



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo de un Nanofluido Base Fosfonato Para la Inhibición de la Precipitación de Carbonato de Calcio

Maribel Franco Aguirre

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2017

Desarrollo de un Nanofluido Base Fosfonato Para la Inhibición de la Precipitación de Carbonato de Calcio

Maribel Franco Aguirre

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería – Ingeniería de Petróleos

Director:

Ph.D., M.Sc., Ingeniero Químico, Farid B. Cortés

Línea de Investigación:

Daño de Formación

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi”

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2017

Dedicatoria

A mi madre por haber sido la mujer más increíble que conocí. Por su amor infinito y su fortaleza.

Agradecimientos

Agradezco a mi director, el Profesor Farid B. Cortés, por sus enseñanzas y apoyo, durante el desarrollo de esta tesis.

Agradezco al Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi” por acogerme durante el desarrollo de mi tesis y por los conocimientos compartidos, que me permitieron mejorar en cada etapa, para culminar este proceso de aprendizaje.

Agradezco al Área Curricular de Ingeniería Química e Ingeniería de Petróleos de la mano del Profesor Abel Naranjo Agudelo, y a la Facultad de Minas por otorgarme la beca de derechos académicos, la cual me permitió llevar a cabo mis estudios de posgrado.

Resumen

Las escamas inorgánicas afectan la productividad de los yacimientos de crudo, debido a su incidencia en la permeabilidad y en la porosidad, por el taponamiento que éstas generan en la matriz de formación. Además, las escamas dificultan el funcionamiento de los equipos, generando deterioro de diferentes accesorios como tuberías, válvulas y bombas; afectando notoriamente el flujo de los fluidos de producción. En este sentido, esta tesis tiene como objetivo desarrollar un nanofluido base fosfonato con capacidad para la inhibición y remediación de la precipitación de carbonato de calcio, en yacimientos no convencionales tipo tight; con evaluación del efecto de la concentración de fosfonato como reactivo en la síntesis del nanofluido, a partir de pruebas a condiciones estáticas (para determinar la eficiencia de inhibición del tratamiento) y a condiciones dinámicas de alta presión y temperatura, para determinar la concentración óptima de mayor efectividad. Basado en estos resultados, se realizó una prueba a condiciones de yacimiento, en un sistema de baja permeabilidad, en dos direcciones “inhibición/remediación”.

La ruta de síntesis permitió obtener partículas de calcio – fosfonato (Ca-DTPMP) con morfología más definida a medida que la concentración de fosfonato (DTPMP) aumentó. Así mismo se presentó reducción en el área superficial con el aumento de la concentración de fosfonato (DTPMP). Los resultados mostraron un nanofluido compuesto por 50 ppm de nanopartículas Ca-DTPMP + 10% de fluido de síntesis, con un porcentaje de eficiencia de 72.7% en la inhibición de la precipitación de carbonato de calcio a condiciones estáticas; y a condiciones dinámicas se encontró la misma concentración como la óptima requerida, que permitió la generación de menor porcentaje de daño, correspondiente al 1%. En conclusión, el nanofluido inhibe la generación del daño por depositación de escamas y evita caídas en la permeabilidad efectiva al agua y al aceite del sistema. Por otra parte, en la etapa de remediación, donde se generó un daño del 75%, se pudo observar que el nanofluido removió las escamas inorgánicas depositadas; presentándose un incremento por encima de la permeabilidad base para el aceite, superando la condición de

permeabilidad al aceite por daño, con un aumento del 57% comparado con la permeabilidad base para un yacimiento tipo Tight. El nanofluido no solo remueve el daño sino que también favorece las condiciones de flujo del sistema.

Palabras clave: Carbonato de calcio, fosfonato, inhibición, nanofluido, remediación.

Abstract

The oil wells productivity is affected by inorganic scales, they have an impact on the permeability and porosity, cause a blocking of the formation matrix. Moreover, they impede the operation of equipment, deteriorate the pipelines, valves, pumps and they have a negative impact on the production fluids. In this sense, this study was done with the aim of developing a phosphonate based nanofluid, with the capacity to inhibit and remediate the calcium carbonate precipitation, in non-conventional reservoirs type tight. The effect of phosphonate concentration as reactive in the nanofluid synthesis was assessed. In order to evaluate the inhibition efficiency of the nanofluid, tests in static conditions were carried out. Likewise, tests in well conditions were performed to determinate the optimal concentration and the effect of the treatment on the permeability of the system, in the inhibition/remediation phases.

Particles with more defined morphology were obtained in the case, where the phosphonate concentration was increased, moreover with the increasing of phosphonate concentration, the superficial area was decreased. The results showed a nanofluid composed by 50 ppm of nanoparticles Ca-DTPMP plus 10% of synthesis fluid, with an efficiency of 72.7% in the calcium carbonate inhibition precipitation to static conditions; and to dynamic conditions was found the same concentration as the optimal concentration that caused less damage generation, corresponding to 1%. In conclusion, the nanofluid inhibits the damage generation due to scales deposition and it avoids the effective oil and water permeability declines of the system. In the remediation step, a damage of 75% in the system was generated, however the nanofluid had the capacity to remove the scales, in the case of oil, the decreasing in the permeability was exceeded and the oil permeability had and increasing of 57% in contrast with base permeability for tight reservoirs. In general the nanofluid improving the flow conditions of water and oil.

Keywords: Calcium carbonate, phosphonate, inhibition, nanofluid, remediation.

Contenido

Resumen	IX
Lista de figuras	XIV
Lista de tablas	XV
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVI
Introducción	19
1. Aspectos teóricos	24
1.1 Composición del agua	24
1.2 Agua de producción	25
1.2.1 Características físico-químicas del agua de producción	25
1.3 Escamas inorgánicas	26
1.3.1 Formación de escamas inorgánicas	27
1.3.2 Factores que favorecen la formación de escamas	27
1.3.3 Tipos de escamas inorgánicas	29
1.4 Tratamiento de escamas inorgánicas	31
2. Materiales y métodos	32
2.1 Materiales	32
2.1.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas y nanofluidos	32
2.1.2 Pruebas de evaluación de nanopartículas y nanofluidos	32
2.2 Métodos	32
2.2.1 Síntesis de nanomateriales	32
2.2.2 Caracterización de nanomateriales	33
2.2.3 Pruebas de evaluación estáticas	34
2.2.4 Prueba de evaluación dinámica	36
3. Resultados y discusión	42
3.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas	42
3.1.1 Tamaño de partícula y área superficial	42
3.2 Pruebas de evaluación estática	46
3.3 Pruebas de evaluación dinámica	56
3.3.1 Caracterización de los núcleos campo Cupiagua	56
3.3.2 Concentración mínima requerida del nanofluido (MIC)	57
3.3.3 Inhibición del daño	58
3.3.4 Remediación del daño	61

4. Conclusiones y recomendaciones.....	65
4.1 Conclusiones	65
4.2 Recomendaciones	67
5. Bibliografía	68

Lista de figuras

Figura 2. 1. Diagrama general de la prueba de evaluación estática. Temperatura 70°C.	35
Figura 3. 1. Imágenes SEM de las partículas Ca-DTPMP sintetizadas con 0.01 y 0.05M de fosfonato.	44
Figura 3. 2. Imágenes SEM de las nanopartículas Ca-DTPMP sintetizadas con 0.1 y 0.2M de fosfonato.....	44
Figura 3. 3. Imágenes SEM de las nanopartículas Ca-DTPMP sintetizadas con 0.3 y 0.5M de fosfonato.....	45
Figura 3. 4. Difractogramas de nanopartículas Ca-DTPMP, sintetizadas con diferente concentración de fosfonato.....	45
Figura 3. 5. Eficiencia de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio con fluido de síntesis.	51
Figura 3. 6. Imágenes SEM de carbonato de calcio: blanco, con acción de nanofluido 0.01M, nanofluido 0.05M, nanofluido 0.1M, nanofluido 0.2M, nanofluido 0.3M y nanofluido 0.5M.	53
Figura 3. 7. Comparación del nanofluido óptimo con el inhibidor comercial SV4020 HT(2).	54
Figura 3. 8. Comparación del nanofluido óptimo con el inhibidor comercial SVD18.	55
Figura 3. 9. Comparación del nanofluido óptimo con el inhibidor comercial SVD30.	55
Figura 3. 10. Curvas de permeabilidad relativa durante la etapa de inhibición del daño por escamas.....	60
Figura 3. 11. Curvas de recobro durante la etapa de inhibición de del daño por escamas.	61
Figura 3. 12. Curvas de permeabilidad relativa durante la etapa de remoción del daño por escamas.....	63
Figura 3. 13. Curvas de recobro durante la etapa de remoción del daño por escamas..	63

Lista de tablas

Tabla 2. 1. Determinación de la concentración mínima requerida de nanofluido.....	38
Tabla 2. 2. Construcción de curvas base.	39
Tabla 2. 3. Generación de daño por escamas inorgánicas.....	40
Tabla 2. 4. Inyección y evaluación de tratamiento para remoción de daño.....	40
Tabla 2. 5. Inyección y evaluación de tratamiento para inhibir el daño.....	41
Tabla 3. 1. Tamaño de partícula de las nanopartículas Ca- DTPMP sintetizadas con diferente concentración de fosfonato.....	42
Tabla 3. 2. Área superficial de nanopartículas sintetizadas con diferente concentración de fosfonato (DTPMP).....	43
Tabla 3. 3. Eficiencias de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio con nanopartículas Ca-DTPMP.....	47
Tabla 3. 4. Mejores eficiencias de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio obtenidas con nanopartículas de Ca-DTPMP.....	49
Tabla 3. 5. Eficiencias de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio con nanofluidos Ca-DTPMP.....	50
Tabla 3. 6. Mejores eficiencias de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio obtenidas con nanofluidos de Ca-DTPMP.....	52
Tabla 3. 7. Condiciones de prueba dinámica.	56
Tabla 3. 8. Inhibición con nanofluidos del daño por escamas inorgánicas.....	57
Tabla 3. 9. Permeabilidades efectivas al agua y al aceite durante la etapa de inhibición del daño por escamas de carbonato de calcio.....	59
Tabla 3. 10. Permeabilidades efectivas al agua y al aceite durante la etapa de remoción del daño por escamas.	61

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidades
C_a	Concentración de Ca^{2+} en la muestra tratada después de la precipitación	mg/L
C_b	Concentración de Ca^{2+} en el blanco después de la precipitación	mg/L
C_c	Concentración de Ca^{2+} en el blanco antes de la precipitación	mg/L
T	Temperatura	°C
S_{BET}	Área superficial de las nanopartículas	m^2/g

Abreviaturas

Abreviatura Término

DTPMP	Ácido dietilentríamino penta metileno fosfónico
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
DRX	Difracción de rayos X
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
DLS	Dispersión de luz dinámica
MIC	Concentración mínima de inhibidor
VP	Volumen poroso
FR	Factor de recobro

S_1	Salmuera 1
S_2	Salmuera 2
K_g	Permeabilidad al gas
K_w	Permeabilidad efectiva al agua
K_o	Permeabilidad efectiva al aceite
K_r	Permeabilidad relativa
K_{abs}	Permeabilidad absoluta
S_{wr}	Saturación residual de agua
S_{or}	Saturación residual de aceite
Q_i	Caudal de inyección

Introducción

La precipitación de escamas inorgánicas, representa un caso de gran importancia y que debe ser solucionado eficientemente, para contrarrestar los efectos negativos en los procesos y sistemas donde se favorece su formación; específicamente en la producción de petróleo, donde las escamas inorgánicas reducen la productividad de los yacimientos, ocasionan fallas prematuras en los equipos del fondo del pozo, deterioro de las tuberías, válvulas y bombas, además de impedir el flujo normal de los fluidos; en consecuencia se presenta un deterioro significativo de los indicadores económico y técnico de las compañías de producción de petróleo y gas [1].

Existen diferentes tipos de precipitados como el sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos, carbonato de calcio, etc., los cuales pueden depositarse en diferentes sistemas de producción de hidrocarburos [2]. Las incrustaciones pueden desarrollarse en los poros de la formación, reduciendo la permeabilidad y porosidad, además limitan la producción de petróleo y gas por taponamiento de la matriz de la formación. En algunas ocasiones se requiere reemplazar los equipos del fondo del pozo, re-perforación de los intervalos de producción, re-perforación de los pozos taponados y otras medidas de reacondicionamiento adicionales, para restablecer las condiciones de operación del pozo de producción [3].

La presencia de escamas inorgánicas se debe principalmente a la precipitación de minerales (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc.) que están presentes en el agua, como resultado de la sobresaturación del agua con componentes minerales, cuando dos aguas incompatibles se mezclan, se precipitan formando escamas inorgánicas, reduciendo la producción de petróleo [1]. Adicionalmente, se presentan debido a la perturbación del estado natural del fluido, lo que ocasiona que sea excedido el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes. La solubilidad de los componentes iónicos del agua depende de la temperatura y la presión, a menudo cuando se incrementa la temperatura, aumenta la solubilidad de minerales en el agua y con el descenso de la presión, la solubilidad

generalmente disminuye. Por otra parte cuando el CO_2 abandona la fase acuosa, provoca el aumento del pH que lleva a la formación de incrustaciones calcáreas [1].

El carbonato de calcio tiene un comportamiento diferente en relación a la temperatura, dado que éste disminuye su solubilidad con el aumento de la temperatura, ocasionando problemas en superficies de intercambio de calor, lo que lleva a la reducción de la eficiencia de las unidades involucradas [4, 5].

Las incrustaciones generalmente son eliminadas mediante la combinación de tratamientos químicos y mecánicos. La limpieza mecánica toma demasiado tiempo, y en muchas ocasiones no se logra eliminar todos los depósitos de la superficie, por lo que con el tiempo estas incrustaciones pueden desprenderse y ser transportadas; ocasionando daños a las tuberías y líneas de producción. En el caso de los métodos químicos cuando se emplea la limpieza ácida es necesario tener en cuenta la utilización de un inhibidor adicional, que proteja a las superficies de la corrosión producida por la utilización del ácido. Los tratamientos con EDTA resultan ser menos agresivos que el tratamiento ácido, sin embargo son más lentos y consumen los iones en proporciones estequiométricas lo que aumenta los costos [1].

Dentro de los tratamientos químicos que han sido evaluados se encuentra el empleo de ácidos policarboxílicos en conjunto con ácido fosfónico, donde se pudo determinar que este último ocupa la superficie del cristal de carbonato de calcio, mientras que el grupo carboxilo tiene una alta capacidad como agente quelante [6]. Otros compuestos evaluados son el ácido acrílico y polietoxi carboxilato para incrustaciones de carbonato y sulfato de calcio, donde se presentó una disminución del tamaño del cristal, además de la obtención de eficiencias de inhibición del 65% para el carbonato y del 83% para el sulfato. Del mecanismo de acción puede decirse que el polietoxi carboxilato tiene la capacidad para encapsular los iones de calcio, mientras que rodea los iones negativos bloqueando su agregación [7].

Polímeros también han sido probados como inhibidores, compuestos por ácido itacónico, sulfonato de p-estireno de sodio, anhídrico maleico y acrilamida como monómeros. En las pruebas de precipitación se obtuvo una eficiencia de 92.5% con una concentración de 300 ppm del polímero, dado que el polímero tiene grupos funcionales que se unen con los iones

de calcio en solución para formar quelatos. Pruebas adicionales se llevaron a cabo a pH alto observándose una disminución de la eficiencia a 65%.

Los fosfonatos son ampliamente utilizados en la industria, en el tratamiento de aguas para eliminar escamas y corrosión. Las industrias de petróleo y gas, usan los fosfonatos para controlar las escamas de carbonato de calcio en los diferentes sistemas de producción. Dentro de estos fosfonatos se encuentra el ácido dietilentriamino penta metileno fosfónico, conocido por sus siglas como DTPMP, compuesto que posee diez protones ionizables [8]. Los fosfonatos son conocidos como inhibidores de efecto umbral, dado que tienen la capacidad de prevenir la nucleación de los cristales, a bajas concentraciones [9].

