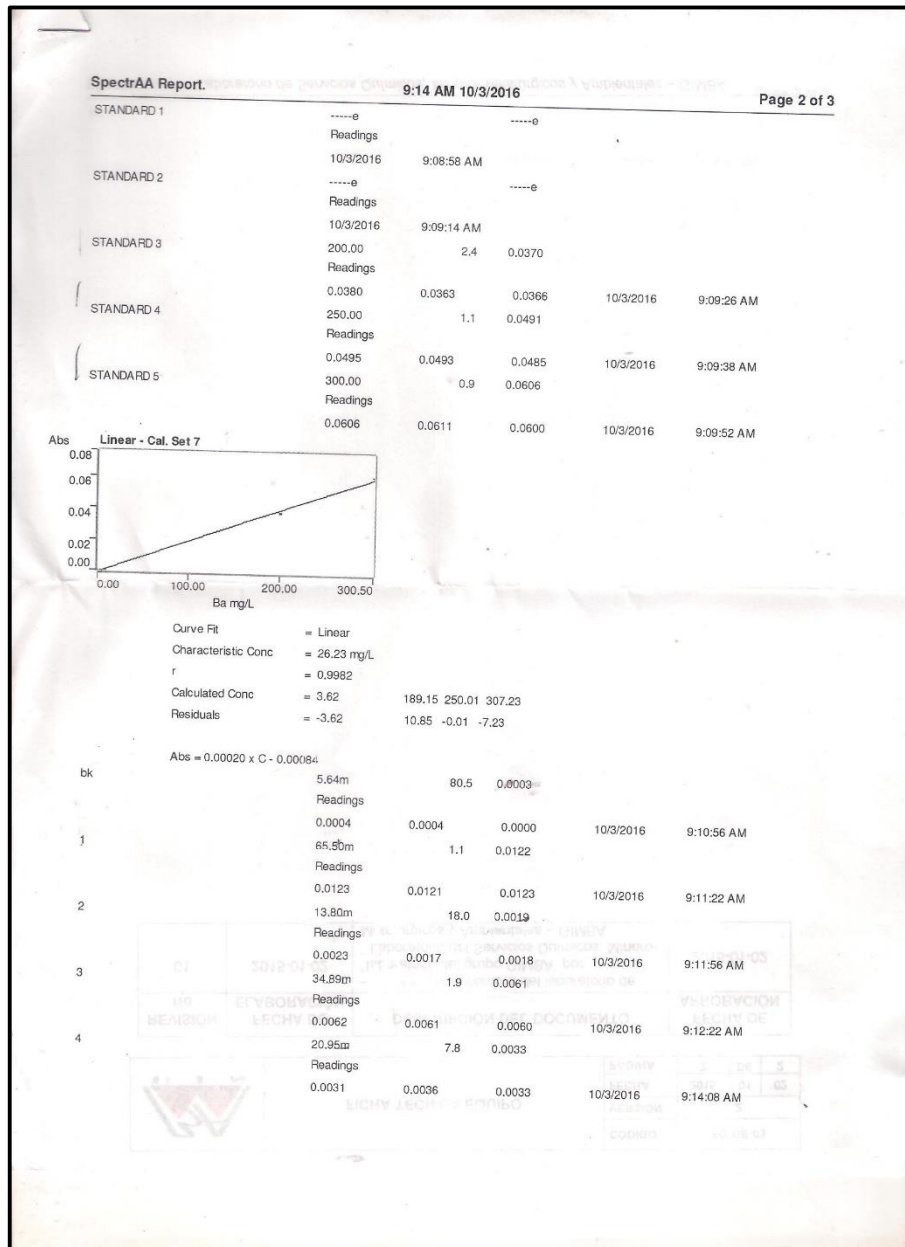
- AHMED Tarek, and MCKINNE Paul D. Advanced Reservoir Engineering. Elsevier Science. [online] Amsterdam, 1996. [citado; 12 Enero 2016]. Disponible en internet: <https://www.elsevier.com/books/advanced-reservoir-engineering/ahmed-phd-pe/978-0-7506-7733-2>
- ABDU, Medhat.; et al. Finding Value in Formation Water: Oilfield Review, [online] 2011. [Recuperado: 6 Agosto 2016] Disponible en internet: [https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/spanish99/aut99/p30\\_49.pdf](https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish99/aut99/p30_49.pdf)
- CIVAN, F. Reservoir Formation Damage. Segunda Edición. [online] Houston, TX: Gulf Publishing Company, 2007. [citado; 9 Enero 2016]. Disponible en internet: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780750677387>
- Clemmit, A.F., Ballance, D.C., and Hunton, A.G. The Dissolution of Scales in Oilfield Systems. [online] 1985 september. Paper SPE 14010 [Recuperado: 3 Abril 2016] Disponible en : OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-14010-MS>.
- CRABTREE, Mike.; et al. La lucha contra las incrustaciones-Remoción y prevención. Oilfield Review, [online] 1999. [Recuperado: 5 enero 2016]. Disponible en Internet: [https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/spanish99/aut99/p30\\_49.pdf](https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish99/aut99/p30_49.pdf)
- Cenk, T.; et al. Stochastic Analysis of Inorganic Scale Buildup in Seawater Injection of Waterflooding Operations. Journal of Petroleum Engineers. [online] 2016 February. SPE-178965-MS. [Recuperado: 3 Abril 2016] Disponible en : OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-178965-MS?id=conference-paper%2FSPE-178965-MS>
- Chang, F.F., Nasr, H.A. Matrix Acidizing of Carbonate Reservoirs Using Organic Acids and Mixture of HCl and Organic Acids. SPE-116601-MS [online] 2008. [Recuperado: 06 Marzo 2016] Disponible en: OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-116601-MS?id=conference-paper%2FSPE-116601-MS>
- FRENIER, Wayne. W. Novel Scale Removers Are Developed for Dissolving Alkaline Earth Deposits. SPE *International Symposium on Oilfield Chemistry*, 13-16. [online] 2001 February. SPE-65027-MS. [Recuperado: 5 Marzo 2016] Disponible en: OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-65027-S?id=conference-paper%2FSPE-65027-MS>
- LEE, J., ROLLINS, J. y SPIVEY, J. Pressure Transient Testing. Segunda Edición, Society on Petroleum Engineers Inc. Richardson, Texas. 2003.

- MARTINEZ,Raúl. ACHURY,Diana. Modelamiento de la depositación de escamas de carbonato de calcio en el wellbore. Trabajo de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad Físico Química. 2013. 80 p.
- MILLIGAN, Mike. Well Stimulation Using Acids. Journal of Canadian Petroleum Technology. [ONLINE] 1994 Enero. Vol. 33, N° 01. PETSOC-94-01-01. [Recuperado: 6 Abril 2016] Disponible en : OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/journal-paper/PETSOC-94-01-01?id=journal-paper%2FPETSOC-94-01-01>
- Myles Martin, JORDAN. OLADEJI , Emmanuel. New Insights on the Impact of Surface Area to Fluid Volume as it Relates to Sulphate Dissolver Performance. SPE International Conference on Oilfield Scale. [online] 2012. SPE-153098-MS . [Recuperado: Agosto 2016] Disponible en: OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-153098-MS?id=conference-paper%2FSPE-153098-MS>
- NESSE, William. D. Introduction to Optical Menrelogy. Third edition. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2004.705p.
- Putnis, Andrew. JUNTA, Jodi. Dissolution of barite by a chelating ligand: An atomic force microscopy study. Elsevier Science Ltd. [online] 1995. Vol. 59, N° 22. [Recuperado: 06 Marzo 2016] Disponible en : Elsevier Science, vía Universidad Industrial de Santander: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001670379500324X>
- PUTNIS, Andrew. PUTNIS, J.M. and PAUL, J.M. The Efficiency of a DTPA-Based Solvent in the Dissolution of Barium Sulfate Scale Deposits. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. [online] 1995. [Recuperado: Abril 2016] Disponible en : OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-29094-MS?id=conference-paper%2FSPE-29094-MS>
- PUTNIS, Christine V.; KOWACZ, Magdalena and PUTNIS, Andrew. The mechanism and kinetics of DTPA-promoted dissolution of barite. [online] 2008. [Recuperado: 20 Marzo 2016] Disponible en: Elsevier Science, vía Universidad Industrial de Santander.
- R.L. Morris, J.M. Paul. Sulfate scale dissolution. [online] 1990. [Recuperado: junio 2016] Disponible en internet: <https://www.google.com/patents/WO1990011972A1?cl=en>