Los inhibidores de efecto umbral interactúan con los sitios de nucleación de los precipitados y reducen las tasas de desarrollo de los cristales, disminuyendo los costos del tratamiento. De este tipo son los fosfonatos, los cuales son empleados con los precipitados de carbonato de calcio y sulfato de calcio, debido a que tienen una alta tolerancia a los iones de calcio [10]. Tienen la habilidad de retrasar o prevenir la nucleación y crecimiento de los cristales de escamas inorgánicas, además de ser estables en un rango amplio de condiciones de temperatura y presión [11].

Este tipo de inhibidores se inyectan a la formación mediante aplicación forzada; en general, este procedimiento implica la adición de una píldora ácida para disolver los iones metálicos, evitando que se presente una rápida precipitación del inhibidor en la entrada del yacimiento [12]. El pozo es cerrado de 24 a 72 horas para que el inhibidor se adsorba o precipite dentro de la formación, y posteriormente se libera con los fluidos de producción; pudiendo tener un efecto entre 3 y 12 meses. La concentración del inhibidor es monitoreada constantemente para determinar el momento de hacer una nueva inyección [13].

Los fosfonatos junto con otros compuestos químicos han sido evaluados en la aplicación forzada de inhibidores en los yacimientos, con el objetivo de mejorar la retención, dado que en el tratamiento de aplicación forzada se espera que todo el inhibidor sea retenido eficientemente, con pérdidas mínimas. Adicionalmente, se espera que retorne a la concentración mínima requerida para la inhibición de la formación de escamas. Se conoce que alrededor de 1/3 del inhibidor que es inyectado, retorna en el rango de concentración requerida para ser eficiente en la inhibición de la formación de escamas; además 1/3 del

inhibidor inyectado se retendrá en la formación y no retornará con la concentración requerida para el control de las escamas.

Los fosfonatos han sido empleados en la síntesis de nanopartículas de calcio – fosfonato, para aplicarlas en la entrega de inhibidores de fosfonato en el medio poroso, con el objetivo de optimizar el control de escamas inorgánicas. Por otra parte, se han desarrollado nanofluidos que contienen nanopartículas de calcio – fosfonato, las cuales viajan a través del medio poroso, depositándose en la formación, durante el tiempo en que la producción es suspendida, dentro del proceso de aplicación forzada del inhibidor. Posteriormente, la producción es reanudada y las nanopartículas se disuelven en los fluidos de producción, previniendo la formación de escamas [14-16].

Dentro de las rutas de síntesis que han sido reportadas para el desarrollo de nanopartículas de calcio – fosfonato se han reportado métodos de coprecipitación química, sol – gel, hidrotérmico, microemulsiones, irradiación con microondas, empleo de surfactantes y polímeros, entre otros [16-22]. Una característica muy importante que debe ser tomada en cuenta en el empleo de este tipo de nanopartículas, es que sean transportadas eficientemente en el medio poroso, por lo que se hace necesario controlar la adsorción sobre la matriz, lo que se logra previniendo la agregación de las partículas [23].

En el proceso de síntesis de nanopartículas de calcio-fosfonato, el surfactante juega un papel muy importante en el control de la morfología y el tamaño. Los surfactantes tienen la capacidad para controlar las cargas superficiales de las partículas e inhibir su agregación, proporcionando una repulsión electrostática de doble capa [24].

Kiaei et al [18], desarrollaron nanofluidos a partir de nanopartículas de calcio – fosfonato, los cuales fueron evaluados en columnas empacadas con calcita, para simular la colocación del inhibidor en un yacimiento petrolífero y evaluar la movilidad en el medio poroso. En la síntesis de las nanopartículas se incluyó el ácido fosfónico policarboxílico (PPCA) para evaluar su efecto en el transporte de las nanopartículas. Se encontró que en presencia de PPCA las nanopartículas se distribuyen uniformemente en la columna, mientras que en ausencia de PPCA las nanopartículas quedan atrapadas en la parte inicial de la columna. En las pruebas del nanofluido en columna que contenían roca de formación molida, se encontró que al inyectar las nanopartículas con ayuda de una solución de

desplazamiento, solo una pequeña cantidad de las nanopartículas fueron retenidas en la primera mitad de la columna. En general, las nanopartículas pueden migrar a mayores distancias del punto de inyección, en contraste con los resultados que se han reportado para la mayoría de los tratamientos, donde los inhibidores se depositan cerca al yacimiento debido a la precipitación sobre la roca de formación [25].

Nanopartículas de calcio – fosfonato fueron sintetizadas en presencia y ausencia de un surfactante catiónico, encontrándose que las nanopartículas sintetizadas sin surfactante son altamente irregulares y tienden a agregarse; mientras que, en presencia de surfactante el tamaño de partícula se reduce. La importancia del surfactante radica en que tiene la propiedad de adsorberse sobre la superficie de las partículas o núcleos y alterar significativamente la tensión interfacial [26-29]. La evaluación de estas nanopartículas en pruebas de precipitación de carbonato de calcio con salmueras de CaCl_2 y Na_2CO_3 , a concentraciones de 5.6, 8.6 y 11.2 ppm de las nanopartículas, mostró que la disminución de la concentración de calcio en solución fue más lenta, retardando la formación de carbonato de calcio por un largo tiempo. Del análisis SEM del precipitado de carbonato, se encontraron defectos en el cristal con apariencia de rompimiento, debido a la acción de las nanopartículas de calcio – fosfonato [30].

Este trabajo se enfocó en el desarrollo de un nanofluido base fosfonato para la inhibición y remediación de la precipitación de carbonato de calcio, en yacimientos no convencionales tipo tight, con la evaluación del efecto de la concentración del compuesto activo fosfonato DTPMP en la síntesis del nanofluido, llevando a cabo pruebas de evaluación estáticas que permitieron determinar el porcentaje de inhibición, y con evaluación a condiciones de yacimiento, mediante las cuales se determinó la concentración óptima del inhibidor, requerida para inhibir la precipitación de carbonato de calcio y los efectos sobre la permeabilidad del sistema.

1. Aspectos teóricos

A continuación se presentan los aspectos teóricos relacionados con la precipitación de carbonato de calcio.

1.1 Composición del agua

Las rocas de yacimiento se forman en el agua, debido a la depositación de granos de rocas o detritus biológico. El agua que queda entrampada en los poros a medida que los sedimentos se compactan y se unen entre sí, se denomina agua connata. Esta agua varía con el ambiente deposicional. En los sedimentos marinos, se trata de agua de mar. En los depósitos lacustres y fluviales, se trata de agua dulce. En los depósitos evaporíticos, el agua intersticial corresponde a una salmuera de alta salinidad. Estas soluciones contienen componentes iónicos: Sodio [Na^+], magnesio [Mg^{2+}], calcio [Ca^{2+}], potasio [K^+], manganeso [Mn^{2+}], estroncio [Sr^{2+}], bario [Ba^{2+}], hierro [Fe^{2+} y Fe^{3+}], cloruro [Cl^-], sulfato [SO_4^{2-}], bicarbonato [HCO_3^-], carbonato [CO_3^{2-}], hidróxido [OH^-], borato [BO_3^{3-}], bromuro [Br^-], fosfato [PO_4^{3-}] y ácidos débiles no volátiles. El agua también contiene gases disueltos como dióxido de carbono [CO_2], ácido sulfhídrico [H_2S], nitrógeno, ácidos orgánicos, sólidos disueltos y suspendidos y trazas de compuestos de hidrocarburos [31].

Aunque se haya alcanzado un estado de equilibrio, los cambios en presión, temperatura y profundidad, alteran el equilibrio. Por otra parte el influjo de aguas de otras fuentes como agua meteórica, acuíferos, agua inyectada y otros fluidos inyectados, producen cambios en las propiedades del agua. Otra de las causas de desequilibrio está asociada a la producción de agua de formación, dado que los minerales disueltos y los gases pueden precipitar, a medida que se aproximan a la superficie, como reacción a los sulfatos que se

introducen en la formación, como la inyección de fluido de perforación o de agua de mar [31].

Con la producción de los fluidos de yacimiento, la reducción de la presión puede causar la liberación de gas a partir de la solución, ocasionando la precipitación y depositación de sólidos en los poros del yacimiento y sobre la tubería de producción, así como en el equipamiento del fondo del pozo. Por ejemplo a medida que la presión es reducida, el agua de formación libera CO_2 , se incrementa el pH y la solución se supersatura con carbonato de calcio, ocasionando la depositación de incrustaciones que pueden obstruir el flujo [31].

1.2 Agua de producción

El agua está presente en los campos de producción de petróleo, siendo el fluido más abundante, se puede distinguir entre el agua de barrido, agua buena (aceptable) y el agua mala (exceso) [32].

Agua de barrido: Proviene de la inyección de agua al pozo o de un acuífero activo, que permite el barrido del crudo del reservorio [32].

Agua buena: Se presenta cuando se da el flujo simultáneo de crudo y agua en la matriz de la formación. También proviene de las líneas de flujo convergentes dentro del pozo. El agua buena produce crudo junto con ella, por lo que se hace conveniente maximizar su producción [32].

Agua mala: Es el agua producida dentro del pozo que no produce crudo, o cuando la producción de petróleo no es suficiente para compensar el costo asociado al manejo del agua [32].

1.2.1 Características físico-químicas del agua de producción

Temperatura: Parámetro relacionado con el control de las reacciones químicas que ocurren dentro del sistema. Cuando entre áreas diferentes del acuífero existen diferencias de temperatura, éstas pueden influir en la solubilidad de determinados compuestos como el carbonato de calcio [33].

Dureza: Mide la capacidad para consumir jabón o producir incrustaciones. Suele expresarse en mg/L (ppm) CaCO_3 . En aguas subterráneas naturales este parámetro varía entre 10 y 300 mg/L CaCO_3 pudiendo llegar a 2000 o más. Comúnmente la dureza se define en términos de contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} (dureza total) [33].

Alcalinidad: Capacidad para neutralizar ácidos. En la mayoría de las aguas naturales la alcalinidad es producida por los iones carbonato y bicarbonato, por lo que el parámetro generalmente representa una medida de la concentración de ambos iones en el agua. La alcalinidad suele expresarse, al igual que la dureza, en mg/L (ppm) de CaCO_3 . Para las aguas subterráneas, el valor de este parámetro está comúnmente contenido entre 100 y 300 mg/L (ppm) de CaCO_3 [33].

pH: Medida de la acidez o alcalinidad. Este factor es importante en la formación de escamas inorgánicas, la probabilidad de formación de incrustaciones disminuye cuando el pH es más bajo [33].

1.3 Escamas inorgánicas

Conjunto de depósitos que se incrustan en los orificios de los cañoneos, revestidores, tuberías de producción, válvulas, bombas y equipos de completación del pozo, obstruyendo el hueco e impidiendo el flujo normal de los fluidos. Las escamas inorgánicas se forman por la precipitación de minerales que están presentes en el agua de formación, también como resultado de que el agua se sobresatura de componentes minerales cuando dos aguas incompatibles se encuentran en el fondo del pozo. Las escamas pueden desarrollarse en los poros de la formación en las cercanías del pozo, reduciendo la porosidad y la permeabilidad [1].

Todas las aguas disuelven componentes cuando se ponen en contacto fases minerales, dando lugar a fluidos ricos en iones, encontrándose algunos en su límite de saturación para algunas fases minerales. El agua de mar es rica en iones. El agua del suelo y el agua cercana a la superficie, generalmente son más diluidas y su composición química es diferente al agua de zonas profundas, asociadas a las acumulaciones de gas y petróleo [1].

La formación de las escamas inorgánicas se da debido a la perturbación del estado natural del fluido, excediendo el límite de solubilidad de uno o más componentes. La solubilidad depende de la temperatura y la presión, a menudo cuando se incrementa la temperatura, aumenta la solubilidad de minerales en el agua. Con el descenso de la presión, la solubilidad generalmente disminuye. Por otra parte cuando el CO₂ abandona la fase acuosa, provoca aumento del pH que lleva a la formación de incrustaciones calcáreas [1].

1.3.1 Formación de escamas inorgánicas

Las escamas inorgánicas se desarrollan a partir de una solución, el primer paso es la formación de grupos de compuestos inestables, denominada nucleación homogénea, los grupos de compuestos van formando pequeños cristales, producto de los cambios en el equilibrio de la concentración de iones en las soluciones sobresaturadas. Posteriormente, los cristales crecen por la adsorción de iones sobre las imperfecciones de las superficies de los cristales, aumentando el tamaño del cristal. El aumento del tamaño del cristal, se da gracias a la reducción de la energía libre superficial del cristal, que va disminuyendo rápidamente a medida que aumenta el radio equivalente, una vez que es superado un radio crítico. Lo que implica que los cristales grandes tienden al continuo crecimiento y los cristales pequeños son re-disueltos. Con la sobresaturación, se favorece la formación del semillero (actúa como catalizador) de cristales, favoreciendo el aumento de escamas inorgánicas [1].

El crecimiento de los cristales también puede iniciarse sobre una superficie preexistente de límite de fluidos, lo que se denomina nucleación heterogénea. Los sitios en los que suele ocurrir este tipo de nucleación son defectos en las superficies, asperezas en las superficies de las tuberías, en algunas ocasiones pueden presentarse en las juntas, costuras de las tuberías de producción y en los tubos de conducción. En este caso la turbulencia puede hacer las veces de catalizador para el depósito de los sedimentos [1].

1.3.2 Factores que favorecen la formación de escamas

Mezclas de aguas incompatibles: Se dan por la mezcla del agua de formación con el agua que es inyectada al pozo, durante los procesos de recuperación secundaria y mejorada por inundación de agua. El agua de mar es la que generalmente se inyecta, la

cual es rica en iones negativos de SO_4^{2-} con concentraciones superiores a 2000 ppm. El agua de formación es rica en cationes bivalentes de Ca^{2+} y Ba^{2+} . Por la mezcla de estos fluidos se producen concentraciones combinadas de iones, superando los niveles de solubilidad de los sulfatos [1].

Auto-sedimentación: Con los cambios de presión y temperatura que pueden darse durante la producción, también se modifica la composición del fluido, superando el límite de solubilidad de un mineral, precipitando en forma de escamas inorgánicas, este fenómeno se denomina autosedimentación [1].

Inundación con gas: Cuando se inunda una formación con dióxido de carbono, se puede provocar la formación de escamas inorgánicas. El agua que contiene el CO_2 se vuelve ácida y disuelve la calcita que se encuentra en la formación. Con las caídas de presión, el dióxido de carbono se separa de la solución y se precipitan residuos de carbonatos [1].

En la cabeza del pozo de inyección, en las operaciones de inyección de agua, la temperatura del agua de inyección es más baja que la temperatura del yacimiento. Cuando el agua se desplaza hacia abajo, enfría los alrededores de la formación, ocasionando que su temperatura y presión incrementen. Si el agua se satura a condiciones de superficie con sales, cuya solubilidad disminuye con el incremento de la temperatura, se presenta la formación de escamas a lo largo de la sarta del pozo de inyección. De esta manera cuando el agua entra al yacimiento, ocurren tres fenómenos [34]:

- A lo largo de la trayectoria del flujo de agua, su temperatura incrementa por el intercambio de calor con la roca yacimiento y los fluidos.
- La presión disminuye a lo largo de la trayectoria de flujo.
- El agua de inyección se mezcla con la salmuera del yacimiento.

En la zona de mezcla la precipitación de escamas ocurre por la interacción de especies químicas del agua de inyección con las que están presentes en la salmuera del yacimiento. El agua clara que aún queda se desplaza y se mezcla con la salmuera del yacimiento a diferente presión, por lo cual se presenta también la precipitación. Este proceso continúa dándose hasta que el agua clara alcanza el pozo de producción [35].

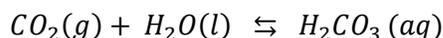
1.3.3 Tipos de escamas inorgánicas

▪ 1.3.3.1 Carbonato de calcio

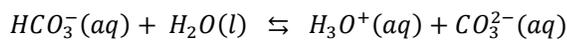
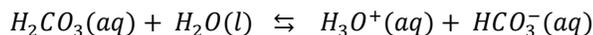
La calcita tiene mayor estabilidad a condiciones de yacimiento, por lo cual es la forma más común de carbonato de calcio encontrada en las operaciones de producción de yacimientos petrolíferos [36].

Las siguientes son las reacciones de formación de carbonato [2]:

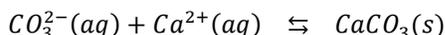
El dióxido de carbono reacciona con el agua para formar ácido carbónico:



El ácido carbónico continuará disociándose, creando una nueva especie desprotonada de ácido carbónico:



En el agua habrá una mezcla de especies H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_2 . Finalmente en presencia de calcio y ácido carbónico, el carbonato de calcio precipitará:



Si la concentración de calcio o ácido carbónico aumenta o si disminuye la presión parcial del dióxido de carbono, el equilibrio se desplazará hacia la derecha y se presentará más precipitación de carbonato de calcio [2].

La solubilidad del carbonato de calcio es mayor a menor temperatura, dado que su reacción de disolución es exotérmica, por lo cual a mayor temperatura se favorece la fase sólida y no los iones disueltos [37].

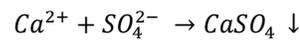
La calcita es la más estable termodinámicamente y la vaterita es la menos estable. La vaterita es la fase inicial formada en carbonato de calcio sobresaturado. La calcita puede ser formada de la transformación de aragonita o vaterita en ausencia de inhibidores; aunque, la calcita tiene la mayor estabilidad termodinámica en condiciones ambientales,

las fases menos estables aragonita o vaterita pueden ser estabilizadas bajo ciertas condiciones de temperatura o en la presencia de otros iones [30].

▪ 1.3.3.2 Sulfato de calcio

En la industria de petróleo y gas, las escamas de sulfato de calcio son de las más indeseadas. Cuando el producto de solubilidad es excedido, debido a la variación en las condiciones del sistema, se forma un gran número de cristales de diferentes formas y tamaños [38].

La siguiente ecuación muestra cómo se da la precipitación del sulfato de calcio [38]:

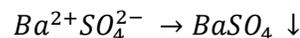


Tres tipos de sulfato de calcio han sido reconocidos:

Sulfato de calcio dihidratado $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, sulfato de calcio hemihidratado $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ y sulfato de calcio anhídrido $CaSO_4$ [38].

▪ 1.3.3.3 Sulfato de bario

Es una de las incrustaciones más difíciles de remover una vez que se han formado sobre tuberías y equipos:



La solubilidad del sulfato de bario aumenta con la temperatura hasta 100°C. En aguas con contenidos de sólidos disueltos totales menores a 50.000 ppm, su solubilidad disminuye con la temperatura. En aguas de mayor salinidad, la solubilidad tiene un comportamiento normal y aumenta todo el tiempo con la temperatura [39].

▪ 1.3.3.4 Compuestos de hierro

Los iones de hierro presentes en el agua, son naturales y producto de la corrosión. Los compuestos de hierro se forman por la precipitación de hierro natural de la formación, sin embargo la mayoría de las incrustaciones que contienen hierro provienen de la corrosión [39].

1.4 Tratamiento de escamas inorgánicas

Existen varios métodos para la remoción mecánica de escamas inorgánicas, entre los que se cuentan la molienda y técnicas de impacto. Si la velocidad de la molienda no es lo suficientemente alta se presenta un riesgo de estancamiento. Las técnicas de impactos se encargan de martillar las escamas hasta que se rompen. Otra técnica utilizada son los explosivos, los cuales hacen vibrar las tuberías, haciendo que las escamas más frágiles se rompan [4].

El costo de remoción de las escamas puede ser bastante alto, por lo que se hace importante la prevención de la formación de las escamas, con el empleo de inhibidores, los cuales impiden el crecimiento de las escamas, de varias formas [4]:

- Adsorción sobre la superficie de los núcleos de las escamas, para que su combinación con otros cristales sea más difícil.
- Adsorción sobre los defectos de la superficie de los cristales, previniendo su crecimiento.
- El uso de agentes quelantes.

Con el uso de agentes quelantes se requiere una proporción estequiométrica, lo que trae consigo grandes cantidades de residuos y altos costos. En contraste con los inhibidores de adsorción que atacan las estructuras cristalinas y no con los iones, lo que lleva a que la cantidad requerida sea disminuida al menos 1000 veces que la que es requerida estequiométricamente, lo que reduce el costo del tratamiento [4].

Los inhibidores de escamas se adsorben sobre los sitios activos de crecimiento del cristal (nucleación inicial) llevando a cambios en la morfología del cristal y retardando la nucleación y crecimiento del cristal [40]. Los ácidos fosfónicos están entre los más potentes inhibidores de escamas, pues bloquean el crecimiento del cristal a concentraciones bajas [41, 42]. La morfología de los cristales formados en la presencia de fosfonatos es marcadamente diferente de aquellos en ausencia de fosfonatos [40]. Los fosfonatos limitan el crecimiento de los cristales y producen una fase lag en la cual el crecimiento del cristal se ve notoriamente reducido [43].

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

2.1.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas y nanofluidos

Para la síntesis de nanopartículas calcio-fosfonato (Ca-DTPMP) se usó el ácido dietilentriamino penta metilen fosfónico (DTPMP, 50%, Sigma Aldrich, United States), el surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, 98%, Panreac, España), cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Panreac AppliChem, España), hidróxido de sodio (NaOH, 99%, Merck, United States) y agua desionizada.

2.1.2 Pruebas de evaluación de nanopartículas y nanofluidos

Para la evaluación de las nanopartículas y nanofluidos se usó cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Panreac AppliChem, España), bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , 99.7%, Panreac AppliChem, España), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, 99%, MobLabs, United States), murexida ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$, Panreac AppliChem, España) y agua desionizada.

2.2 Métodos

2.2.1 Síntesis de nanomateriales

Para la síntesis de nanopartículas de calcio-fosfonato (Ca-DTPMP) se siguió la ruta reportada por Zhang et al.,[29] variando la concentración de fosfonato. Se preparó una salmuera de cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 0.75M, a la cual se le agregaron 1.5 g de surfactante (CTAB) y se dejó en agitación durante 30 minutos. Luego se preparó una solución de fosfonato (DTPMP) a 0.3M, cuyo pH fue ajustado a 9 con

hidróxido de sodio (NaOH). Posteriormente la solución de fosfonato fue goteada lentamente a la salmuera de cloruro de calcio, formándose un precipitado blanco lechoso, el cual fue dejado en agitación moderada durante 1 hora, luego se dejó en baño maría a 80°C durante 12 horas. Finalmente se procedió a filtrar en filtros de 2 – 3 μm , obteniendo un sólido que fue llevado a secado a 100°C durante 16 horas, y un fluido de síntesis que fue almacenado para pruebas posteriores. Se procedió de igual forma para la síntesis de nanopartículas con variación de la concentración de ácido fosfónico, con soluciones de 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.5 de DTPMP.

Para la preparación de los nanofluidos se tomó una cantidad específica de nanopartículas a una concentración dada (ppm) y se agregaron unos ml de fluido de síntesis, que corresponde al fluido que queda del proceso de síntesis de nanopartículas, finalmente se agregó un volumen de salmuera de cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y se llevó a ultrasonido durante 1 hora para que las nanopartículas se dispersarán correctamente. Se obtuvieron de esta forma 6 nanofluidos correspondientes a las 6 nanopartículas sintetizadas de 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5M de fosfonato (DTPMP).

2.2.2 Caracterización de nanomateriales

Para determinar la morfología de las nanopartículas sintetizadas se empleó microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). El tamaño de partícula se determinó mediante dispersión dinámica de luz (DLS), para la estructura cristalina se utilizó difracción de rayos X (DRX), el área superficial fue determinada a través del método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Morfología de las nanopartículas: Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM 7100F. Las muestras fueron dispersadas en etanol y fueron llevadas a ultrasonido durante 5 horas, para garantizar su correcta dispersión. Posteriormente, se puso una gota de la solución sobre una cinta de grafito adherida al contenedor de muestras. Finalmente, la muestra se cubrió con una capa de oro para asegurar que la muestra fuera conductora de electrones. Se ingresó la muestra en el microscopio electrónico y se llevó a cabo el análisis.

Tamaño de partícula: Para la determinación del tamaño de partícula se prepararon muestras tomando diferentes concentraciones de las nanopartículas sintetizadas, las

cuales fueron agregadas en agua desionizada y dispersadas con ultrasonido durante 4 horas. Posteriormente se tomaron 3 ml de cada muestra en una celda de cuarzo, la cual fue ubicada en un Zetasizer Nano ZS, el cual permite analizar tamaño de partícula y tamaño molecular de dos ángulos, con un rango de medición entre 0.3 nm y 12 μ m.

Área superficial: Las áreas superficiales S_{BET} de las nanopartículas sintetizadas se determinaron a través del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Se realizó la adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C usando un equipo Micromeritics Gemini VII 2390. Las muestras se desgasificaron a 60°C bajo un flujo de N_2 durante 24 horas antes de su análisis. Las áreas superficiales fueron calculadas usando la ecuación BET.

Estructura cristalina: Se determinó mediante análisis en un Difractómetro de Rayos X (DRX) XPert PANalytical Empyrean Serie II – Alpha 1, modelo 2012. Las muestras fueron maceradas pasantes malla 200, hasta obtener un polvo fino y homogéneo, garantizando la orientación de los cristales en todas las direcciones posibles. Las muestras se dispusieron en tubos capilares de paredes de vidrio y se introdujeron en el haz de radiación.

2.2.3 Pruebas de evaluación estáticas

Esta prueba corresponde a la evaluación del efecto de inhibición de diferentes nanopartículas en la precipitación CaCO_3 . Se prepararon salmueras de cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y bicarbonato de sodio (NaHCO_3) a una concentración de 0.08M en agua desionizada. Para la evaluación se tomaron concentraciones de 50, 100 y 200 ppm de las nanopartículas sintetizadas con diferente concentración de fosfonato (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5 M). El primer paso fue tomar 50 ml de la salmuera de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y agregarle las nanopartículas, se llevó el recipiente a ultrasonido para dispersión durante 40 minutos. Luego se tomaron 50 ml de salmuera de NaHCO_3 y se agregaron al recipiente con las nanopartículas y la salmuera de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La prueba se llevó a cabo a 70°C con agitación moderada durante 2.5 horas, tomando alícuotas de 1 ml cada 20 minutos para determinar la concentración de calcio en solución, mediante titulación con EDTA 0.01M. Posteriormente las muestras fueron dejadas en estufa a 70°C hasta completar 24 horas de prueba, periodo después del cual se tomó una alícuota para determinar la cantidad de

calcio en solución al final de la prueba. En la prueba de evaluación se tuvo en cuenta la preparación de una muestra blanco, la cual consistió de la mezcla de 50 ml de salmuera de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 50 ml de salmuera de NaHCO_3 . De la muestra blanco también se tomaron alícuotas para determinar la cantidad de calcio en solución.

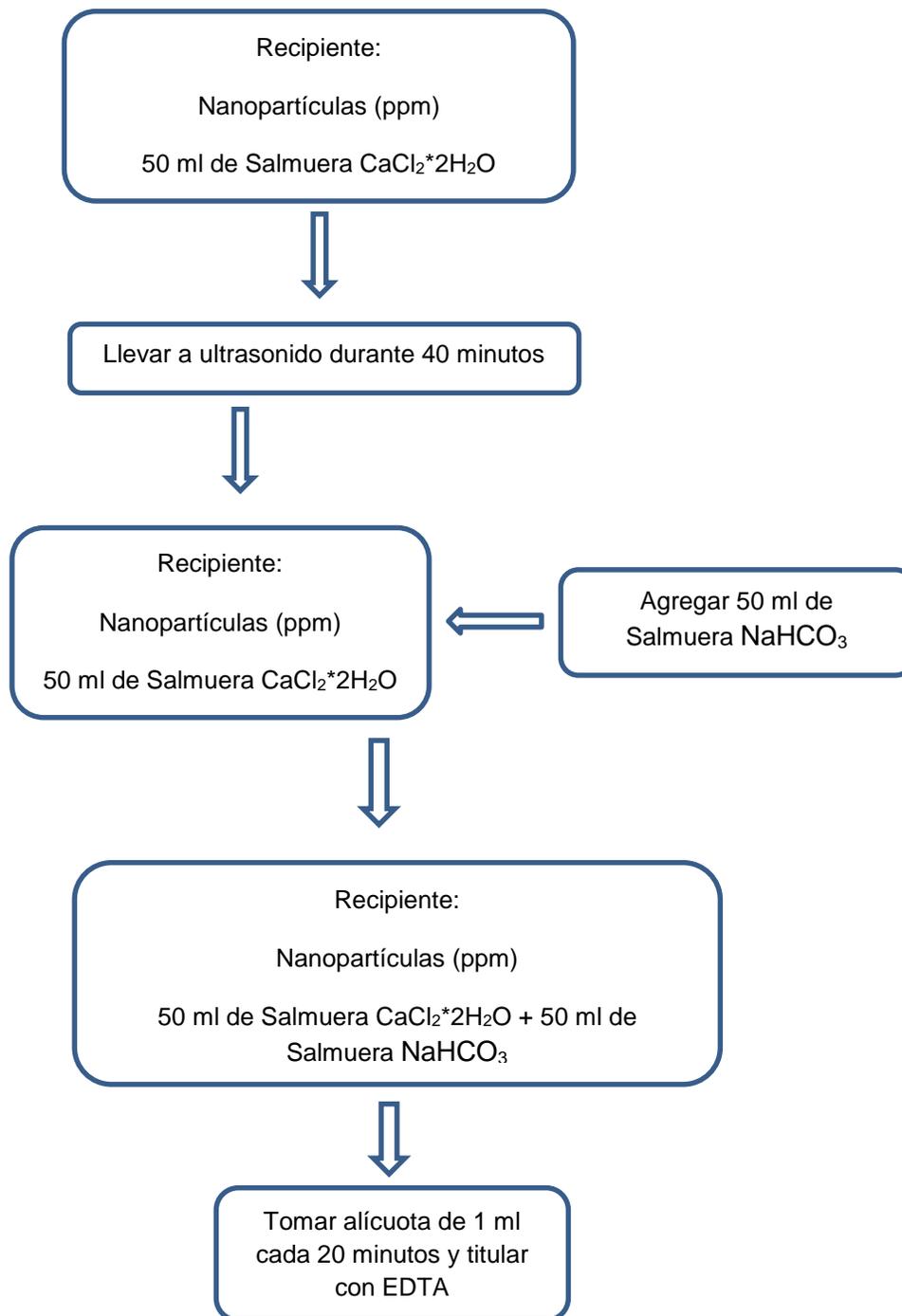


Figura 2. 1 Diagrama general de la prueba de evaluación estática. Temperatura 70°C.

La evaluación de los nanofluidos se realizó de la misma forma que fue descrita para las nanopartículas. La preparación de los nanofluidos se llevó a cabo de la forma descrita en el apartado 2.2.1, tomando la concentración de nanopartículas que tuvo la mejor eficiencia en las pruebas de evaluación y variando la cantidad del fluido de síntesis. Por ejemplo, se agregaron 50 ppm de nanopartículas sintetizadas con fosfonato a 0.3M, se agregaron 10 ml de fluido de síntesis y 50 ml de salmuera de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se llevó a ultrasonido durante 40 minutos, posteriormente se agregaron 50 ml de salmuera de NaHCO_3 y se realizó la prueba a 70°C , tomando alícuotas de 1 ml para determinar la concentración de calcio en solución. Para el caso de los fluidos de síntesis se determinó la concentración de calcio en solución, la cual fue tomada en cuenta para el balance de calcio del sistema, lo cual permitió determinar la eficiencia de inhibición de cada nanofluido.