- Shaughnessy, C.M. EDTA Removes Formation Damage at Prudhoe Bay. Journal of Petroleum Technology. [online] 1995 Octubre. Vol. 35, N° 10. [Recuperado: 10 Marzo 2016] Disponible en: OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/journal-paper/SPE-11188-PA?id=journal-paper%2FSPE-11188-PA>
  
- VETTER, O. J. Oilfield scale – Can We Handle It?. Journal of Petroleum Engineers. [online] 1976 Diciembre. Vol. 28, N° 12. SPE-5879- PA. [Recuperado: 3 Abril 2016] Disponible en : OnePetro, vía Universidad Industrial de Santander: <https://www.onepetro.org/download/journal-paper/SPE-5879-PA?id=journal-paper%2FSPE-5879-PA>

# ANEXOS

**Anexo A.** Pruebas preliminares en el Rocking y pruebas Botellas para evaluar el efecto de la presión.



## Anexo B. Hoja de seguridad de los tratamientos químicos.

	<b>MSDS HOJA DE SEGURIDAD DE PRODUCTOS .</b>	SG-QHSE-F-58
		VERSION: 02
		FECHA 23/04/2013

**1. Identificación del producto**

Nombre del Producto	WP Dissolver17-EDTA
Proveedor	PETROINGENIERIA REGIONAL ANTIOQUIA "PETRORAZA S.A.S"
Dirección	CALLE 80 SUR #47D-16
Teléfono	57 (4) 2882644
e-mail:	calidad@petroraza.com
Código del producto	002
Usos recomendados	Estimulación de pozos
Teléfono de Emergencia	<b>EMERGENCIAS:</b> TEL CISPROQUIM: 018000916012 PETRORAZA S.A.S. AL 054 2882644 NATALIA OSPINA 3104293574

Nombre químico genérico	disodium EDTA
Sinónimos	EDTA
N° CAS	NO REGISTRA
Naturaleza Química	Orgánica
Componentes peligrosos	No registra
Nombre genérico de los componentes peligrosos	No registra
Concentración (es):	Propietaria del fabricante
Impurezas que contribuyen al peligro	No registra

**8. Propiedades Físicas y químicas:**

Estado físico/color	Líquido de color amarillo pálido.
Olor	Ligero olor ácido
pH	4.5-6
Gravedad específica	1.18-1.22
Densidad	N/A
Temperatura de auto ignición	N/A
Punto ebullición	100°C
Flash Point	140°F
Presión de vapor	Idéntica al agua
Solubilidad	Totalmente miscible
Viscosidad	No determinado

### Anexo C. Tablas y graficas de resultados para EDTA a T=200°F

#### EDTA 0,5M

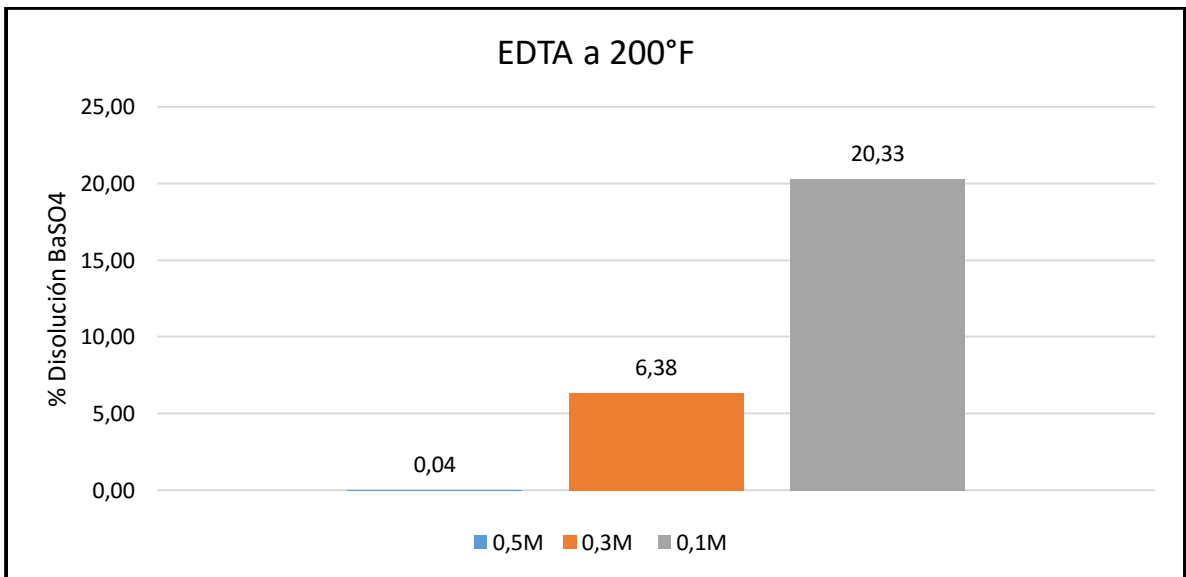
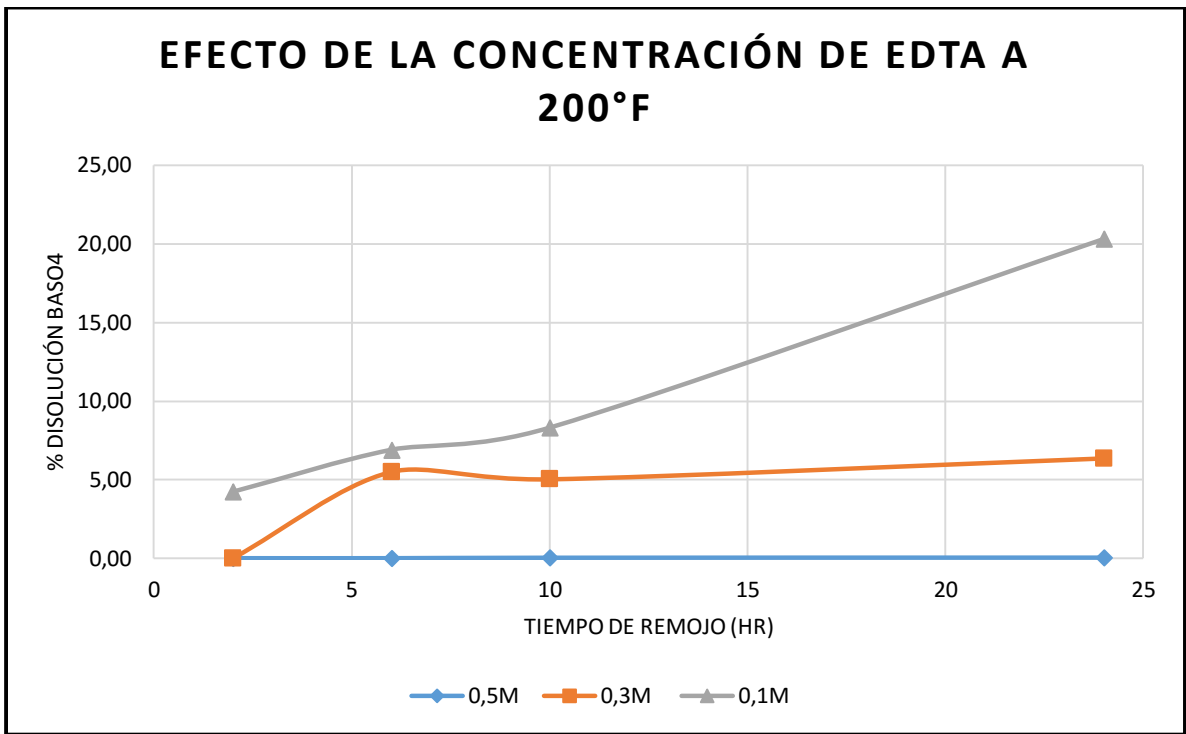
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	8,3354	8,3381	1,1068	9,5450	8,4382	0,0000	0,00
6			8,3384	1,1180	9,4927	8,3747	0,0000	0,00
10			8,3363	1,0914	9,2346	8,1432	0,1931	0,03
24			8,3331	1,1026	9,1998	8,0972	0,2359	0,04