Eficiencia de inhibición:

$$\% \text{ Inhibición} = \frac{C_a - C_b}{C_c - C_b} * 100\% \quad (2.2)$$

Donde C_a es la concentración de Ca^{2+} en la muestra tratada después de la precipitación, C_b es la concentración de Ca^{2+} en el blanco después de la precipitación y C_c es la concentración de Ca^{2+} en el blanco antes de la precipitación.

2.2.4 Prueba de evaluación dinámica

La metodología empleada para la evaluación de la inhibición y remediación del daño por escamas inorgánicas consta de tres etapas, las cuales corresponden a (1) caracterización de las muestras de roca, (2) selección de la concentración óptima de tratamiento base nanofluido, (3) evaluación de la concentración óptima para la remediación del daño e inhibición del mismo.

Etapa 1

Determinación permeabilidad Klinkenberg: El equipo utilizado fue el permeámetro de gases. Se fijó la presión de inyección del gas y se registró el caudal de salida del mismo. Posteriormente se calculó la permeabilidad al gas a diferentes presiones de entrada y se extrapolaron la permeabilidad al líquido de una gráfica de K_g vs. $1/P$, extrapolaron hasta el

punto donde $1/P = 0$, es decir, donde $P = \text{infinito}$, esta permeabilidad es aproximadamente igual a la permeabilidad para el líquido [44].

Determinación Porosidad – Método gravimétrico: Permite obtener el volumen poroso efectivo, es decir, aquél a través del cual se presenta flujo, y así obtener un valor de porosidad efectiva. El procedimiento de medición consistió básicamente en los siguientes pasos:

- Tomar una muestra de roca, lavarla con un solvente y secarla para luego obtener su peso en estado limpio y seco.
- Someter la muestra a vacío en un recipiente apropiado. Inicialmente se hace vacío durante un tiempo de 15 o 20 minutos.
- Luego, se hace penetrar un fluido gota a gota regulando la entrada del mismo mediante un embudo con válvula.
- El proceso se realiza mientras el fluido penetra al recipiente y termina cuando éste cubra totalmente la muestra.
- Finalmente se determina el peso de la muestra saturada de fluido y se halla el volumen poroso.

Etapa 2

Se busca obtener la concentración óptima de tratamiento que permita la mayor inhibición del daño, verificando la disminución o aumento en la permeabilidad del medio poroso. El procedimiento consistió en fluir a través de un núcleo, diferentes concentraciones de nanofluido y evaluar la caída de la permeabilidad absoluta del medio durante el flujo, para encontrar la concentración mínima de mayor efectividad para ser empleada en la etapa de inhibición/remediación del daño por escamas inorgánicas. Las concentraciones empleadas de nanofluidos fueron: 10 ppm + 2% fluido de síntesis, 25 ppm + 5% fluido de síntesis, 50 ppm + 10% fluido de síntesis y 100 ppm + 20% fluido de síntesis. El procedimiento se resume en la Tabla 2.1.

Tabla 2. 1. Determinación de la concentración mínima requerida de nanofluido.

Pasos	Descripción	Justificación
1.	Inyección agua	Medir permeabilidad efectiva al agua.
2.	Inyección de 0.5 volúmenes porosos (VP) de Salmuera S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dosificada con tratamiento base nanofluido a 10 ppm + 2%.	Inhibir el medio para futuros daños por escamas minerales.
2 horas de Remojo		
3.	Inyectar 10 VP de mezcla de salmuera S1 (NaHCO_3) y S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en paralelo a una proporción de 50% cada una o hasta observar cambio en el delta de presión superior al 10%.	Medir permeabilidad efectiva al agua.
4.	Inyección de 0.5 VP de Salmuera S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dosificada con tratamiento base nanofluido a 25 ppm + 5%.	Inhibir el medio para futuros daños por escamas minerales.
2 horas de Remojo		
5.	Inyectar 10 VP de mezcla de salmuera S1 (NaHCO_3) y S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en paralelo a una proporción de 50% cada una o hasta observar cambio en el delta de presión superior al 10%.	Medir permeabilidad efectiva al agua.
6.	Inyección de 0.5 VP de Salmuera S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dosificada con tratamiento base nanofluido a 50 ppm + 10%.	Inhibir el medio para futuros daños por escamas minerales.
2 horas de Remojo		
7.	Inyectar 10 VP de mezcla de salmuera S1 (NaHCO_3) y S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en paralelo a una proporción de 50% cada una o hasta observar cambio en el delta de presión superior al 10%.	Medir permeabilidad efectiva al agua.
8.	Inyección de 0.5 VP de Salmuera S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dosificada con tratamiento base nanofluido 100 ppm + 20%.	Inhibir el medio para futuros daños por escamas minerales.
2 horas de Remojo		
9.	Inyectar 10 VP de mezcla de salmuera S1 (NaHCO_3) y S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en paralelo a una	Medir permeabilidad efectiva al agua.

	proporción de 50% cada una o hasta observar cambio en el delta de presión superior al 10%.	
--	--	--

Etapa 3

El siguiente paso consiste en la evaluación del nanofluido a la concentración mínima requerida para la inhibición y remediación del daño. El protocolo consistió en verificar la remoción de todo daño o tratamiento químico en el núcleo, a partir de un lavado del núcleo con una mezcla de tolueno y metanol. Verificadas las condiciones, se construyeron las propiedades petrofísicas básicas, porosidad, permeabilidad al agua, K_w , permeabilidad al aceite, K_o y las curvas de permeabilidad relativas, K_r , a partir de la inyección de salmuera, posterior inyección de aceite y salmuera. El procedimiento se resume en la Tabla 2.2.

En la siguiente etapa, se generó el daño a partir de la inyección de la mezcla de salmueras e induciendo el daño en el medio poroso, para evaluar la caída de la permeabilidad del medio durante el flujo, tal y como se puede observar en la Tabla 2.3. Posteriormente, se evaluó la efectividad del tratamiento, inyectando 3 VP de Salmuera S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dosificada con tratamiento base nanofluido. El efecto se evaluó mediante el aumento de las permeabilidades del sistema, recuperando así la capacidad de flujo de la muestra. El procedimiento se puede observar en la Tabla 2.4.

La evaluación experimental finalizó con el procedimiento descrito en la Tabla 2.5, donde se inyectó el tratamiento y posteriormente se indujo el daño, generando la precipitación de escamas inorgánicas; se registró la caída de la permeabilidad mediante el aumento de la presión durante la inyección de cada uno de los fluidos, salmuera y aceite, con lo cual se evaluó la capacidad del nanofluido para inhibir el daño.

Tabla 2. 2. Construcción de curvas base.

Pasos	Descripción	Justificación
1.	Remoción de cualquier contenido de químico o daño por escamas. Preparar el medio para evaluar la inhibición del daño.	
2.	Preparación de las muestras y fluidos a inyectar.	Someter la muestra a procedimientos de lavado, secado con el fin de prepararla para la medición de

		sus propiedades básicas y la preparación de los fluidos a inyectar.
3.	Inyección de 10 VP de agua de inyección.	Medición de permeabilidad absoluta al agua.
4.	Inyección de 10 VP de aceite.	Medición de permeabilidad efectiva al aceite a saturación residual de agua (S_{wr}).
5.	Inyección de 10 VP de agua de inyección.	Construcción de curvas K_r , N_p y medida de la permeabilidad efectiva al agua a saturación residual de aceite (S_{or}).

Tabla 2. 3. Generación de daño por escamas inorgánicas.

6.	Inyectar 10 VP de mezcla de salmuera S1 (NaHCO_3) y S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en paralelo a una proporción de 50% cada una.	Inducción de daño por depósitos inorgánicos. Medición de permeabilidad efectiva al agua.
4 horas de remojo.		
7.	Inyección de 10 VP de crudo	Medición de permeabilidad efectiva al aceite a S_{wr} .
8.	Inyección de 10 VP de agua de inyección	Construcción de curvas K_r y N_p . Medición de permeabilidad efectividad al agua.

Tabla 2. 4. Inyección y evaluación de tratamiento para remoción de daño.

9.	Inyección de 3 VP de Salmuera S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dosificada con tratamiento base nanofluido.	Inyección de tratamiento para disolución de escama mineral.
8 Horas de remojo		
10.	Inyección de 10 VP de aceite	Medición de permeabilidad efectiva al aceite a S_{wr} .
11.	Inyección de 10 VP de agua de inyección	Construcción de curvas K_r y N_p . Medición de permeabilidad efectividad al agua.

Tabla 2. 5. Inyección y evaluación de tratamiento para inhibir el daño.

12.	Remoción de cualquier contenido de químico o daño por escamas. Preparar el medio para evaluar la inhibición del daño.	
13.	Inyección de 3 VP de Salmuera S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dosificada con tratamiento base nanofluido.	Inhibir el medio para futuros daño por escamas minerales.
8 horas de remojo		
14.	Inyectar 10 VP de mezcla de salmuera S1 (NaHCO_3) y S2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en paralelo a una proporción de 50% cada una.	Medir Permeabilidad efectiva al agua. En esta etapa se evaluó la perdurabilidad del nanofluido en cuanto a la inhibición del daño mientras se inyectó la mezcla de la salmuera generadora del daño.
15.	Inyectar 10 VP de salmuera de formación para verificar que no hay daño	Verificar que no se presente daño al agua.
16.	Inyectar 10 VP Aceite y verificar que no hay cambio en K_o	Verificar que no se presente daño al aceite.
Repetir los pasos 14 a 16 tres veces.		

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas

3.1.1 Tamaño de partícula y área superficial

Diferentes nanopartículas fueron sintetizadas variando la concentración de fosfonato (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5M) en la ruta de síntesis. Los resultados obtenidos fueron seis nanopartículas para cada concentración de fosfonato (DTPMP) y se presentan en la Tabla 3.1. El tamaño de las nanopartículas se encuentra entre 70 y 170 nm, aunque es importante resaltar que las nanopartículas sintetizadas con 0.3 M de fosfonato presentan el menor tamaño 76.5 nm; mientras que a concentraciones de 0.01 y 0.2 M se observan los mayores tamaños, correspondientes a 143.7 y 178.2 nm respectivamente. Con las imágenes SEM que se presentarán más adelante podrá distinguirse la morfología de las nanopartículas sintetizadas.

Tabla 3. 1. Tamaño de partícula de las nanopartículas Ca- DTPMP sintetizadas con diferente concentración de fosfonato.

Partículas Ca-DTPMP	Tamaño (nm)
0.01	143.7
0.05	110
0.1	120.5
0.2	178.2
0.3	76.5
0.5	120.3

En la Tabla 3.2 se presentan las áreas superficiales de las nanopartículas sintetizadas. Se puede observar que a la menor concentración de fosfonato (DTPMP) que corresponde a 0.01M, el área superficial es considerablemente mayor que las áreas de las nanopartículas sintetizadas a mayor concentración de fosfonato, lo que se asocia a una disminución del área superficial a medida que es incrementada la concentración de fosfonato en la ruta de síntesis. Adicionalmente, las nanopartículas de 0.01M presentan un mayor volumen de poro.

Tabla 3. 2. Área superficial de nanopartículas sintetizadas con diferente concentración de fosfonato (DTPMP).

Nanopartículas Ca – DTPMP	Área Superficial (m²/g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm³/g)
0.01	368.84	1.68	0.15
0.05	34.08	1.78	0.015
0.1	64.29	1.78	0.029
0.2	59.35	1.79	0.026
0.3	26.57	1.79	0.012
0.5	47.40	1.79	0.021

Morfología y estructura cristalina de las nanopartículas

La Figura 3.1 muestra la morfología de las nanopartículas sintetizadas a menor concentración de fosfonato (DTPMP) 0.01 y 0.05M, como puede observarse son partículas de forma irregular, con tendencia a agregarse. La Figura 3.2 presenta las nanopartículas sintetizadas con 0.1 y 0.2M de fosfonato, las cuales presentan una morfología más definida, son partículas más esféricas. Al realizar una comparación con la Figura 3.3 donde se observan las nanopartículas sintetizadas con 0.3 y 0.5M, en ésta última se visualizan nanopartículas esféricas y cúbicas.

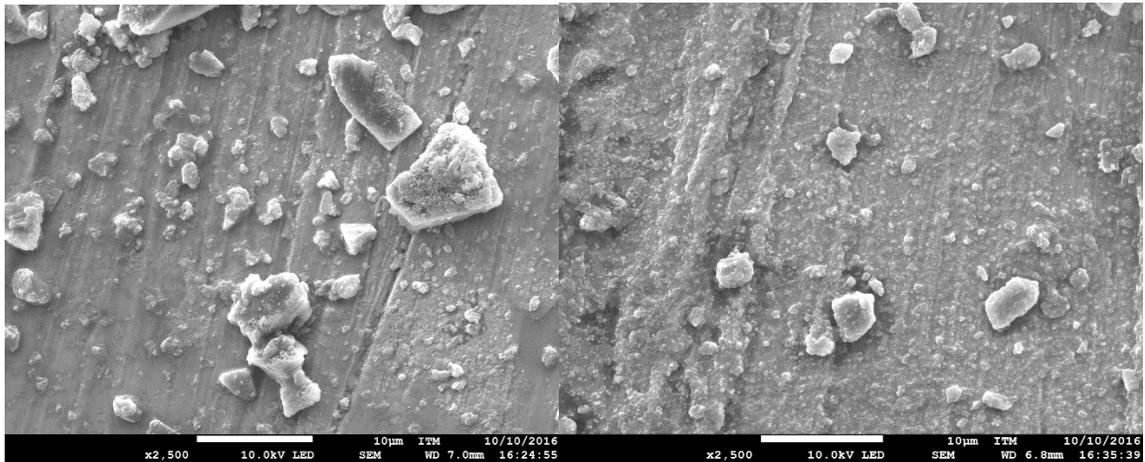


Figura 3. 1. Imágenes SEM de las partículas Ca-DTPMP sintetizadas con 0.01 y 0.05M de fosfonato.

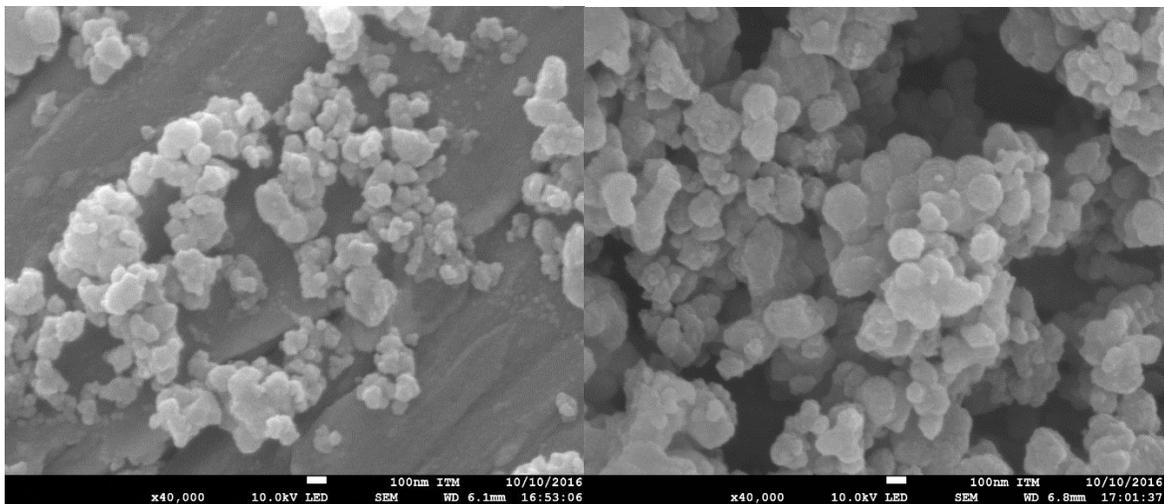


Figura 3. 2. Imágenes SEM de las nanopartículas Ca-DTPMP sintetizadas con 0.1 y 0.2M de fosfonato.

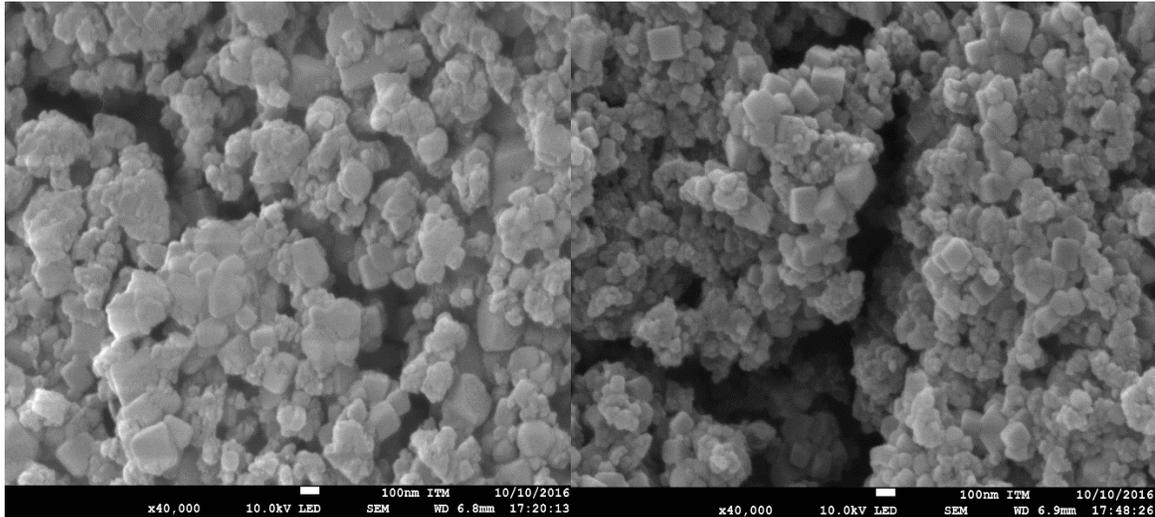


Figura 3. 3. Imágenes SEM de las nanopartículas Ca-DTPMP sintetizadas con 0.3 y 0.5M de fosfonato.

A continuación se presenta la Figura 3.4 que permite observar la estructura cristalina de las nanopartículas Ca-DTPMP:

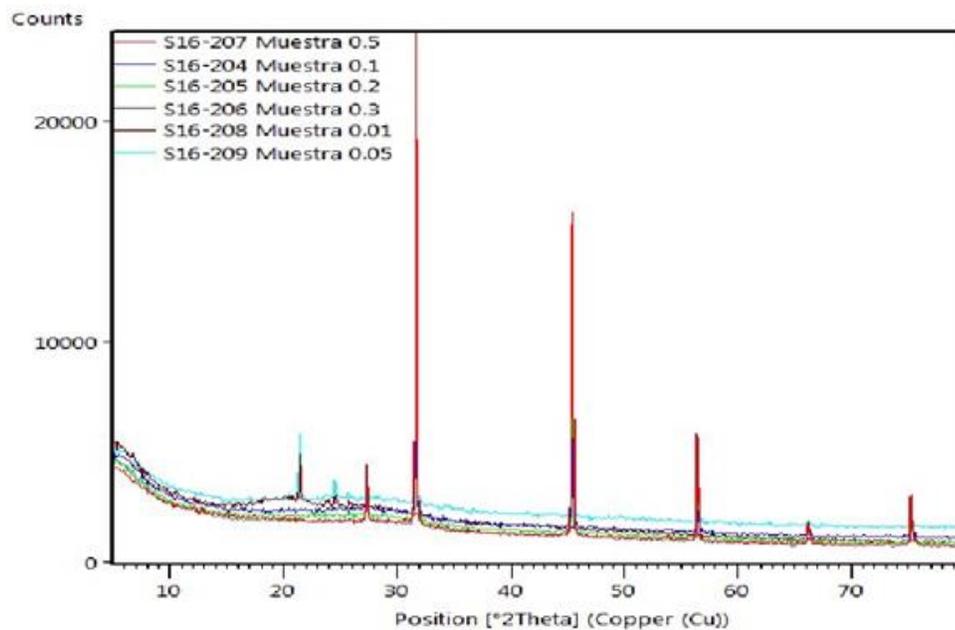


Figura 3. 4. Difractogramas de nanopartículas Ca-DTPMP, sintetizadas con diferente concentración de fosfonato.

La Figura 3.4 presenta los difractogramas para las seis nanopartículas sintetizadas. Se observan picos más definidos en $2\Theta=27^\circ$, 32° , 46° , 56° , 67° y 76° , correspondientes a las nanopartículas sintetizadas a concentraciones de 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5M, los cuales están en concordancia con lo reportado para este material [16, 29]. Es importante resaltar que para concentraciones de fosfonato (DTPMP) mayores a 0.01M los picos presentados en el difractograma aumentan en cantidad y son más definidos e identificables, según lo reportado en la literatura como característicos de nanopartículas de Ca-DTPMP. Los picos de menor intensidad en $2\Theta=22^\circ$ y 25° corresponden a las nanopartículas sintetizadas a menor concentración de fosfonato 0.01M, debido a la baja concentración se presentan menos fases cristalinas, lo que puede ser un indicativo de unas nanopartículas más amorfas [11, 45]. De igual manera, los resultados del análisis DRX en comparación con las imágenes SEM, corroboran que las nanopartículas sintetizadas a menor concentración de fosfonato son más amorfas (Figura 3.1) mientras que con el aumento de la concentración, no solo queda bien definida la morfología (Figuras 3.2 y 3.3) sino también los picos de los difractogramas, indicando la presencia de fases cristalinas con mayor estabilidad para este tipo de nanomaterial.

Después de caracterizar las nanopartículas sintetizadas, se procedió a determinar su eficiencia de inhibición en las pruebas de evaluación.

3.2 Pruebas de evaluación estática

A continuación en la Tabla 3.3 se presentan las eficiencias de la inhibición de la precipitación de carbonato de calcio, obtenidas con las nanopartículas Ca-DTPMP, sintetizadas a diferentes concentraciones de fosfonato (DTPMP). En esta prueba se realizó la mezcla de las salmueras de cloruro de calcio y bicarbonato de sodio, a una concentración tal que pudieran formar el precipitado de carbonato de calcio, y la adición de las nanopartículas se realizó con el objetivo de inhibir esa precipitación. Las eficiencias fueron determinadas a través de la concentración de calcio en solución para los periodos de 2.5 y 24 horas, teniendo como base una muestra blanco, que constó de la mezcla de las salmueras, sin agregarle tratamiento para la inhibición. En general se pretende determinar la capacidad del nanomaterial para inhibir la precipitación de carbonato de calcio, así como evaluar el efecto de la concentración del fosfonato (DTPMP) sobre la eficiencia.

Tabla 3. 3. Eficiencias de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio con nanopartículas Ca-DTPMP.

Nanopartículas Ca-DTPMP	Concentración (ppm)	Eficiencia de inhibición a las 2.5 horas (%)	Eficiencia de inhibición a las 24 horas (%)
0.01	50	57.28	20.45
	100	65.05	23.86
	200	64.08	42.05
0.05	50	52.43	23.86
	100	63.11	21.59
	200	64.08	34.09
0.1	50	49.52	14.77
	100	51.46	19.32
	200	51.46	17.05
0.2	50	49.52	25.00
	100	61.17	32.96
	200	66.99	42.05
0.3	50	63.11	25.00
	100	53.40	19.32
	200	66.02	18.18
0.5	50	54.77	29.64
	100	53.77	30.65
	200	48.74	29.65

En la Tabla 3.3 pueden observarse las eficiencias de inhibición, las cuales fueron calculadas mediante la concentración de calcio en solución, tal como se muestra en la ecuación 2.2,

$$\% \text{ Inhibición} = \frac{C_a - C_b}{C_c - C_b} * 100\% \quad (2.2)$$

Donde C_a es la concentración de Ca^{2+} en la muestra tratada después de la precipitación, C_b es la concentración de Ca^{2+} en el blanco después de la precipitación y C_c es la concentración de Ca^{2+} en el blanco antes de la precipitación.

Las eficiencias son mayores durante las primeras 2.5 horas y se observa una disminución considerable transcurridas 24 horas, este comportamiento puede ser explicado partiendo

de que las nanopartículas se adsorben en los sitios activos de crecimiento del carbonato de calcio, como un aditivo o impureza, cambiando el patrón de crecimiento y desacelerando el proceso de formación del cristal [46], lo cual se ve reflejado en la buena eficiencia presentada en las 2.5 horas, sin embargo la considerable disminución de la eficiencia transcurridas las 24 horas, puede estar dada por la expulsión de algunas de las partículas del inhibidor del cristal de carbonato de calcio, permitiéndole crecer más fácilmente. En este punto estudios adicionales deben ser desarrollados.

Las nanopartículas sintetizadas a baja concentración de fosfonato (0.01 y 0.05M), presentaron una mayor eficiencia de inhibición, a la concentración evaluada de 200 ppm. Para las nanopartículas sintetizadas con mayor concentración de fosfonato (0.1, 0.3 y 0.5 M) la concentración requerida para obtener una mayor inhibición disminuyó, requiriéndose 100, 50 y 100 ppm, respectivamente. Estos resultados permiten identificar un mecanismo de acción de efecto umbral, donde las concentraciones requeridas para alcanzar buenos resultados en materia de inhibición de la precipitación, son bajas, con lo cual se observa que las nanopartículas de Ca-DTPMP, ocupan los sitios activos de crecimiento de los cristales de carbonato de calcio (nucleación inicial) retrasando la nucleación y el crecimiento del precipitado [39], siendo más eficiente su acción en el periodo de 2.5 horas, como puede verse en la Tabla 3.3. Este mecanismo de acción se puede ver reflejado en las imágenes SEM de los precipitados de carbonato de calcio, presentadas en la Figura 3.6, donde se logra observar una clara alteración de la morfología del carbonato de calcio debido a la acción del tratamiento.

En la Tabla 3.4 se presentan las mejores eficiencias de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio para las diferentes nanopartículas de Ca-DTPMP. De la información presentada en la Tabla 3.4 se identificaron las mejores concentraciones de cada nanopartícula para la preparación de los nanofluidos, los cuales fueron igualmente evaluados para determinar la eficiencia de inhibición para el periodo comprendido entre las 2.5 y 24 horas.

Tabla 3. 4. Mejores eficiencias de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio obtenidas con nanopartículas de Ca-DTPMP.

Nanopartículas Ca-DTPMP	Mejor concentración (ppm)	Eficiencia de inhibición 2.5 horas (%)	Eficiencia de inhibición 24 horas (%)
0.01	200	64.08	42.05
0.05	200	64.08	34.09
0.1	100	51.46	19.32
0.2	200	66.99	42.00
0.3	50	63.11	25.00
0.5	100	53.77	30.65

Posterior a la evaluación de las nanopartículas se realizó la evaluación de los nanofluidos, los cuales fueron preparados empleando las concentraciones de nanopartículas de la Tabla 3.4, por ejemplo se preparó uno de los nanofluidos, tomando 100 ppm de nanopartículas sintetizadas con 0.1M de fosfonato (DTPMP) y agregándole 0.2 ml de fluido de síntesis, y se procedió a realizar las pruebas de evaluación, con el mismo procedimiento descrito para la evaluación de las nanopartículas, realizando la mezcla de las salmueras de cloruro de calcio y bicarbonato de sodio, con la adición del nanofluido, para determinar su capacidad de inhibición, con el seguimiento a la concentración de calcio en solución. A continuación en la Tabla 3.5 se presentan las eficiencias de inhibición obtenidas con los diferentes nanofluidos, nótese que éstos están compuestos por una concentración de nanopartículas en ppm más unos ml de fluido de síntesis.

Tabla 3. 5. Eficiencias de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio con nanofluidos Ca-DTPMP.

Nanofluidos Ca-DTPMP	Concentración (ppm nanopartículas + ml de fluido de síntesis)	Eficiencia de inhibición a las 2.5 horas (%)	Eficiencia de inhibición a las 24 horas (%)
0.01	200 + 0.4	71.44	8.47
	200 + 1	65.44	17.24
	200 + 4	74.49	22.35
	200 + 10	75.33	30.07
0.05	200 + 0.4	67.49	32.36
	200 + 4	71.91	27.92
	200 + 10	77.94	47.15
0.1	100 + 0.2	45.21	27.93
	100 + 0.5	50.84	17.60
	100 + 2	73.06	49.53
	100 + 20	85.26	44.26
0.2	200 + 0.4	51.40	36.82
	200 + 0.8	74.28	23.93
	200 + 4	75.26	48.80
0.3	50 + 0.1	25.27	9.19
	50 + 0.25	10.84	18.35
	50 + 1	24.58	43.11
	50 + 10	72.74	67.64
0.5	100 + 0.1	58.79	28.64
	100 + 2	52.76	30.65
	100 + 10	55.78	27.64

En la Tabla 3.5 se presentan las eficiencias de inhibición obtenidas con los nanofluidos, los cuales muestran eficiencias mayores a las que fueron obtenidas al evaluar sólo las nanopartículas (Tabla 3.3). Para el caso particular de las nanopartículas de 0.3M y como puede verse en la Tabla 3.3, la eficiencia encontrada con 50 ppm fue de 25% para 24 horas, mientras que, con el nanofluido de 0.3M (50 ppm nanopartículas + 10% fluido de síntesis) el aumento es de más del doble, correspondiente a 67%. Un comportamiento similar se observó para el nanofluido de 0.1M. La interacción de las nanopartículas con el fluido de síntesis permite tener un sistema donde las nanopartículas son adsorbidas en los sitios activos de crecimiento de carbonato de calcio, retrasando su crecimiento y alterando

su morfología como puede observarse en las imágenes SEM presentadas en la Figura 3.6. El fluido de síntesis actúa ayudando a disolver el precipitado, porque la acción de las nanopartículas sobre el cristal lo hace más blando, más inestable, menos adherente, por lo que la cantidad de precipitado generado disminuye considerablemente, así como la diferencia entre las eficiencias de los dos periodos evaluados, logrando obtener un tratamiento más eficiente en la inhibición de la precipitación del carbonato de calcio. Estos resultados están en concordancia con los reportados en la literatura [18], [31], [32]. Donde de igual forma se evaluaron nanopartículas de Ca-DTPMP que fueron sintetizadas con fosfonato (DTPMP) a una concentración de 0.1M, llevando a cabo pruebas de inhibición/precipitación, como las descritas anteriormente. De igual forma se reporta la alteración de la morfología del precipitado de carbonato de calcio, presentando defectos en la superficie y ausencia de planos lisos.

Habiendo identificado el mejor nanofluido correspondiente a 50 ppm + 10% del fluido de síntesis, dado que presenta las mejores eficiencias de inhibición para ambos periodos de tiempo evaluados, como puede verse en la Tabla 3.6, y teniendo en cuenta que las nanopartículas sintetizadas con 0.3M de fosfonato y evaluadas a la concentración de 50 ppm, arrojaron una eficiencia de 63.11% para el periodo de 2.5 horas y de 25% para el periodo de 24 horas (Tabla 3.3) se procedió a evaluar sólo el fluido de síntesis a la concentración de 10% utilizada en el nanofluido. En la figura 3.5 se observan los resultados obtenidos.

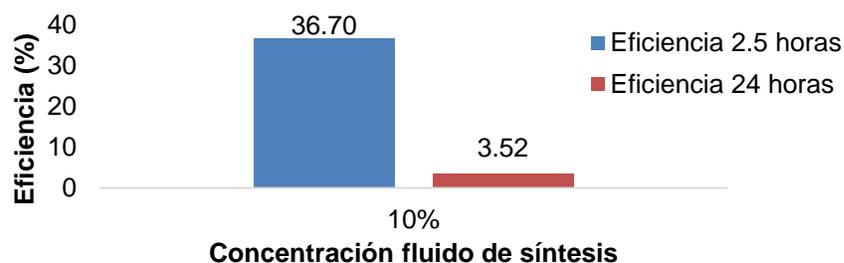


Figura 3. 5. Eficiencia de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio con fluido de síntesis.