#### EDTA 0,3M

Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	5,0012	5,002	1,1138	6,2816	5,1678	0,0000	0,00
6			5,0011	1,0947	5,9028	4,8081	0,1930	5,51
10			5,001	1,1001	5,9246	4,8245	0,1765	5,04
24			5,0018	1,0978	5,8763	4,7785	0,2233	6,38

#### EDTA 0,1M

Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	1,6670	1,6668	1,1072	2,7246	1,6174	0,0494	4,23
6			1,6610	1,0951	2,6758	1,5807	0,0803	6,91
10			1,6634	1,0832	2,6498	1,5666	0,0968	8,31
24			1,664	1,093	2,5202	1,4272	0,2368	20,33

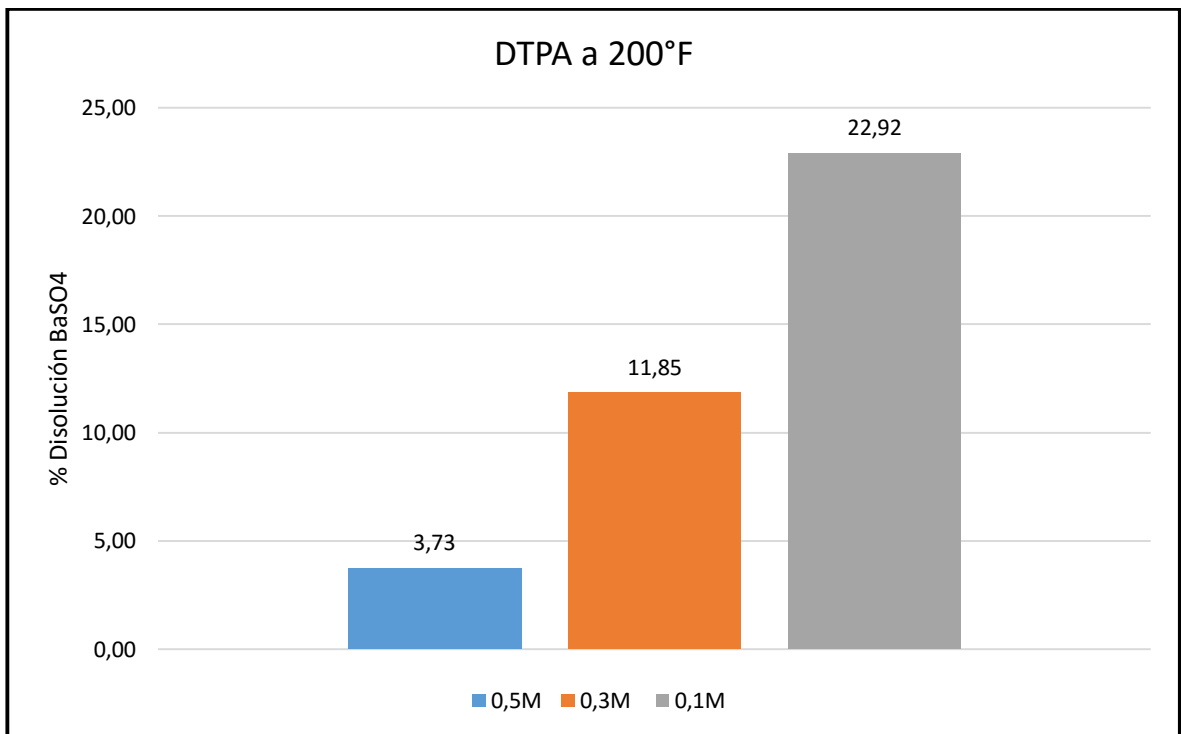
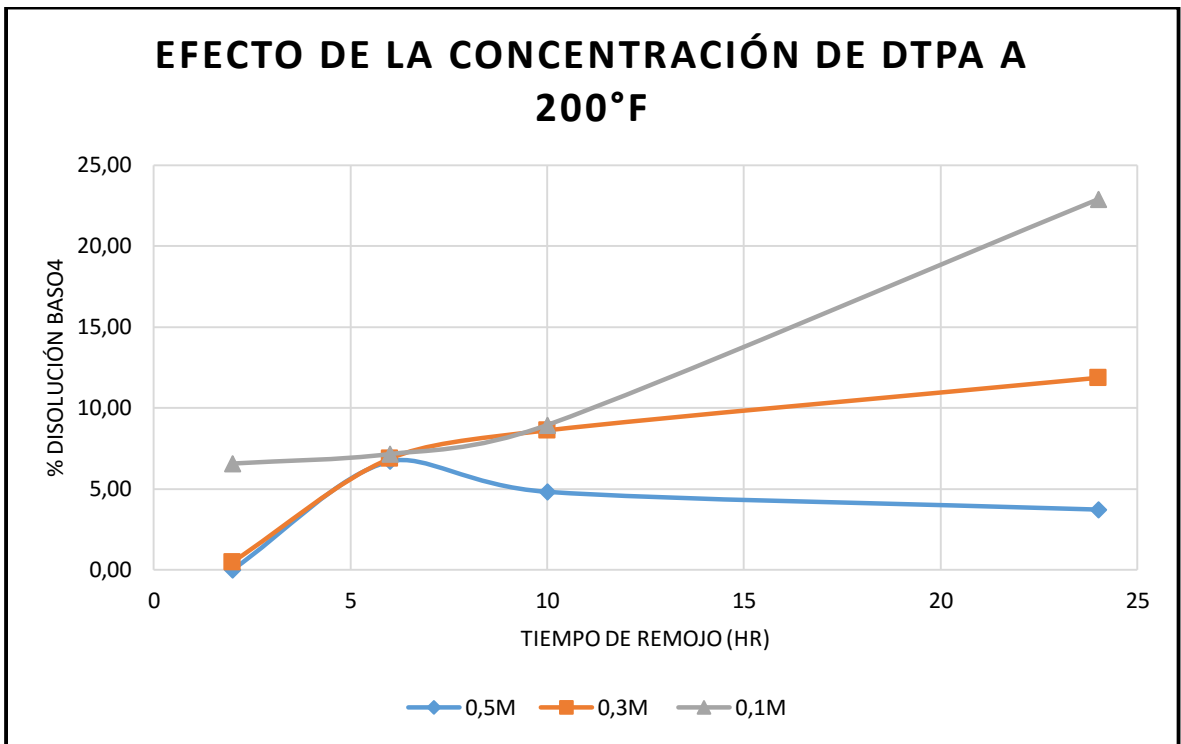


Anexo D. Tablas y graficas de resultados para DTPA a T=200°F

DTPA 0,5M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	8,3354	8,3363	1,1066	9,6384	8,5318	0,0000	0,00
6			8,3341	1,1068	9,0494	7,9426	0,3915	6,71
10			8,3359	1,0856	9,1396	8,0540	0,2819	4,83
24			8,3369	1,1064	9,2256	8,1192	0,2177	3,73

DTPA 0,3M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	5,0012	5,0015	1,1119	6,0963	4,9844	0,0171	0,49
6			5,0022	1,1047	5,8664	4,7617	0,2405	6,87
10			5,0004	1,0824	5,7813	4,6989	0,3015	8,61
24			5,0022	1,0934	5,6805	4,5871	0,4151	11,85

DTPA 0,1M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	1,6670	1,6644	1,1033	2,6913	1,5880	0,0764	6,56
6			1,6632	1,1	2,6800	1,5800	0,0832	7,15
10			1,6644	1,0825	2,6427	1,5602	0,1042	8,94
24			1,6648	1,0996	2,4973	1,3977	0,2671	22,92



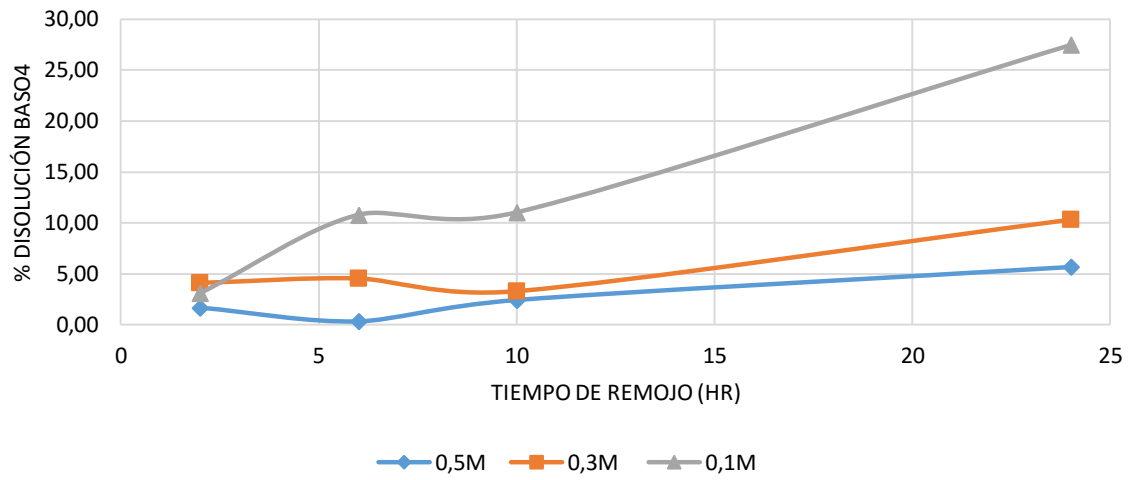
Anexo E. Tablas y graficas de resultados para BARIEX-H a T=200°F

BARIEX-H 0,5M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	8,3354	8,3364	1,1207	9,3593	8,2386	0,0978	1,68
6			8,3366	1,0809	9,3987	8,3178	0,0188	0,32
10			8,3371	1,0813	9,2770	8,1957	0,1414	2,42
24			8,3369	1,1084	9,1149	8,0065	0,3304	5,66

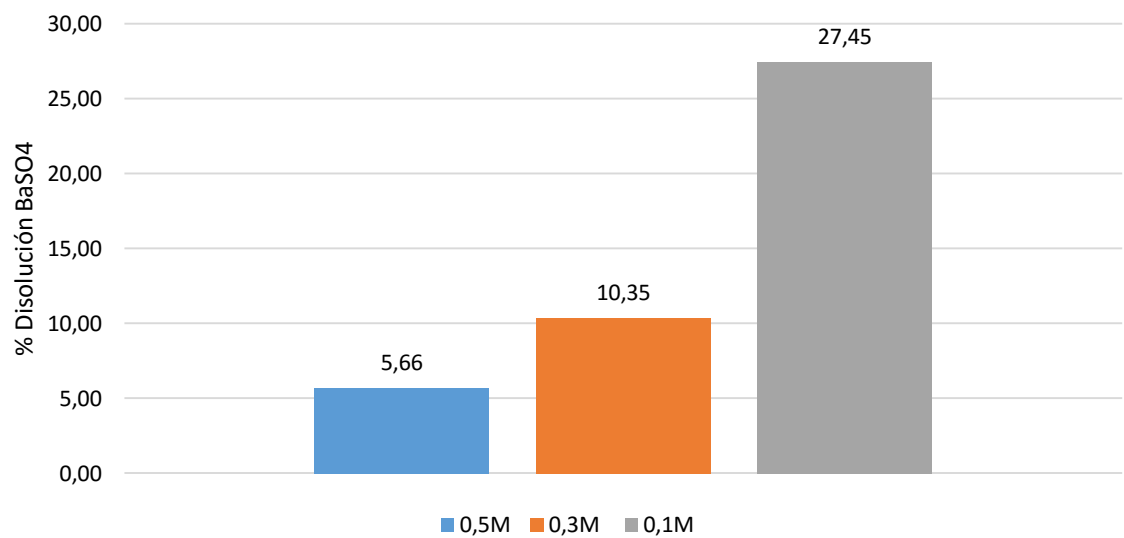
BARIEX-H 0,3M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	5,0012	5,0003	1,1123	5,9687	4,8564	0,1439	4,11
6			5,0032	1,091	5,9347	4,8437	0,1595	4,55
10			5,001	1,0995	5,9852	4,8857	0,1153	3,29
24			5,0027	1,0897	5,7300	4,6403	0,3624	10,35

BARIEX-H 0,1M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	1,6670	1,6671	1,0979	2,7290	1,6311	0,0360	3,08
6			1,6633	1,0963	2,6340	1,5377	0,1256	10,79
10			1,6646	1,0899	2,6260	1,5361	0,1285	11,03
24			1,6656	1,0923	2,4378	1,3455	0,3201	27,45

## EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE BARIEX-H A 200°F



## BARIEX-H a 200F



### Anexo F. Tablas y graficas de resultados para EDTA a T=150°F

#### EDTA 0,5M

Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	8,3354	8,3344	1,1041	10,3900	9,2859	-0,9515	0,00
6			8,3327	1,0986	9,5865	8,4879	-0,1552	0,00
10			8,3345	1,0894	9,2906	8,2012	0,1333	0,02
24			8,3352	1,1211	9,5431	8,4220	-0,0868	0,00