De la Figura 3.5 se observa que el fluido de síntesis presenta una baja eficiencia de inhibición para ambos periodos de tiempo (2.5 y 24 horas). En conclusión, dadas las

eficiencias que presentan por separado las nanopartículas a 50 ppm (63.11 y 25%) y el fluido de síntesis (36.7 y 3.52%) se logra identificar que el nanofluido compuesto por las nanopartículas más el fluido de síntesis (50 ppm + 10%), efectivamente logra aumentar la eficiencia de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio, con eficiencias de 72.74 y 67.64 % como se observa en la Tabla 3.6.

Esta información permitió elegir el nanofluido compuesto por 50 ppm + 10% de fluido de síntesis, como el más indicado para las pruebas de evaluación a condiciones dinámicas.

Tabla 3. 6. Mejores eficiencias de inhibición de la precipitación de carbonato de calcio obtenidas con nanofluidos de Ca-DTPMP.

Nanofluidos Ca-DTPMP	Mejor concentración (ppm nanos + % fluido de síntesis)	Eficiencia de inhibición 2.5 horas (%)	Eficiencia de inhibición 24 horas (%)
0.01	200 + 10	75.53	30.07
0.05	200 + 10	77.94	47.15
0.1	100 + 2	73.06	49.53
0.2	200 + 4	75.26	48.80
0.3	50 + 10	72.74	67.64
0.5	100 + 0.1	68.84	53.77

La Figura 3.6 muestra las imágenes SEM de los cristales de carbonato de calcio, los cuales fueron obtenidos en las pruebas de evaluación con los nanofluidos de Ca-DTPMP, específicamente a las concentraciones mostradas en la Tabla 3.6. Se observa que la primera figura que corresponde al blanco, el cual no fue sometido a tratamiento con nanofluidos, presenta una morfología más definida, de forma cúbica, que en comparación con las otras imágenes, se observa que los nanofluidos aplicados, efectivamente alteran la morfología del cristal, haciéndolo más blando y más amorfo,

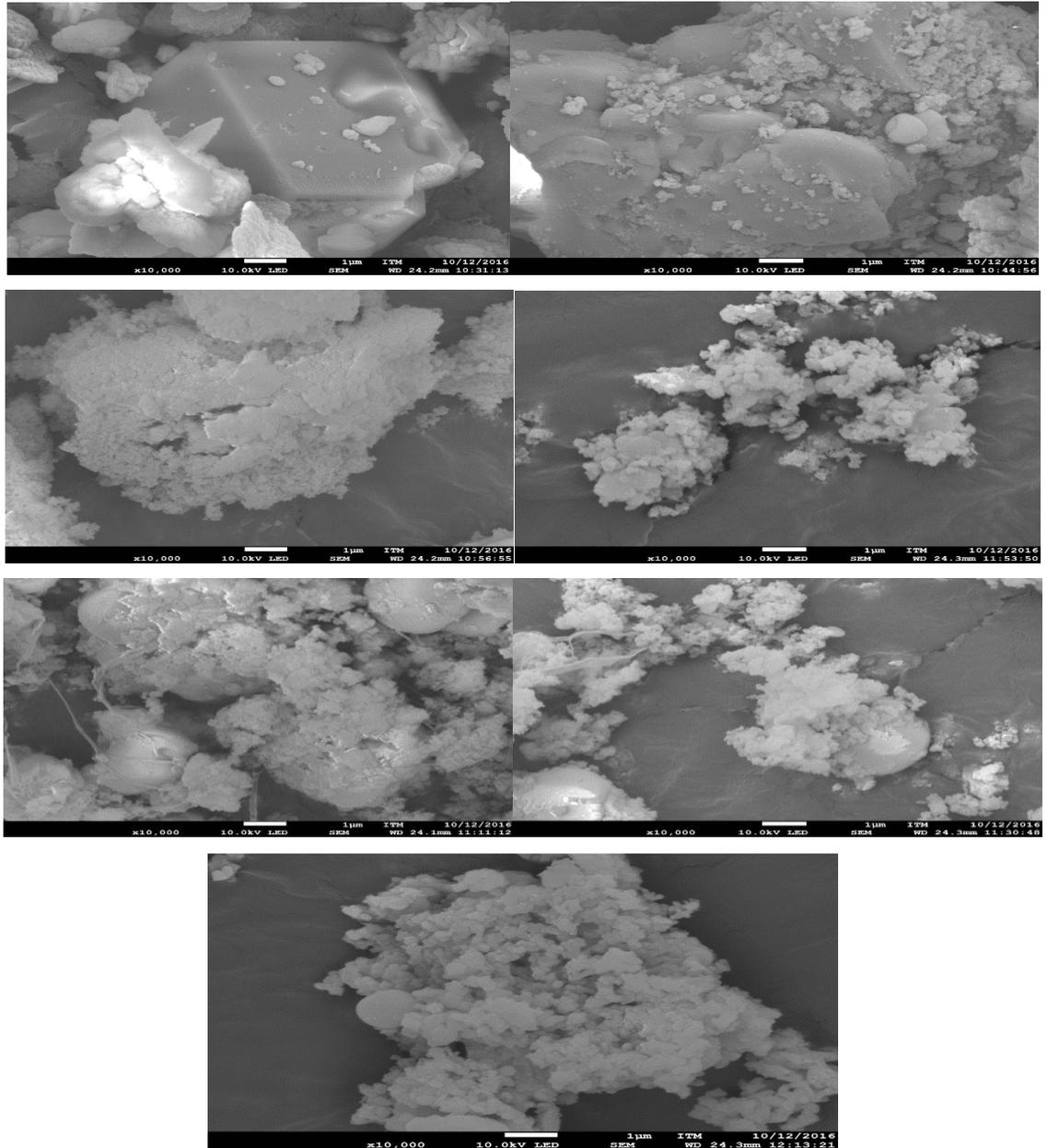


Figura 3. 6. Imágenes SEM de carbonato de calcio: blanco, con acción de nanofluido 0.01M, nanofluido 0.05M, nanofluido 0.1M, nanofluido 0.2M, nanofluido 0.3M y nanofluido 0.5M.

Después de evaluar las nanopartículas y nanofluidos de Ca-DTPMP, sintetizados con diferente concentración de fosfonato, se procedió a realizar una comparación con algunos

inhibidores comerciales de escamas inorgánicas. A continuación se muestran los resultados en la Figura 3.7.

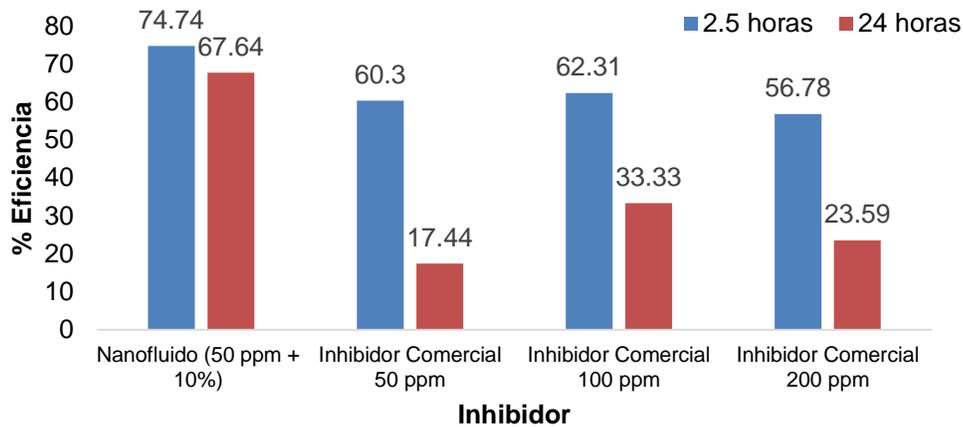


Figura 3. 7. Comparación del nanofluido óptimo con el inhibidor comercial SV4020 HT(2).

De la Figura 3.7, se puede observar que el inhibidor comercial SV4020 HT(20), evaluado de igual forma que el nanofluido sintetizado, es decir siguiendo el procedimiento de mezcla de las salmueras de cloruro de calcio y bicarbonato de sodio, con la adición del tratamiento a diferentes concentraciones 50, 100 y 200 ppm, presenta mayor eficiencia de inhibición para el primer periodo evaluado de 2.5 horas, mientras que al transcurrir las 24 horas se observa una fuerte caída de la eficiencia, lo cual permite identificar el nanofluido sintetizado como el de mejor desempeño en la inhibición de la precipitación de carbonato de calcio, manteniendo el porcentaje de eficiencia mayor al 60% para ambos periodos de tiempo.

Las Figuras 3.8 y 3.9 presentan las eficiencias de inhibición obtenidas en un periodo de 24 horas, con evaluación de los inhibidores comerciales SVD18 y SVD30. Se puede observar que las eficiencias de los inhibidores comerciales son significativamente más bajas que las obtenidas con el nanofluido, este resultado indica que el nanofluido sintetizado, logra un mejor desempeño en la inhibición de la precipitación de carbonato de calcio en comparación a un tratamiento comercial.

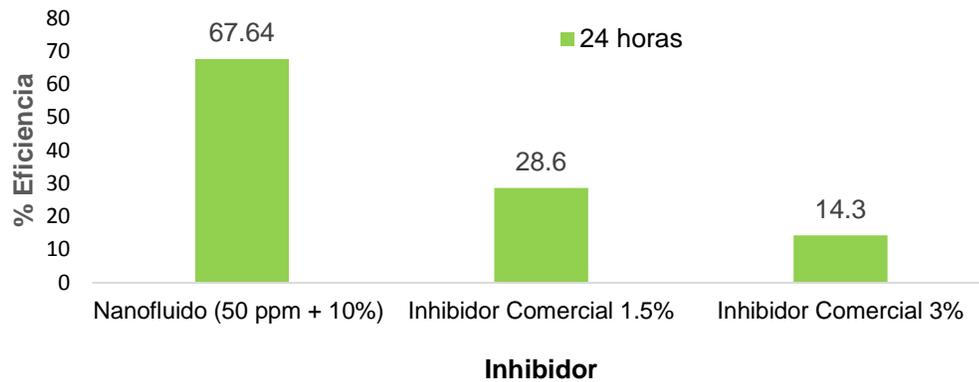


Figura 3. 8. Comparación del nanofluido óptimo con el inhibidor comercial SVD18.

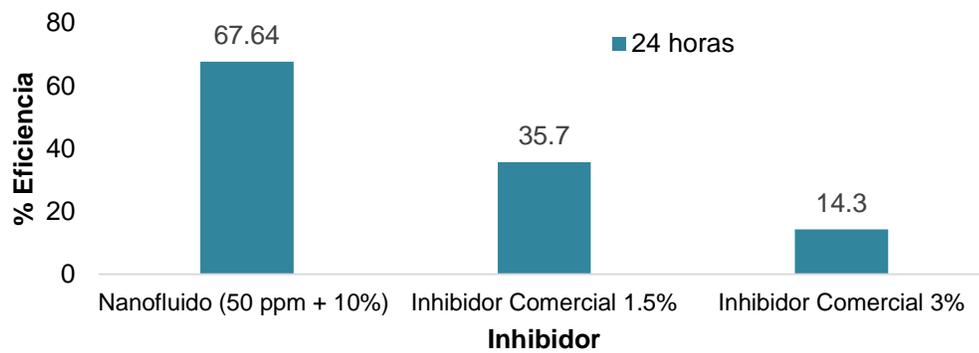


Figura 3. 9. Comparación del nanofluido óptimo con el inhibidor comercial SVD30.

A continuación se presenta el comportamiento del nanofluido de mayor eficiencia de inhibición (50 ppm + 10%) a condiciones de yacimiento.

3.3 Pruebas de evaluación dinámica

3.3.1 Caracterización de los núcleos campo Cupiagua

En la Tabla 3.7 se presentan las principales características del núcleo disponible para las pruebas del campo Cupiagua, al cual se le determinó la porosidad y la permeabilidad.

Tabla 3. 7. Condiciones de prueba dinámica.

Condiciones de Prueba				
Presión de confinamiento (psi)	5000	Caudal de inyección agua (cm³/min)	0.3	
Contrapresión (psi)	1000	Caudal de inyección aceite (cm³/min)	0.3	
Temperatura (°C)	110	Presión atmosférica (psi)		
Datos Núcleo				
Longitud (cm)	7.05		Código	cup2
Diámetro (cm)	3.8		Pozo	92030
Área (cm²)	11.34		Profundidad (ft)	12648.2
Volumen total (cm³)	79.96		Klinkenberg (mD)	34.52
Peso seco (g)	195.81		2500 psi	
Peso saturado (g)	200.44			
Volumen poroso (cm³)	5.15			
Porosidad (%)	6.4			
Información de los Fluidos				
Crudo	Pozo XL4	Salmuera de daño	Bicarbonato de Sodio (NaHCO ₃)	
Salmuera de formación	Físicoquímico Pozo XL4		Cloruro de Calcio (CaCl ₂ *2H ₂ O)	

3.3.2 Concentración mínima requerida del nanofluido (MIC)

Se realizaron series de desplazamientos a través de la roca con diferentes concentraciones de nanofluido, evaluando la caída de la permeabilidad absoluta del medio durante el flujo, para encontrar la concentración mínima de mayor efectividad, para ser empleada en el paso de inhibición/remediación del daño por escamas inorgánicas.

La Tabla 3.8 presenta cada una de las etapas de inyección del tratamiento a diferente concentración, es decir en las pruebas estáticas presentadas anteriormente, se encontró el mejor nanofluido con una concentración correspondiente a 50 ppm + 10%, alrededor de ésta se tomaron otras concentraciones para ser evaluadas a condiciones de yacimiento, como puede verse en la Tabla 3.8. Las concentraciones de menor porcentaje de daño corresponden a 50 ppm + 10% y 100 ppm + 20%, se considera pertinente tomar la mínima concentración del nanofluido.

Tabla 3. 8. Inhibición con nanofluidos del daño por escamas inorgánicas.

Concentración de nanofluido (nanopartículas + fluido)	Permeabilidad absoluta Kabs (mD)	Permeabilidad absoluta (daño) Kabs (mD)	% Daño
10 ppm + 2%	34.51	23.93	30.66
25 ppm + 5%	33.27	22.42	32.61
50 ppm + 10%	31.26	30.92	1.09
100 ppm + 20%	32.60	31.79	2.48

La Tabla 3.8 resume el porcentaje de daño de cada una de las etapas, se corrobora que la concentración de 50 ppm + 10% es la concentración mínima con el menor porcentaje de daño, es decir, la concentración con mayor eficiencia en la inhibición de daño por depositación de escamas inorgánicas. Finalmente, esta concentración es elegida para las etapas de inhibición/remediación del daño. Estos resultados muestran que a las condiciones a las cuales se realiza la prueba, condiciones de alta presión y temperatura, el nanofluido tiene la capacidad para inhibir el daño debido a la formación de escamas inorgánicas de carbonato de calcio, cabe resaltar la explicación dada en la etapa de pruebas estáticas donde se establece que el nanofluido compuesto por las nanopartículas

de Ca-DTPMP, afecta la velocidad de crecimiento de los cristales, al ocupar los sitios activos de crecimiento, impidiendo que el precipitado continúe aumentando de tamaño, además de que el fluido de síntesis actúa disolviendo el precipitado, que es más débil por la alteración producida por las partículas. Este mecanismo es eficaz tanto a condiciones estáticas como dinámicas, lo que permite mantener estables las condiciones del sistema.