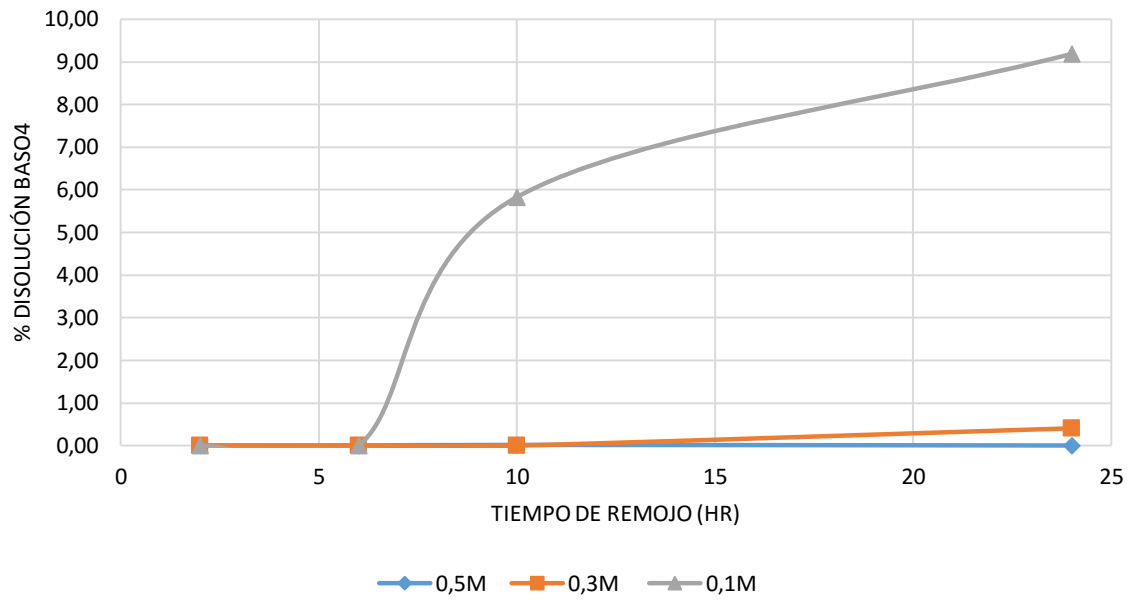
#### EDTA 0,3M

Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	5,0012	4,999	1,1002	6,2900	5,1898	-0,1908	0,00
6			5,0014	1,1024	6,3877	5,2853	-0,2839	0,00
10			5,9957	1,0992	6,0345	4,9353	1,0604	0,00
24			4,9972	1,1165	6,0993	4,9828	0,0144	0,41

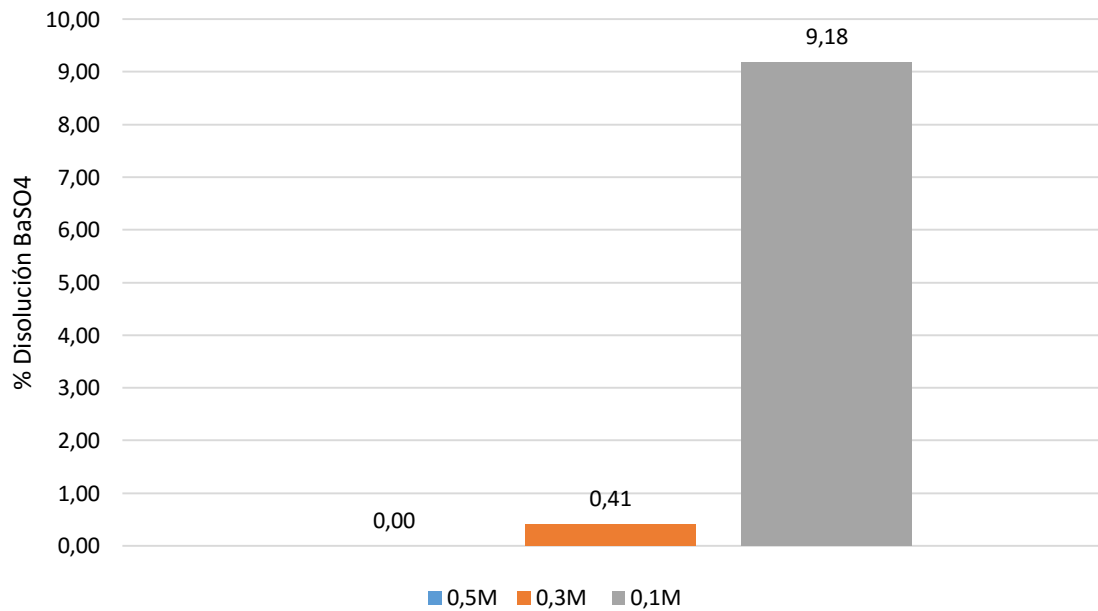
#### EDTA 0,1M

Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	1,6670	1,6621	1,1059	2,8325	1,7266	-0,0645	0,00
6			1,6627	1,0859	2,7608	1,6749	-0,0122	0,00
10			1,6674	1,1007	2,7001	1,5994	0,0680	5,83
24			1,6679	1,1102	2,6709	1,5607	0,1072	9,18

## EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE EDTA A 150°F



## EDTA a 150°F



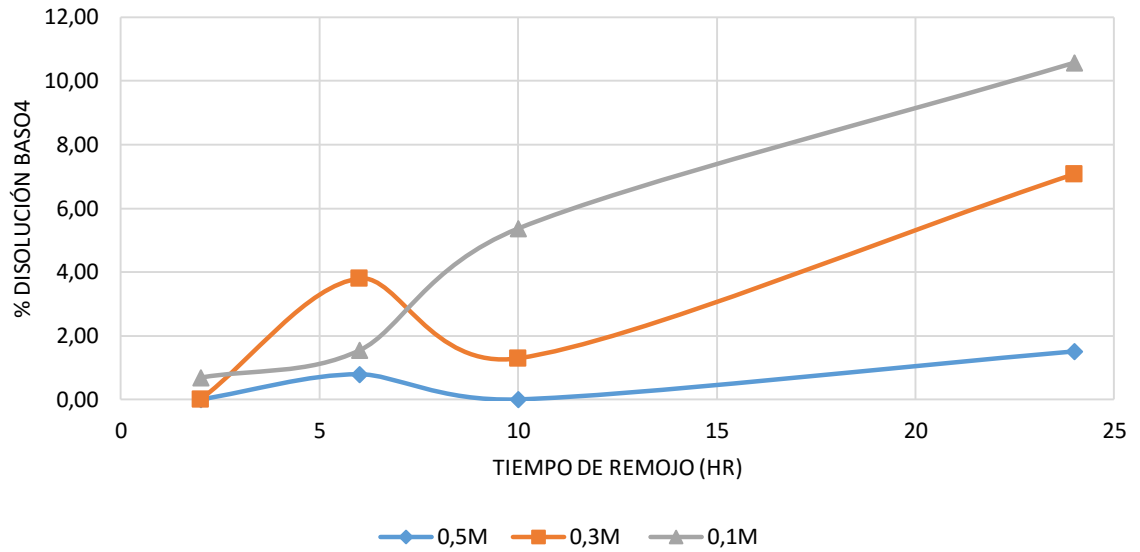
**Anexo G. Tablas y graficas de resultados para DTPA a T=150°F**

DTPA 0,5M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	8,3354	8,3328	1,1067	9,4737	8,3670	-0,0342	0,00
6			8,3318	1,1011	9,3866	8,2855	0,0463	0,79
10			8,3322	1,0998	9,6066	8,5068	-0,1746	0,00
24			8,3342	1,0946	9,3405	8,2459	0,0883	1,51