3.3.3 Inhibición del daño

En la etapa de inhibición se presentan los valores obtenidos de permeabilidad, posterior a la inyección del nanofluido y la inducción del daño al inyectar 10 volúmenes porosos de salmuera problema, de igual forma se evaluó la perdurabilidad del tratamiento cada 10 volúmenes porosos de salmuera problema. El término perdurabilidad está relacionado con la duración del efecto de inhibición del nanofluido, es decir que tanta capacidad tiene el tratamiento para mantener las propiedades del sistema, como la permeabilidad, cerca al valor base, a medida que se van inyectando volúmenes porosos de salmuera problema.

La Tabla 3.9 presenta el comportamiento de las permeabilidades efectivas al agua y al aceite en la fase de inhibición del daño. Para el agua, durante la primera inyección de salmuera problema la permeabilidad cae en un 2.4%, inyectados nuevamente 10 VP de salmuera de daño la permeabilidad se reduce en un 12%, finalmente en la tercera inyección, K_w , cae en un 48%, el sistema empieza a perder su efectividad. Cabe resaltar que el nanofluido inyectado tuvo un tiempo de remojo de 8 horas para entrar en contacto con el núcleo, y posteriormente con las inyecciones de salmuera, fue notoria su capacidad para mantener la permeabilidad efectiva al agua muy cerca de su valor inicial, a pesar de que fueron inyectados varios volúmenes porosos, por lo que se evidencia que el nanofluido tiene una alta perdurabilidad.

Análogo a los datos de permeabilidad efectiva al agua, la permeabilidad al aceite, mostró un comportamiento similar, reducción del 1.9 y 5.7% para la primera y segunda evaluación de la permeabilidad, sin embargo, en la tercera evaluación la K_o solo se redujo en un 28% comparado a la reducción del 48% en la permeabilidad efectiva al agua K_w . El tratamiento inhibe la generación del daño por depositación de escamas y evita caídas en la permeabilidad efectiva al aceite del sistema. Estos resultados para el aceite reflejan el

excelente desempeño del nanofluido manteniendo estables las condiciones del sistema, habiendo inyectado varios volúmenes porosos.

Tabla 3. 9. Permeabilidades efectivas al agua y al aceite durante la etapa de inhibición del daño por escamas de carbonato de calcio.

	Volumen poroso inyectado de salmuera problema ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NaHCO_3)			
	VP inicial base	10 VP	30 VP	60 VP
Kw(mD)	0.13	0.12	0.11	0.07
Ko(mD)	0.53	0.52	0.50	0.38

La Figura 3.10 presenta las curvas de permeabilidad relativa base y las curvas respectivas a las tres evaluaciones de perdurabilidad. La curva base representa un medio con tendencia a ser humectado por agua, es decir un alto de valor de K_{ro} a saturación residual de agua, una pendiente ligeramente más alta de la curva de K_{ro} respecto a la de K_{rw} y por último un valor de alta saturación residual de agua respecto a la del aceite. En cada fase de evaluación de perdurabilidad tanto la curva de permeabilidad relativa al agua como al aceite se reducen, siendo más fuerte la reducción en las curvas al agua que al aceite. Análogo a la reducción de las curvas de permeabilidad efectiva, el sistema no sufre fuertes cambios en las primeras dos evaluaciones de la perdurabilidad, en la tercera evaluación la K_{ro} y K_{rw} caen fuertemente y las saturaciones residuales aumentan.

Más específicamente para la perdurabilidad 2, nótese que la forma de las curvas permanece igual, las curvas se corren a la derecha, eso implica que aumentó la saturación de agua irreducible, lo que es positivo e implica un aumento en la humectabilidad al agua, por otra parte se redujo la saturación de aceite residual, por lo que aumentaría la cantidad de aceite para recuperar (menos aceite queda atrapado en la roca), finalmente la movilidad al agua se reduce. En el caso de la perdurabilidad 3, no hay disminución significativa en la saturación de aceite residual, sin embargo si hay una mayor saturación de agua irreducible en comparación con los casos anteriores, implicando un aumento en la humectabilidad al agua. También hay una disminución en la movilidad del agua con respecto a la base.

Sin embargo las permeabilidades relativas a ambas fases se han reducido con respecto a la base.

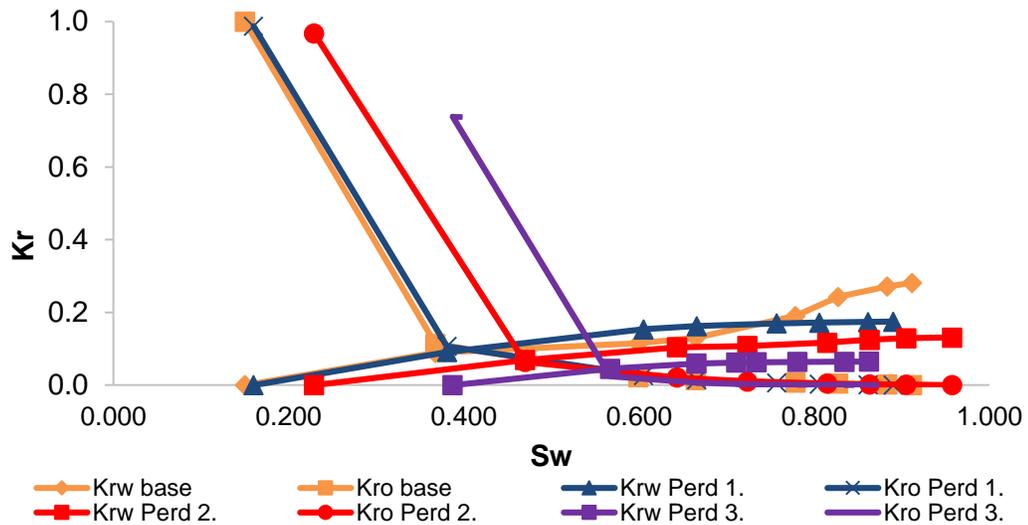


Figura 3. 10. Curvas de permeabilidad relativa durante la etapa de inhibición del daño por escamas.

Cabe mencionar que sólo se inyectó en una ocasión el nanofluido, realizando entre cada evaluación de la perdurabilidad una curva Kr, inyectando aproximadamente 40 VP en cada etapa.

Las curvas de recobro y el comportamiento del nanofluido como inhibidor son presentados en la Figura 3.11. Las dos primeras evaluaciones de perdurabilidad no sufren grandes cambios, disminución del 3% en el factor de recobro, mientras para la tercera evaluación de la perdurabilidad, el sistema no inhibe eficientemente y se presenta la depositación de escamas y el recobro de aceite del sistema cae un 27%.

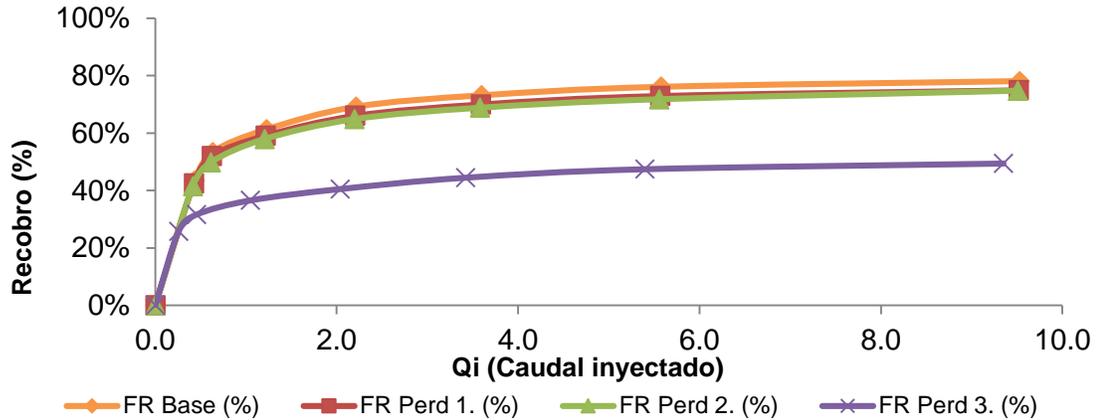


Figura 3. 11. Curvas de recobro durante la etapa de inhibición de del daño por escamas.

3.3.4 Remediación del daño

Se realizó un daño por depositación de escamas inorgánicas de carbonato de calcio a partir de la inyección de una mezcla de salmueras en el medio poroso, se evaluó la caída en la permeabilidad tanto de la fase aceite como agua. Finalmente se analizó la efectividad tratamiento base nanofluido inyectando 3 VP.

De la Tabla 3.10 se observa que por depositación de escamas inorgánicas se genera un daño del 75%, al inyectar el nanofluido para la recuperación de permeabilidad, se observa un incremento incluso por encima de la condición de permeabilidad al agua base, lo cual sugiere que el tratamiento remueve las escamas inorgánicas depositadas y mejora las condiciones de flujo del sistema.

Tabla 3. 10. Permeabilidades efectivas al agua y al aceite durante la etapa de remoción del daño por escamas.

	Volumen poroso inyectado de salmuera problema ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NaHCO_3)		
	VP inicial base	10 VP Salmuera problema	3 VP Nanofluido
Kw(mD)	0.16	0.04	0.13
Ko(mD)	0.30	0.05	0.52

En relación al comportamiento de las permeabilidades efectivas al aceite, descritas en la Tabla 3.10, se observa una remoción del daño por escamas superando la condición de permeabilidad al aceite por daño y un aumento del 57 % comparado con la permeabilidad base; el tratamiento no solo remueve el daño sino que también favorece las condiciones de flujo del agua y del aceite, con mayor interés en el beneficio para la movilidad del aceite.

De la Figura 3.12 se pueden apreciar varios detalles, en primer lugar de la curva base se tiene un medio con tendencia a ser humectado por agua, es decir un alto de valor de K_{ro} a saturación residual de agua, una pendiente ligeramente más alta de la curva de K_{ro} respecto a la de K_{rw} y por último un valor de alta saturación residual de agua respecto a la del aceite. Al generarse el daño se observa como la saturación residual tanto del agua como la del aceite aumentan, y la movilidad del agua y el aceite se ven fuertemente afectadas. Después de inyectado el tratamiento observamos que el medio se vuelve más humectable al agua, y recupera la movilidad de sus fases, sin embargo, cabe resaltar dos puntos importantes, la movilidad del agua queda levemente por debajo mientras la movilidad del aceite tiende a superar las condiciones de movilidad base. El valor de K_{ro} a saturación residual de agua supera el valor de K_{ro} base, el tratamiento no solo remueve, sino que mejora las condiciones de flujo del sistema.

El tratamiento es efectivo debido a que se presenta un aumento en la movilidad del aceite (aumento en la pendiente) en comparación con el daño y la base, disminución en la permeabilidad relativa y en la movilidad del agua en comparación con la base. En conclusión, el tratamiento si es efectivo porque reestablece y aumenta la movilidad y la permeabilidad del aceite, mientras reduce las mismas propiedades al agua.

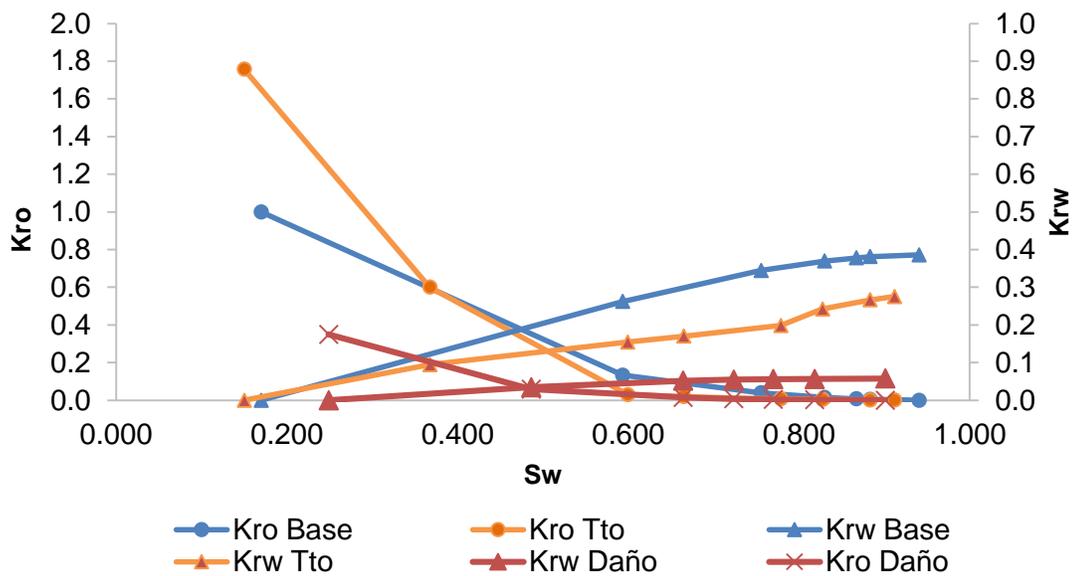


Figura 3. 12. Curvas de permeabilidad relativa durante la etapa de remoción del daño por escamas.

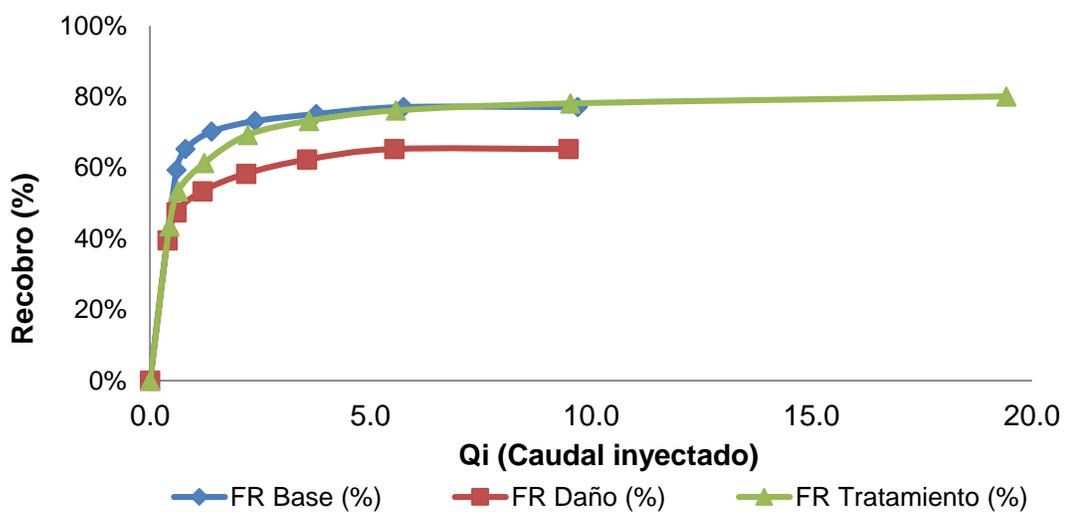


Figura 3. 13. Curvas de recobro durante la etapa de remoción del daño por escamas.

En la Figura 3.13 se pueden observar los resultados de las curvas de recobro durante la etapa de remoción del daño. Generado el daño por depositación de escamas solo se obtiene un recobro del 65% de aceite, inyectado el tratamiento base nanofluido se logra

una recuperación de aceite mayor que el porcentaje del escenario de daño e incluso un recobro incremental del 3% de aceite de la curva de recobro base. Se valida de nuevos que el tratamiento no solo remueve el daño, sino también, mejora las condiciones de la roca y de los fluidos permitiendo alcanzar valores de recobro por encima de las condiciones base (escenario sin daño).

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

De la tesis realizada sobresalen las siguientes conclusiones:

Las nanopartículas y nanofluidos base fosfonato tienen la capacidad para inhibir la precipitación de carbonato de calcio. En las pruebas de evaluación llevadas a cabo, tanto a condiciones estáticas como dinámicas, se encontró un buen desempeño del nanomaterial. A condiciones estáticas, las nanopartículas de Ca-DTPMP mostraron buenos porcentajes de eficiencia para el primer periodo evaluado, correspondiente a 2.5 horas, donde la concentración de calcio en solución disminuyó más lentamente, indicando que las nanopartículas estaban ocupando los sitios activos de los cristales de carbonato de calcio, alterando su morfología y retrasando su crecimiento. Este efecto se vio disminuido transcurridas 24 horas, donde la eficiencia de inhibición cayó en más de un 50% comparado con la eficiencia de las 2.5 horas. Con la identificación del efecto positivo de las nanopartículas de Ca-DTPMP sobre la precipitación del carbonato de calcio, se procedió con la preparación de un nanofluido compuesto por la concentración de nanopartículas (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5M) de mejor eficiencia junto a la utilización del fluido que quedó de la etapa de síntesis de las nanopartículas, lo que permitió aumentar la eficiencia de inhibición tanto para el periodo inicial de 2.5 horas como para el periodo final de 24 horas, específicamente para el nanofluido compuesto por 50 ppm de nanopartículas sintetizadas con 0.3M de fosfonato (DTPMP) más 10% de fluido de síntesis, logrando obtener una eficiencia de 72.74%

para 2.5 horas y 67.64% para las 24 horas con una disminución de menos del 10% del efecto inhibitorio sobre el carbonato de calcio.

Las pruebas de evaluación a condiciones de yacimiento, permitieron determinar la mínima concentración requerida del inhibidor, la cual generó menor porcentaje de daño, la que a su vez corresponde con la mejor concentración encontrada a condiciones estáticas (50 ppm nanopartículas 0.3M + 10% fluido de síntesis). En la etapa de inhibición se encontró muy buen desempeño del nanofluido, logrando mantener estable el sistema con la inyección de los volúmenes porosos de fluidos, es decir que este tratamiento permite mantener las permeabilidades efectivas al agua y al aceite, muy cercanas a su valor base, a pesar de la inyección de grandes volúmenes porosos de salmuera problema, 40 para este caso, mientras que por experiencias de campo, se han presentado efectos muy negativos sobre estas permeabilidades, con apenas la inyección de bajos volúmenes porosos en presencia inhibidores comerciales, lo que indica que este tratamiento presenta muy buena perdurabilidad. En la etapa de remediación se pudo observar no solo la remoción del daño generado, sino también un importante aumento de más del 50% por encima de la permeabilidad base, mejorando las condiciones de movilidad, especialmente para el aceite, en un yacimiento tipo tight.

La variación de la concentración de fosfonato (DTPMP) en la ruta de síntesis, permitió observar varias características de importancia en las nanopartículas, la morfología de éstas fue más irregular a menores concentraciones (0.01 y 0.05M), mientras que a medida que aumentó la concentración las nanopartículas fueron presentando una morfología mejor definida, algunas partículas esféricas y otras cúbicas para las concentraciones de 0.3 y 0.5M. En la caracterización por difracción de rayos X se observaron igualmente diferencias entre los nanomateriales de menor y mayor concentración de fosfonato, para las primeras se observa una estructura más amorfa, mientras que para las segundas, los picos en el difractograma concuerdan que los reportados en la literatura. En general se

observó una influencia de la variación de la concentración del fosfonato, dado que las mejores eficiencias fueron obtenidas con mayor concentración de éste, así como las características determinadas, donde se observa una morfología y estructura más uniformes para mayor concentración de fosfonato.

4.2 Recomendaciones

Se realizan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

Realizar otras modificaciones a la ruta de síntesis de las nanopartículas Ca-DTPMP, como pH, surfactante, tiempos de reacción, para determinar mediante pruebas de caracterización y de inhibición/precipitación, las mejoras en cuanto a la morfología y eficiencia de inhibición; podría ser con un enfoque adicional a bajas concentraciones de compuesto activo fosfonato.

Las pruebas de evaluación tanto de las nanopartículas como de los nanofluidos, podrían ser ampliadas a otras temperaturas, pH y concentración de las salmueras de cloruro de calcio y bicarbonato de sodio, además de determinar la concentración de calcio en solución a unos tiempos adicionales a los periodos aquí evaluados de 2.5 y 24 horas.

De ser posible evaluar estos nuevos materiales a condiciones de yacimiento, para determinar cómo los cambios en la ruta de síntesis, pueden influir en el desempeño del nanomaterial a condiciones de alta presión y temperatura.

Sería conveniente determinar la efectividad de estos nanomateriales con otro tipo de precipitados como sulfato de calcio, sulfato de bario y con compuestos de hierro, lo cual permitiría establecer nuevos alcances del tratamiento.

5. Bibliografía

1. Crabtree, M., et al., *La lucha contra las incrustaciones—Remoción y prevención*. Oilfield Review, 1999. **11**: p. 30-49.
2. Sosa, D.A., *Evaluación del desempeño del Inhibidor de Incrustaciones no convencional a base de Aloe Vera (INTAV®) en diferentes sistemas de producción de la Industria Petrolera Nacional*, 2013.
3. Merdhah, A.B. and A. Yassin, *Formation damage due to scale formation in porous media resulting water injection. system*, 2008. **14**: p. 15.
4. Nergaard, M. and C. Grimholt, *An Introduction to Scaling causes, problems and solutions*. Term paper for the course TPG, 2010.
5. Oddo, J., J. Smith, and M. Tomson. *Analysis of and solutions to the CaCO₃ and CaSO₄ scaling problems encountered in wells offshore Indonesia*. in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. 1991. Society of Petroleum Engineers.
6. Li, X., et al., *Effect of six kinds of scale inhibitors on calcium carbonate precipitation in high salinity wastewater at high temperatures*. Journal of Environmental Sciences, 2015. **29**: p. 124-130.
7. Change, F., et al., *Inhibition of Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃, and CaSO₄ precipitation for industrial recycling water*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(18): p. 10393-10399.
8. Tomson, M., A. Kan, and J. Oddo, *Acid-base and metal-complex solution chemistry of the polyphosphonate DTPMP versus temperature and ionic-strength*. Langmuir, 1994. **10**(5): p. 1442-1449.
9. Ferguson, R., *Dequest organophosphorous compounds*. J. Ind. Water Treatment, 1993. **25**(2): p. 23.
10. Zhang, B., et al., *Testing the formation of Ca-phosphonate precipitates and evaluating the anionic polymers as Ca-phosphonate precipitates and CaCO₃ scale inhibitor in simulated cooling water*. Corrosion science, 2010. **52**(12): p. 3883-3890.
11. Browning, F.H. and H.S. Fogler, *Effect of precipitating conditions on the formation of calcium- HEDP precipitates*. Langmuir, 1996. **12**(21): p. 5231-5238.
12. Carlberg, B. and N.O. Wolf, *Reservoir scale inhibition*, 1991, Google Patents.

13. Castro, H.G., C.J. *Evaluación de la depositación de incrustaciones en sistemas de bombeo electrosumergible del campo Cantagallo*. 2009.
14. Faircloth, R.J. and J.B. Lawson, *Precipitation of scale inhibitors*, 1993, Google Patents.
15. Adams, G.C., R.J. Faircloth, and J.B. Lawson, *Precipitation of scale inhibitors in subterranean formations*, 1994, Google Patents.
16. Shen, D., et al. *Control placement of scale inhibitors in the formation with stable Ca-DTPMP nanoparticle suspension and its transport in porous medium*. in *SPE International Oilfield Scale Conference*. 2008. Society of Petroleum Engineers.
17. Deptuła, A., et al., *Preparation of spherical powders of hydroxyapatite by sol-gel process*. *Journal of non-crystalline solids*, 1992. **147**: p. 537-541.
18. Hattori, T. and Y. Lwadata, *Hydrothermal preparation of calcium hydroxyapatite powders*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. **73**(6): p. 1803-1805.
19. Lai, C., et al., *Formation of calcium phosphate nanoparticles in reverse microemulsions*. *Materials Letters*, 2005. **59**(2): p. 210-214.
20. Rameshbabu, N., K.P. Rao, and T.S.S. Kumar, *Accelerated microwave processing of nanocrystalline hydroxyapatite*. *Journal of materials science*, 2005. **40**(23): p. 6319-6323.
21. Uota, M., et al., *Synthesis of high surface area hydroxyapatite nanoparticles by mixed surfactant-mediated approach*. *Langmuir*, 2005. **21**(10): p. 4724-4728.
22. Antonietti, M., et al., *Inorganic/Organic Mesostructures with Complex Architectures: Precipitation of Calcium Phosphate in the Presence of Double-Hydrophilic Block Copolymers*. *Chemistry—A European Journal*, 1998. **4**(12): p. 2493-2500.
23. Logan, B.E., *Environmental transport processes*. 2012: John Wiley & Sons.
24. Saleh, N., et al., *Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified FeO nanoparticles in water-saturated sand columns*. *Environmental Science & Technology*, 2008. **42**(9): p. 3349-3355.
25. Tomson, M.B., A.T. Kan, and G. Fu. *Control of inhibitor squeeze via mechanistic understanding of inhibitor chemistry*. in *SPE International Symposium on Oilfield Scale*. 2004. Society of Petroleum Engineers.
26. Mullin, J.W., *Crystallization*. 2001: Butterworth-Heinemann.
27. Rosen, M.J. and J.T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*. 2012: John Wiley & Sons.
28. Stumm, W. and J.J. Morgan, *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, in *Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 1981. p. 795-795.
29. Zhang, P., et al., *Surfactant-assisted synthesis of metal-phosphonate inhibitor nanoparticles and transport in porous media*. *SPE Journal*, 2010. **15**(03): p. 610-617.

30. Kiaei, Z. and A. Haghtalab, *Experimental study of using Ca-DTPMP nanoparticles in inhibition of CaCO₃ scaling in a bulk water process*. Desalination, 2014. **338**: p. 84-92.
31. Abdou, M., et al., *Valor del agua de formación*. Oilfield Review, 2011. **23**(1): p. 14.
32. Bailey, B., et al., *Control del agua*. Oilfield Review, 2000. **32**.
33. Porras, M., et al., *Calidad y Contaminación de las aguas subterráneas en España*. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), 1985.
34. Bertero, L., et al., *Chemical equilibrium models: their use in simulating the injection of incompatible waters*. SPE Reservoir Engineering, 1988. **3**(01): p. 288-294.
35. Binmerdhah, A., *The study of scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium and high-salinity formation water*. ME Thesis. University of Technology of Malaysia, 2007.
36. Merdhah, A.B.B. and A.A.M. Yassin, *Barium sulfate scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium formation water*. Journal of Applied Sciences, 2007. **7**(17): p. 2393-2403.
37. Langmuir, D., *Aqueous environmental geochemistry*. Vol. 549. 1997: Prentice Hall Upper Saddle River, NJ.
38. Gominšek, T., A. Lubej, and C. Pohar, *Continuous precipitation of calcium sulfate dihydrate from waste sulfuric acid and lime*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005. **80**(8): p. 939-947.
39. Pérez, R., *Predicción de incrustaciones de CaCO₃ en líneas de producción de crudo*. PDVSA Maracaibo., 2005.
40. Ibrahim, J.M.B.M., *Establishing scale inhibitor retention mechanisms in pure adsorption and coupled adsorption/precipitation treatments*, 2012, Citeseer.
41. Gratz, A.J. and P.E. Hillner, *Poisoning of calcite growth viewed in the atomic force microscope (AFM)*. Journal of crystal growth, 1993. **129**(3): p. 789-793.
42. Gal, J.-Y., et al., *Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition*. Talanta, 1996. **43**(9): p. 1497-1509.
43. Davis, R., et al., *The use of modern methods in the development of calcium carbonate inhibitors for cooling water systems*, in *Mineral Scale Formation and Inhibition*. 1995, Springer. p. 33-46.
44. León, N.J.y.P., E.D., *Estudio preliminar de la permeabilidad relativa en tres fases para un proyecto de inyección alternada de agua y gas - WAG.*, 2004, Universidad Industrial de Santander.
45. Kan, A., J. Oddo, and M. Tomson, *Formation of 2 Calcium Diethylenetriaminepentakis (Methylene Phosphonic Acid) Precipitates and Their Physical-Chemical Properties*. Langmuir, 1994. **10**(5): p. 1450-1455.
46. Sangwal, K., *Effects of impurities on crystal growth processes*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 1996. **32**(1-3): p. 3-43.
47. Tomson, M.B., et al. *A molecular theory of mineral scale inhibition*. in *CORROSION 2004*. 2004. NACE International.
48. Freedman, A., *Cooling water technology in the eighties*. Corrosion83, 1983: p. 1983.

49. Guo, J. and S.J. Severtson, *Inhibition of calcium carbonate nucleation with aminophosphonates at high temperature, pH and ionic strength*. Industrial & engineering chemistry research, 2004. **43**(17): p. 5411-5417.
50. Väisänen, H., *CaCO₃ scale inhibition in paper making processes—evaluation of testing methods and inhibitor performance*. 2011.
51. Ketrane, R., et al., *Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: effect of temperature and concentration*. Desalination, 2009. **249**(3): p. 1397-1404.
52. Nassar, N.N., et al., *Development of a population balance model to describe the influence of shear and nanoparticles on the aggregation and fragmentation of asphaltene aggregates*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(33): p. 8201-8211.
53. Franco, C.A., et al., *Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles*. Energy & Fuels, 2015. **29**(3): p. 1610-1621.
54. Rojano, B.A., et al., *Polifenoles y actividad antioxidante del fruto liofilizado de palma naidi (açai colombiano)(Euterpe oleracea Mart)*. Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín, 2011. **64**(2): p. 6213-6220.

A. Anexo: Reacción de síntesis de partículas Ca-DTPMP

Otras partículas evaluadas

A continuación se presenta la reacción involucrada en la síntesis de las partículas de calcio fosfonato (Ca-DTPMP), según el procedimiento del numeral 2.2.1.



Las partículas de Ca-DTPMP están representadas por el compuesto $C_9H_{18}N_3O_{15}P_5Ca_5$

Mecanismo de acción

Según la teoría desarrollada por Burton-Caberrara-Frank, el mecanismo de crecimiento de los cristales, se da en forma de espiral, y los inhibidores son adsorbidos en los sitios activos de crecimiento bloqueando el avance del espiral [47]. Adicionalmente, se ha encontrado que cuando los inhibidores son agregados en sistemas con tendencia a la formación de escamas inorgánicas, éstos logran distorsionar la morfología de los cristales, haciéndolos menos adherentes a las superficies y con menos tendencia a aglomerarse, como es el caso de los fosfonatos, para este caso específico DTPMP [43, 48].

Para las escamas de carbonato de calcio ($CaCO_3$) se ha encontrado que la interacción con los inhibidores es compleja, por lo cual se ha ce difícil llegar a conclusiones sobre el mecanismo de acción específico. Sin embargo, puede decirse que para los inhibidores de efecto umbral y dispersantes, donde se encuentran clasificados los fosfonatos, basan su acción inhibitoria en la adsorción del inhibidor cargado negativamente sobre la superficie del cristal en desarrollo, sobre los sitios activos de crecimiento que están cargados positivamente[49, 50].

Para los fosfonatos se ha encontrado que la adsorción sobre los sitios activos de crecimiento puede ser selectiva, por lo cual se bloquean ciertos sitios activos, lo anterior explica porque al aumentar la dosis del inhibidor, no aumenta el efecto de inhibición, porque hay un número limitado de sitios específicos de crecimiento [49-51].

Otras partículas evaluadas

En la siguiente tabla se muestran otras partículas que fueron sintetizadas y evaluadas, para determinar su capacidad de inhibición. Estos resultados preliminares permitieron elegir las partículas de Ca-DTPMP (Calcio-Fosfonato) como las más efectivas, con el desarrollo experimental que se presentó en secciones anteriores.

Tabla A.1. Eficiencia de inhibición de carbonato de calcio con diferentes partículas.

Partículas	Concentración (ppm)	Eficiencia de inhibición (%)
Sílice comercial impregnada con fosfonato (DTPMP) al 30%.	200	31.5
Sílice comercial impregnada con polifosfato de sodio 10%.	100	12.5
Sílice comercial impregnada con inhibidor comercial SV4020 al 30%.	500	17.8
Partículas Zn – DTPMP (Zinc – Fosfonato – 0.1M)	100	42.7
Partículas Ca – DTPMP (Calcio – Fosfonato – 0.3M)	50	63.11