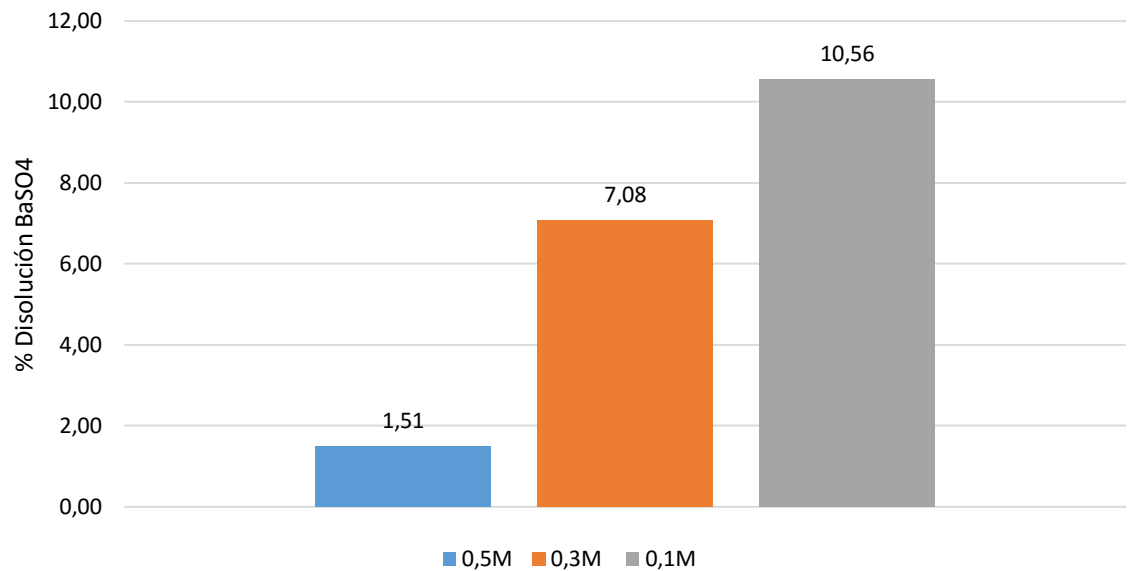
DTPA 0,3M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	5,0012	4,9963	1,0878	6,1953	5,1075	-0,1112	0,00
6			4,9965	1,0943	5,9579	4,8636	0,1329	3,80
10			4,9966	1,1004	6,0518	4,9514	0,0452	1,29
24			4,9968	1,103	5,8522	4,7492	0,2476	7,08

DTPA 0,1M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	1,6670	1,6674	1,1017	2,7610	1,6593	0,0081	0,69
6			1,6620	1,092	2,7360	1,6440	0,0180	1,55
10			1,6632	1,1028	2,7035	1,6007	0,0625	5,37
24			1,6621	1,0968	2,6360	1,5392	0,1229	10,56

### EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE DTPA A 150°F



### DTPA a 150°F



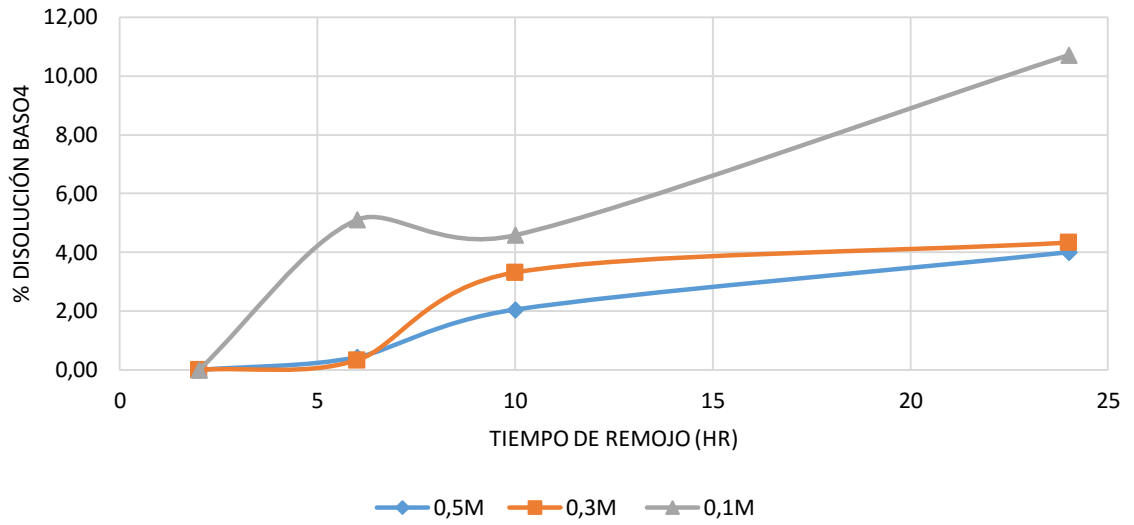
Anexo H. Tablas y graficas de resultados para BARIEX-H a T=150°F

BARIEX-H 0,5M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	8,3354	8,3309	1,0921	9,7854	8,6933	-0,3624	0,00
6			8,3303	1,089	9,3941	8,3051	0,0252	0,43
10			8,3336	1,1037	9,3176	8,2139	0,1197	2,05
24			8,3341	1,1109	9,2115	8,1006	0,2335	4,00

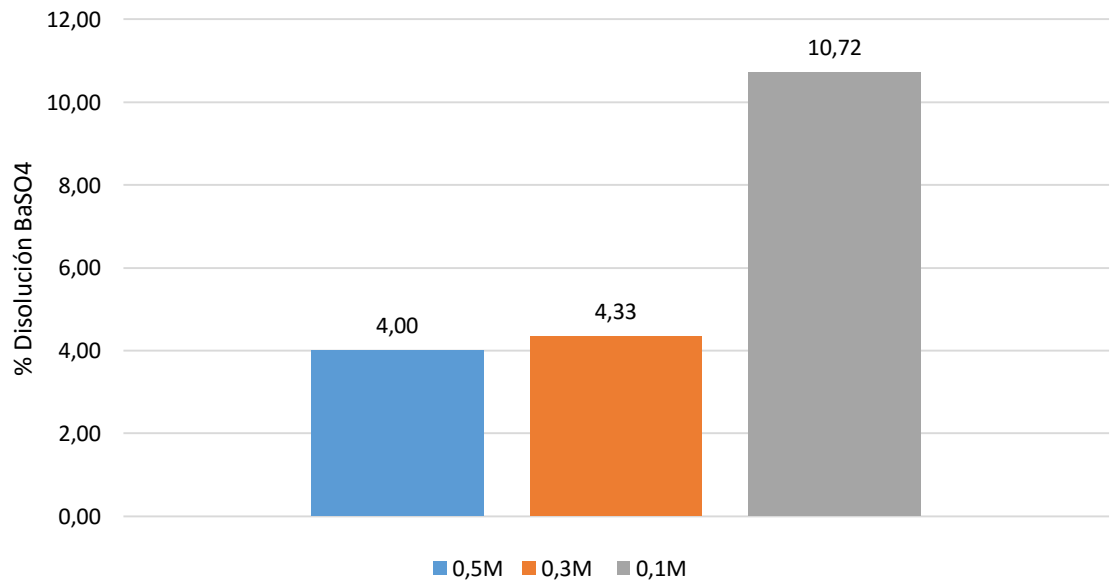
BARIEX-H 0,3M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	5,0012	4,995	1,0987	6,1116	5,0129	-0,0179	0,00
6			4,9983	1,1148	6,1016	4,9868	0,0115	0,33
10			4,9986	1,1137	5,9963	4,8826	0,1160	3,32
24			4,9976	1,1208	5,9669	4,8461	0,1515	4,33

BARIEX-H 0,1M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	1,6670	1,661	1,1055	2,8133	1,7078	-0,0468	0,00
6			1,6631	1,0886	2,6922	1,6036	0,0595	5,11
10			1,6629	1,1006	2,7101	1,6095	0,0534	4,59
24			1,6647	1,1115	2,6513	1,5398	0,1249	10,72

### EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN BARIEX-H A 150°F



### BARIEX-H a 150°F

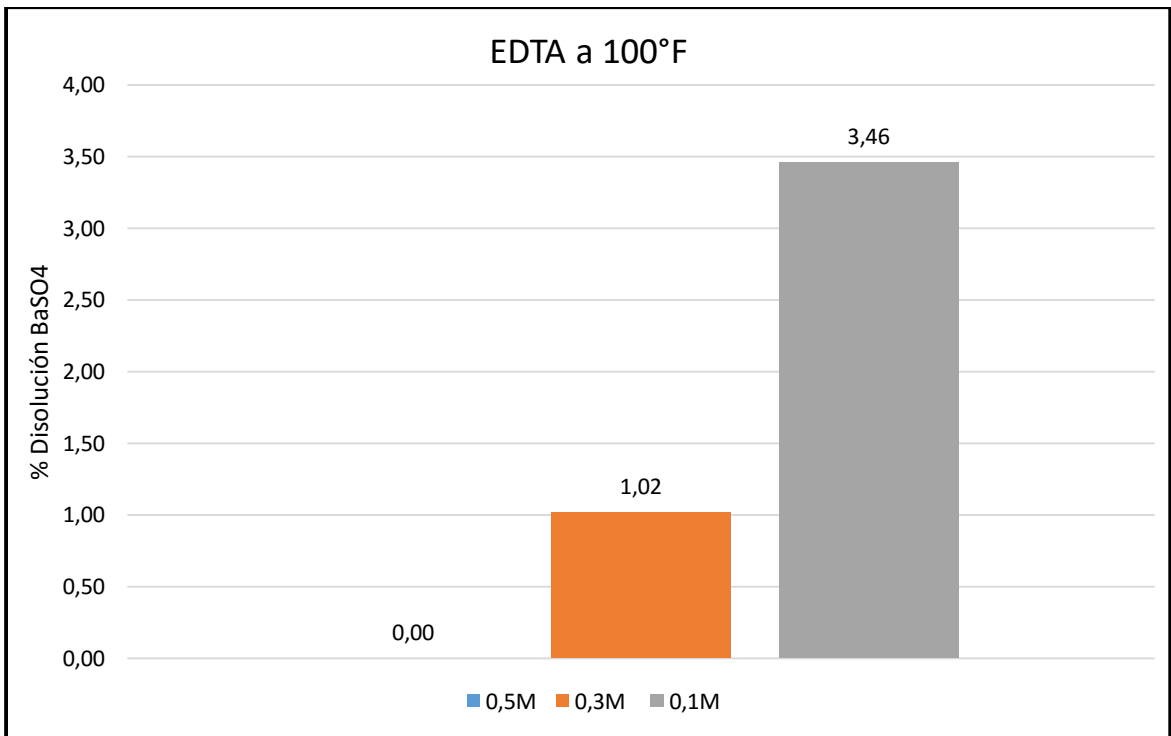
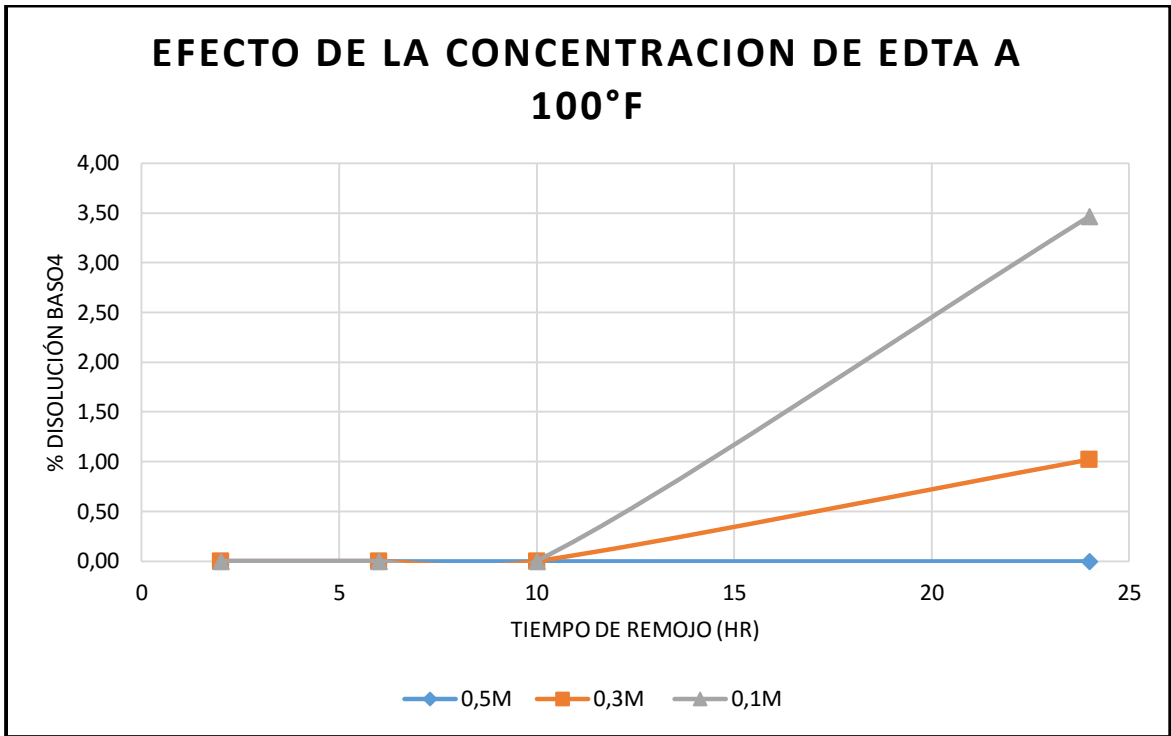


### Anexo I. Tablas y graficas de resultados para EDTA a T=100°F

EDTA 0,5M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	8,3354	8,3349	1,0843	10,5264	9,4421	0,0000	0,00
6			8,3333	1,1008	9,8859	8,7851	0,0000	0,00
10			8,3335	1,1276	9,8259	8,6983	0,0000	0,00
24			8,3348	1,076	9,7230	8,6470	0,0000	0,00

EDTA 0,3M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	5,0012	4,9998	1,0757	6,2058	5,1301	0,0000	0,00
6			4,9992	1,1006	6,2677	5,1671	0,0000	0,00
10			5,0006	1,1024	6,2726	5,1702	0,0000	0,00
24			5,0012	1,1015	6,0670	4,9655	0,0357	1,02

EDTA 0,1M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	1,6670	1,6657	1,0969	2,7701	1,6732	0,0000	0,00
6			1,6658	1,1014	2,7984	1,6970	0,0000	0,00
10			1,6647	1,112	2,7913	1,6793	0,0000	0,00
24			1,6661	1,0829	2,7086	1,6257	0,0404	3,46



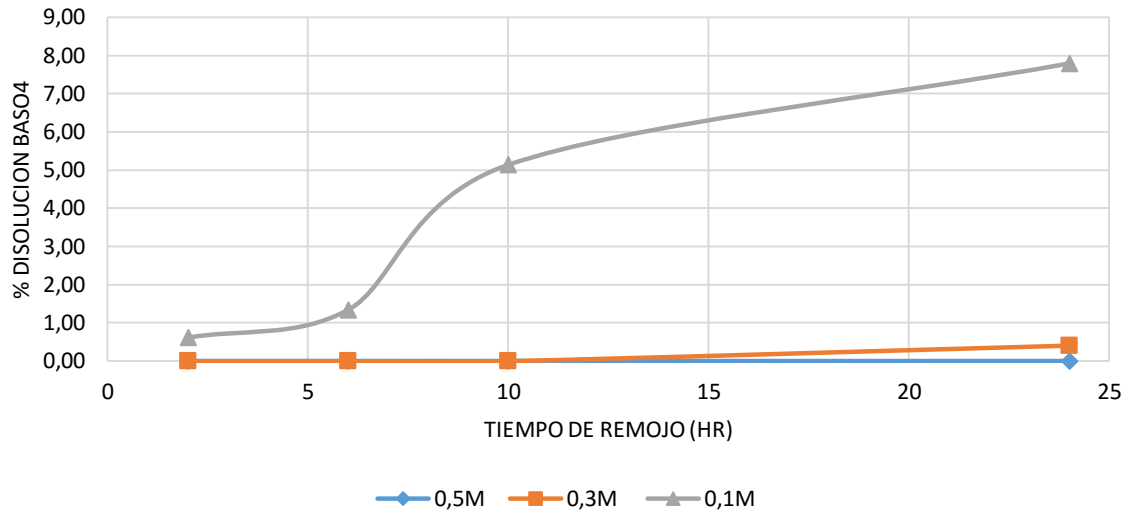
### Anexo J. Tablas y graficas de resultados para DTPA a T=100°F

DTPA 0,5M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	8,3354	8,3327	1,0952	9,6878	8,5926	0,0000	0,00
6			8,3322	1,0994	9,6158	8,5164	0,0000	0,00
10			8,331	1,1016	9,4599	8,3583	0,0000	0,00
24			8,3311	1,0955	9,5243	8,4288	0,0000	0,00

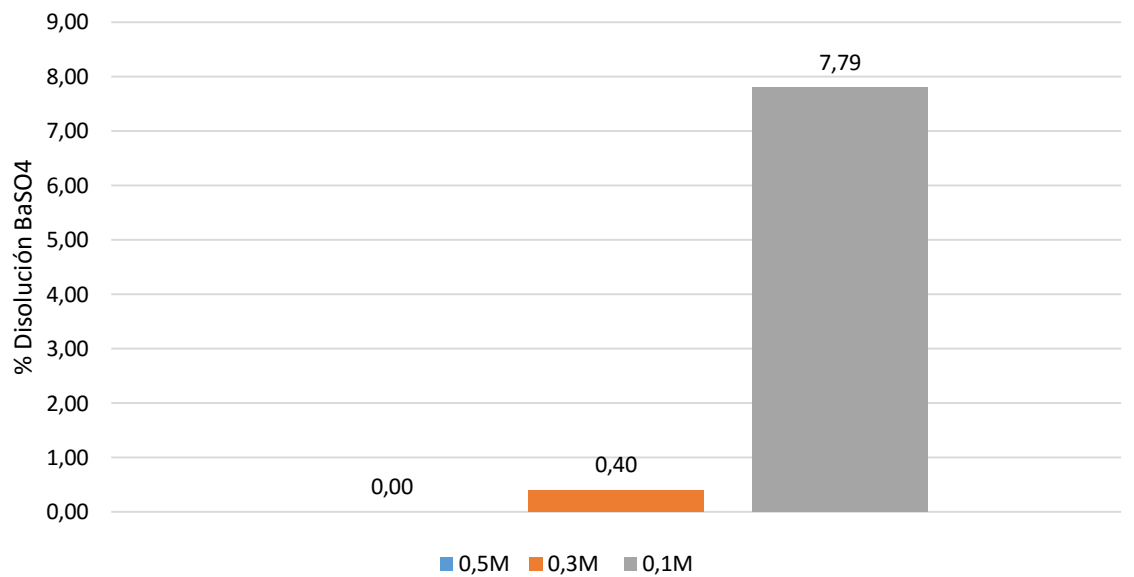
DTPA 0,3M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	5,0012	5,0005	1,0966	6,1852	5,0886	0,0000	0,00
6			4,9993	1,1069	6,2582	5,1513	0,0000	0,00
10			5,0005	1,101	6,1073	5,0063	0,0000	0,00
24			5,0008	1,095	6,0818	4,9868	0,0140	0,40

DTPA 0,1M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	1,6670	1,6645	1,094	2,7513	1,6573	0,0072	0,62
6			1,6652	1,1009	2,7504	1,6495	0,0157	1,35
10			1,6646	1,0971	2,7018	1,6047	0,0599	5,14
24			1,6667	1,0944	2,6702	1,5758	0,0909	7,79

## EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE DTPA A 100°F



## DTPA a 100°F



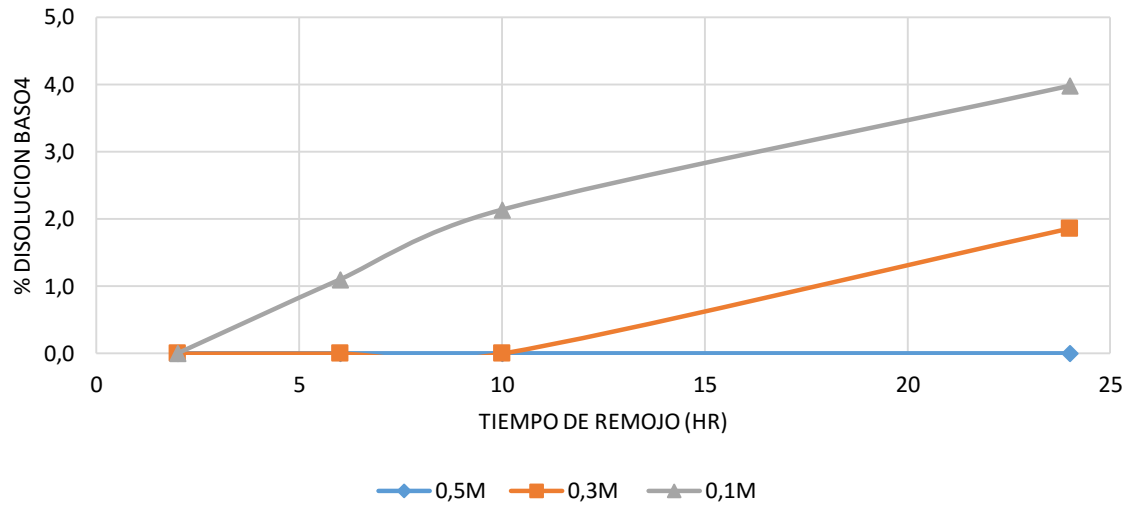
Anexo K. Tablas y graficas de resultados para BARIEX-H a T=100°F

BARIEX-H 0,5M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	8,3354	8,3319	1,0864	9,7418	8,6554	0,0000	0,0
6			8,3310	1,0986	9,7562	8,6576	0,0000	0,0
10			8,3316	1,0974	9,7149	8,6175	0,0000	0,0
24			8,3313	1,102	9,4638	8,3618	0,0000	0,0

BARIEX-H 0,3M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	5,0012	5,001	1,0932	6,2065	5,1133	0,0000	0,00
6			4,9998	1,1022	6,1533	5,0511	0,0000	0,00
10			5,0011	1,1026	6,2444	5,1418	0,0000	0,00
24			5,0007	1,0842	6,0200	4,9358	0,0649	1,85

BARIEX-H 0,1M								
Tiempo de remojo (h)	Vol. EDTA (ml)	Peso BaSO4 Teórico (g)	Peso BaSO4 Real (g)	Peso filtro (g)	Peso filtro + BaSO4 d.p. (g)	BaSO4 remanente	Disolución BaSO4	% Disolución BaSO4
2	50	1,6670	1,666	1,0968	2,7754	1,6786	0,0000	0,00
6			1,6658	1,102	2,7550	1,6530	0,0128	1,10
10			1,6647	1,1002	2,7400	1,6398	0,0249	2,14
24			1,6659	1,0891	2,7086	1,6195	0,0464	3,98

### EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE BARIEX - H A 100°F



### BARIEX -H a 100°F

